

**Untersuchungen zu neuartigen Reaktionsführungen
von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen
im Kapillarmikrokontaktor**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

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

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Andreas Jörg Ufer

aus

Wuppertal

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2014

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

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Norbert Kockmann

Dortmund 2015

Für meine Familie

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch Rat oder Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich herzlich meinem Doktorvater Prof. Dr. David W. Agar für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheit, die er mir bei der Erstellung dieser Arbeit gewährte. Nicht nur für seine fachliche Unterstützung sondern auch für alle Möglichkeiten und Wege, die er mir bereitet hat, gebührt ihm mein größter Dank.

Prof. Dr.-Ing. Norbert Kockmann danke ich aufrichtig für die Übernahme des Koreferats. Trotz der äußerst kurzen gemeinsamen Zeit an der TU Dortmund freue ich mich, dass ein so ausgewiesener Experte des Themas mit seinen Ratschlägen und seiner akribischen Begutachtung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ebenfalls gilt mein Dank Prof. Dr. techn. Peter Walzel für sein engagiertes Mitwirken in der Prüfungskommission.

Dass ich jederzeit gerne an die Promotionszeit zurückdenken werde, ist zweifellos auf das hervorragende Arbeitsklima innerhalb des Lehrstuhls von Prof. Agar zurückzuführen. Für die gute Zeit am Lehrstuhl danke ich allen aktuellen und ehemaligen Kollegen. Besonders sei mein Dank an meine ehemaligen Bürokollegen und Michael Schlüter gerichtet.

Abschließend möchte ich natürlich ein großes Dankeschön den Studenten aussprechen, die durch ihre Diplom- und Studienarbeiten sowie ihre Tätigkeit als studentische Hilfskraft maßgebend zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, neuartige Reaktionsführungen von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen in Kapillarmikrokontakten zu untersuchen. Hierzu werden die vorteilhaften Eigenschaften der Pfropfenströmung für hochviskose ionische Flüssigkeiten, für die Gegenstromführung einer aromatischen Nitrierung und insbesondere für heterogen katalysierte Stoffsysteme erschlossen.

Flüssig-flüssig Pfropfenströmungen zeichnen sich neben ihrer regelmäßigen Phasenverteilung durch das effektive Zusammenspiel von Diffusion an der Phasengrenzfläche und dem konvektiven Stofftransport der Zirkulationswirbel innerhalb der Pfropfen aus.

In systematischen Untersuchungen mit ionischen Flüssigkeiten aus [EMIM][Alkylsulfat] und [Alkyl-3methylimidazolium][NTf₂] wird gezeigt, dass diese hochviskosen Flüssigkeiten mit Cyclohexan Pfropfenströmungen ausbilden. Der Bereich stabiler Pfropfenströmungen ist abhängig von der Viskosität der ionischen Flüssigkeiten sowie dem Kapillardurchmesser. Dieser wird mithilfe der Kapillar-Zahl und Weber-Zahl beschrieben. Zudem wird die innere Zirkulationsströmung in der ionischen Flüssigkeit nachgewiesen und charakterisiert.

Die Verschaltung von mehreren Kapillarreaktorstufen, welche aus einer Pfropfenströmung mit anschließender Phasentrennung bestehen, ermöglicht eine intensiviertere Reaktionsführung. Entsprechend wird für die Nitrierung von Benzol das Konzentrationsprofil durch die Kombination von zwei Reaktorstufen im Kreuz- und Gegenstrom gezielt verändert und so Einfluss auf den Umsatz und die Nebenproduktbildung genommen.

Die Erweiterung von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen um eine feste suspendierte Phase ist ein neuartiger Ansatz zur Durchführung heterogenkatalysierter Reaktionen in Mikroreaktoren. Hierzu wird das Verhalten von in Toluol/Wasser-Pfropfenströmungen suspendierten Partikeln aus typischen Katalysatorträgermaterialien in Glas- und PTFE-Kapillaren charakterisiert. Partikel aus Aluminium- und Siliziumoxid folgen weitestgehend den Stromlinien der inneren Zirkulation. Aktivkohlepartikel hingegen lagern sich an der flüssig-flüssig Phasengrenzfläche an und bilden eine Art Feststoffkappe um den dispersen Pfropfen.

Um das Prinzip der Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen zu demonstrieren, wird die katalytische Transferhydrierung von m-Nitrotoluol mit Kaliumformiat als Modellreaktion untersucht. Der Reaktionsumsatz wird maßgeblich durch die zugängliche Katalysatormenge und den Stofftransport bestimmt. Letzterer wird durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten und den Einsatz von Glaskapillaren, in welcher die wässrige Phase die benetzende Phase ist, gesteigert. Ferner ist der Stofftransport nicht gleichmäßig über die Phasengrenzfläche verteilt, sondern findet im entscheidenden Maße am hinteren Ende des wässrigen Pfropfens statt.

Abstract

The scope of this work is to explore novel reaction pathways for liquid-liquid slug flow in capillary micro-contactors. Hence, the advantageous characteristics of slug flow are applied to highly viscous ionic liquids, a counter-current arrangement for the nitration of benzene, and a transfer hydrogenation with suspended heterogeneous catalyst.

Liquid-liquid slug flows feature highly regular segments with internal recirculation motion, which increases mass transfer across phase boundaries.

Ionic liquids selected from the groups of [EMIM][Alkyl Sulfate] and [Alkyl-3-methylimidazolium][NTf₂] virtually exhibit stable slug flow with cyclohexane in PTFE-capillaries. It depends on viscosity, phase ratio, and capillary diameter and can be described by Capillary number and Weber number. Furthermore, the character of inner circulatory flow is revealed.

For the nitration of benzene the concentration profile is influenced by a two-stage counter-current and cross flow arrangement of capillary micro-contactors, each comprising of a slug flow with consecutive continuous phase separation. By adapting the temperature in each stage both conversion and selectivity may be increased.

Suspended catalyst particles in two phase slug flow could be an alternative technique for using heterogeneous catalysts in micro-reactors. The hydrodynamic and particle behaviour in aqueous-toluene slug flow was analysed using particles of typical catalyst support materials. Suspended aluminium oxide and silicon dioxide particles follow the internal circulation streamlines almost exactly, while carbon-based particles accumulate at the liquid-liquid interface and form a contiguous cap around the rear end of the dispersed slug.

The principle of suspension catalysis in slug flow is demonstrated experimentally for the heterogeneous catalytic transfer hydrogenation of m-nitrotoluene. The conversion is determined by the accessible amount of catalyst and the mass transport. The latter can be increased at higher flow velocities and by using a glass capillary which is wetted by the aqueous phase. Furthermore, the posterior zone of the dispersed slug exhibits the most active interfacial mass transfer zone.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	VII
Abstract	IX
Inhaltsverzeichnis	XI
Bildverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XIX
Formelzeichen	XXI
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung und Zielsetzung.....	1
1.2 Aufbau der Arbeit.....	3
2 Mehrphasenströmungen in Mikrokontakoren	5
2.1 Charakterisierung von Mikroströmungen.....	6
2.2 Hydrodynamik von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen	8
3 Gegenstromführung und Phasentrennung	15
3.1 Direkte Gegenstromführung in Mikrokontakoren	16
3.2 Indirekte Gegenstromführung in μ Mixer-Settlern	19
3.3 Phasentrennung.....	19
3.4 Leistungsfähigkeit von μ Mixer-Settler Systemen	22
4 Stand der Technik der untersuchten Stoffsysteme	25
4.1 Ionische Flüssigkeiten	25
4.1.1 Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten	25
4.1.2 Ionische Flüssigkeiten in mikrostrukturierten Apparaten.....	27
4.2 Nitrierung von aromatischen Verbindungen	29
4.2.1 Reaktionsmechanismus und –netzwerk	29
4.2.2 Nitrierungen in mikrostrukturierten Apparaten	30
4.3 Heterogene Katalyse in Mikroreaktoren	33
4.3.1 Mikrostrukturierte Festbettreaktoren	35
4.3.2 Katalytisch beschichtete Mikroreaktoren	36
4.3.3 Suspensierte Katalysatoren in Mikroreaktoren	37

4.4 Katalytische Transferhydrierung	40
4.4.1 Zusammensetzung und Auswahl des Reaktionssystem.....	40
4.4.2 Reaktionsmechanismus des verwendeten Systems.....	42
4.4.3 Industrielle Relevanz	45
5 Flüssig-flüssig Pfropfenströmung mit ionischen Flüssigkeiten	47
5.1 Verwendete ionische Flüssigkeiten.....	48
5.2 Experimenteller Aufbau und Auswertung.....	48
5.2.1 Charakterisierung der Pfropfenströmung.....	51
5.2.2 Beobachtung der inneren Zirkulationsströmung	52
5.2.3 Trennung der Pfropfenströmung.....	53
5.3 Pfropfenströmungen der [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe mit Cyclohexan	55
5.4 Pfropfenströmungen der [Alkyl-3-methylimidazolium] [NTf₂]-Gruppe und [OMA][NTf₂] mit Cyclohexan	59
5.5 Pfropfenströmungen der [Alkyl-3-methylimidazolium] [NTf₂]-Gruppe und [OMA][NTf₂] mit Wasser	62
5.6 Innere Zirkulationsströmung	62
5.7 Phasentrennung.....	65
5.8 Ergebnisse und Diskussion	67
5.9 Zusammenfassung	77
6 Nitrierung im Gegenstrom.....	79
6.1 Messprinzip und Versuchsaufbau	80
6.2 Versuchsplanung	83
6.3 Ergebnisse und Diskussion	88
6.4 Zusammenfassung	90
7 Hydrodynamik von flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung	91
7.1 Experimentelle Durchführungen.....	93
7.1.1 Stoffsysteme.....	93
7.1.2 Erzeugung und Förderung der Suspension und Pfropfenströmung....	94
7.2 Untersuchung des Betriebsbereiches des Systems.....	97
7.3 Hydrodynamik von Partikeln in wässriger Phase	98
7.3.1 Partikelverhalten in dispersen Pfropfen	99
7.3.2 Partikelverhalten in kontinuierlichen Pfropfen.....	100

7.3.3 Einfluss der Partikeleigenschaften.....	100
7.4 Hydrodynamik von Partikeln in organischer Phase.....	101
7.4.1 Partikelverhalten in kontinuierlichen Pfropfen.....	101
7.4.2 Partikelverhalten in dispersen Pfropfen.....	106
7.4.3 Einfluss der Kapillare bei der Bildung der Pfropfenströmung.....	107
7.4.4 Einfluss der Partikeleigenschaften.....	108
7.5 Phasentrennung.....	108
7.6 Ergebnisse und Diskussion.....	109
7.7 Zusammenfassung.....	111
8 Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen.....	113
8.1 Experimentelle Umsetzung.....	113
8.1.1 Analytik.....	113
8.1.2 Stoffsystem und Versuchsaufbau.....	114
8.1.3 Referenzversuche im intensiv durchmischten Rührkessel.....	114
8.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.....	115
8.3 Einfluss der Kapillareigenschaften.....	116
8.4 Einfluss des Stofftransports an den Pfropfenenden.....	117
8.5 Einfluss der Katalysatormasse.....	118
8.6 Ergebnisse und Diskussion.....	119
8.7 Zusammenfassung.....	121
9 Zusammenfassung und Ausblick.....	123
Literaturverzeichnis.....	XXIII
Lebenslauf.....	XXXV
Anhang A.....	XXXVII
Anhang B.....	XXXIX
Anhang C.....	XLIII
Anhang D.....	LI
Anhang E.....	LIII

Bildverzeichnis

Abbildung 1-1: Aufbau und Strukturierung der Arbeit	3
Abbildung 2-1: Verschiedene Strömungsbilder von flüssig-flüssig Systemen in Mikrostrukturen	5
Abbildung 2-2: Schema einer Pfropfenströmung	8
Abbildung 2-3: Zirkulationsströmungen in Pfropfenströmungen	10
Abbildung 2-4: Zirkulation in einem Pfropfen	11
Abbildung 3-1: Erreichbare Anzahl an theoretischen Trennstufen - a) Gleichstrom mit maximal einer Trennstufe; b) Gegenstrom mit mehreren möglichen Stufen	15
Abbildung 3-2: Schema der Kräftebilanz an der Phasengrenzfläche einer flüssig-flüssig Strömung ...	17
Abbildung 3-3: Ausführungen von Mikrokontakten mit Gegenstromführungen	18
Abbildung 3-4: Gegenstromverschaltung von zwei Mixer-Settler Stufen	19
Abbildung 3-5: Phasentrennung in Mikrostrukturen von a) dispersen Systemen nach [Okubo et al. 2004b] b) Pfropfenströmungen nach [Kralj et al. 2007]	21
Abbildung 4-1: Typische Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten	26
Abbildung 4-2: Mögliche Anwendungsgebiete von ionischen Flüssigkeiten nach [IoLiTec 2011]	27
Abbildung 4-3: Haupt-, Neben- und Folgereaktionen der Nitrierung von Benzol	30
Abbildung 4-4: Prinzipielle Integrationsmethoden für heterogene Katalysatoren in Mikrokanälen	34
Abbildung 4-5: Vergleich zwischen flüssig-flüssig Pfropfenströmungen mit suspendierten Katalysatoren und der flüssig-flüssig Zweiphasentechnik in der homogenen Katalyse	39
Abbildung 4-6: m-Nitrotoluol und m-Toluidin	42
Abbildung 5-1: Schematischer Versuchsaufbau	48
Abbildung 5-2: Versuchsaufbau zur Beobachtung der Zirkulationsströmung ein einem örtlich stationärem Pfropfen	53
Abbildung 5-3: Verwendete Phasentrenner – oben: Y-Splitter; Mitte: Blocksplitters; unten: Dekanter .	54
Abbildung 5-4: Flow-map [EMIM][EtSO ₄] und Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm; gestrichelte Kurve grenzt Bereich mit stabiler Pfropfenströmung ab	55
Abbildung 5-5: Flow-map [EMIM][EtSO ₄] und Cyclohexan mit verschiedenen Strömungsbilder – Kapillar-Ø 1,0 mm	56
Abbildung 5-6: Flow-map [EMIM][EtSO ₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm	56
Abbildung 5-7: Flow-map [EMIM][BuSO ₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm	57
Abbildung 5-8: Flow-map [EMIM][BuSO ₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm	58
Abbildung 5-9: Flow-map [EMIM][HexSO ₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm	58
Abbildung 5-10: Flow-map [EMIM][NTf ₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm	59
Abbildung 5-11: Flow-map [EMIM][NTf ₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm	59
Abbildung 5-12: Flow-map [BMIM][NTf ₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm	60

Abbildung 5-13: Flow-map [BMIM][NTf ₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm.....	61
Abbildung 5-14: Flow-map [HMIM][NTf ₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm.....	61
Abbildung 5-15: Zirkulationsbewegung von Aluminiumoxidpartikeln suspendiert in [EMIM][EtSO ₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm. Strömungsrichtung von links nach rechts.....	63
Abbildung 5-16: Anteil des zirkulierenden Bereichs im Verhältnis zur Pfropfenlänge von [EMIM][EtSO ₄] – Kapillar-Ø 1,0 mm.....	64
Abbildung 5-17: Anteil des zirkulierenden Bereichs im Verhältnis zur Pfropfenlänge von [EMIM][BuSO ₄] – Kapillar-Ø 1,0 mm	64
Abbildung 5-18: Zirkulationsgeschwindigkeit und Zirkulationszeit abhängig von der Pfropfengeschwindigkeit in [EMIM][EtSO ₄] und [EMIM][BuSO ₄] – Kapillar-Ø 1,0 mm.....	64
Abbildung 5-19: Übersicht der Bereiche mit stabiler Pfropfenströmung. Rechts: Vergleich mit Messungen für Cyclohexan/Wasser nach [Kashid, Agar 2007]; Links: Vergrößerung des für ionische Flüssigkeiten relevanten Bereichs.....	68
Abbildung 5-20: Übersicht der Bereiche mit stabiler Pfropfenströmung der [NTf ₂]-Anionen-Gruppe ...	68
Abbildung 5-21: Kapillar-Zahlen <i>Ca</i> für [EMIM][Alkylsulfat]- bzw. [NTf ₂]-Anionen-Gruppe mit Cyclohexan gegen volumetrischen Phasenanteil der ILs in PTFE-Kapillaren mit 1,0 mm Durchmesser; gestrichelte Kurve grenzt Bereich mit stabiler Pfropfenströmung für alle ILs ab, gepunktete Gerade für alle ILs ohne [EMIM][HeSO ₄].....	69
Abbildung 5-22: Kapillar-Zahlen <i>Ca</i> für [EMIM][EtSO ₄] und [EMIM][BuSO ₄] mit Cyclohexan gegen volumetrischen Phasenanteil der ILs in PTFE-Kapillaren mit 0,5 mm Durchmesser	70
Abbildung 5-23: Kapillar-Zahlen <i>Ca</i> für die [NTf ₂]-Anionen-Gruppe mit Cyclohexan gegen volumetrischen Phasenanteil der ILs in PTFE-Kapillaren mit 0,5 mm Durchmesser.....	70
Abbildung 5-24: Gegenüberstellung der Kapillar-Zahlen <i>Ca</i> für die [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe und Cyclohexan in PTFE-Kapillaren; gestrichelte Linien grenzen Bereich mit stabiler Pfropfenströmung ab	71
Abbildung 5-25: Gegenüberstellung der Kapillar-Zahlen <i>Ca</i> für die [NTf ₂]-Anionen-Gruppe und Cyclohexan in PTFE-Kapillaren.....	72
Abbildung 5-26: Gegenüberstellung der Weber-Zahlen <i>We</i> für die [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe und Cyclohexan in PTFE-Kapillaren; gestrichelte Linien grenzen Bereich mit stabiler Pfropfenströmung ab	73
Abbildung 5-27: Gegenüberstellung der Weber-Zahlen <i>We</i> für die [NTf ₂]-Anionen-Gruppe und Cyclohexan in PTFE-Kapillaren.....	74
Abbildung 5-28: Vergleich der Bereiche mit stabiler Pfropfenströmung mit Messungen für Wasser/ Petroleum nach [Zhao et al. 2006] (gepunktete Gebiete)	74
Abbildung 6-1: Schematische Verknüpfung der organischen Phase (Org) und Nitriersäure (NS) im Gegen- und Kreuzstrom; a) Gegenstrom-fahrweise im Blockfließbild; b) Gegenstrom mit zwei µMixer-Settler-Stufen. b,) Aufbau des Kapillarreaktors mit Mischer und Phasen-trenner; c) und d) Kreuzstromfahrweise im µMixer-Settler und im Blockfließbild.	82
Abbildung 6-2: Symmetriebetrachtung von organischem und benachbarten, wässrigen Pfropfen, sowie Umsetzung im Modell als ideale Rührkessel.....	84

Abbildung 6-3: Vergleich der gemessenen und simulierten Produktkonzentrationen von Benzol und Nitrobenzol im Produkt	84
Abbildung 6-4: Simulierter Konzentrationsverlauf von Benzol, Nitrobenzol, Nitrophenol und Dinitrobenzol in der organischen Phase im Gleichstrom.....	86
Abbildung 6-5: Simulierter Konzentrationsverlauf von Dinitrobenzol in der organischen Phase in verschiedenen zweistufigen Kreuzstromvarianten	86
Abbildung 6-6: Simulierter Konzentrationsverlauf von Benzol, Nitrobenzol, Nitrophenol und Dinitrobenzol in der organischen Phase im Kreuzstrom mit 60 % der Nitriersäure in der ersten Stufe.....	87
Abbildung 6-7: Simulierter Konzentrationsverlauf von Benzol, Nitrobenzol, Nitrophenol und Dinitrobenzol in der organischen Phase im Gegenstrom mit 25 % der Verweilzeit in der ersten Stufe.....	87
Abbildung 6-8: Zusammensetzung der organischen Phase am Ende der zweiten Stufe für Gleich- und Gegenstrom. Bei den beiden Gegenstromvarianten entfallen 25 % bzw. 40 % der gesamten Verweilzeit von 1350 s auf die erste Stufe, in welcher die Nitriersäure aus der zweiten Stufe mit frischem Benzol reagiert.	88
Abbildung 6-9: Zusammensetzung der organischen Phase am Ende der zweiten Stufe für Gleich- und Gegenstrom. Bei den beiden Gegenstromvarianten entfallen 25 % bzw. 40 % der gesamten Verweilzeit von 1350 s auf die erste Stufe, in welcher die Nitriersäure aus der zweiten Stufe mit frischem Benzol reagiert.	89
Abbildung 7-1: Schema der erwarteten Partikelverteilung	92
Abbildung 7-2: Pneumatisches Fördersystem zum Eintrag der Suspension - I) Schema des Vorlagegefäß mit PTFE-Aufsatz; II) Schema des T-Mischers; III) Prinzipieller Versuchsaufbau	96
Abbildung 7-3: Schema des spritzenpumpenbasierenden Fördersystem zum Eintrag der Suspension	96
Abbildung 7-4: Verteilung von Al ₂ O ₃ -Partikeln im wässrigen, dispersen Pfropfen mit zunehmender Beladung.....	99
Abbildung 7-5: Verteilung von Aktivkohle-Partikeln im organischen, kontinuierlichen Pfropfen mit zunehmender Beladung.....	101
Abbildung 7-6: Rotationsbewegung der Feststoffkappe	102
Abbildung 7-7: Schematische instationäre Verteilungen von Aktivkohle-Partikeln im organischen, kontinuierlichen Pfropfen	102
Abbildung 7-8: Bildung der Feststoffkappe in der kontinuierlichen Phase im Mischer	103
Abbildung 7-9: Aufbau der Feststoffkappe entlang der Strömungsrichtung	104
Abbildung 7-10: Anhaftung eines Partikel an Kapillarwand und anschließende Integration in Feststoffkappe	105
Abbildung 7-11: Einbindung eines dispersen Partikels in eine flüssig-fest-flüssig Phasengrenzfläche bei mittlerer Affinität des Feststoffes.....	106
Abbildung 7-12: Übersicht der Partikelverteilungen in flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmungen.....	110
Abbildung 8-1: Umsatz von m-Nitrotoluol im ideal durchmischten Rührkessel und Umsatz von p-Nitrotoluol aus [Wiener et al. 1991].....	115

Abbildung 8-2: Umsatz von m-Nitrotoluol abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit in 1,6 mm Kapillare mit konst. Verweilzeiten	116
Abbildung 8-3: Vergleich verschiedener Kapillartypen bei der Transferhydrierung von m-Nitrotoluol bei einer Verweilzeit von 10,5 min.....	117
Abbildung 8-4: Umsatz von m-Nitrotoluol abhängig von der Stofftransportfläche in 1,6 mm Kapillare mit konst. Verweilzeiten von 15 min	118

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Typische dimensionslose Kennzahlen der Mikroverfahrenstechnik	6
Tabelle 4-1: Aromatische Nitroverbindungen als Wasserstoffakzeptor bei katalytischen Transferhydrierungen	43
Tabelle 4-2: Wasserstoffdonormoleküle der katalytischen Transferhydrierung von Nitro-Verbindungen	44
Tabelle 5-1: Verwendete ionische Flüssigkeiten mit [EMIM]-Kation und Alkylsulfatanionen	49
Tabelle 5-2: Verwendete ionische Flüssigkeiten mit [NTf ₂]-Anionen	50
Tabelle 5-3: Klassifizierung der Pfropfenströmung mit ionischen Flüssigkeiten	51
Tabelle 5-4: Phasentrennung von ionischen Flüssigkeiten und Toluol	66
Tabelle 6-1: Eigenschaften der verwendeten Pfropfenströmung	80
Tabelle 6-2: Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Nitrierung von Aromaten	83
Tabelle 6-3: Simulationsergebnisse für Umsatz, entstandene Dinitrobenzole (DNB) und Nitrophenole (NP) im Gleichstrom, Kreuzstrom mit 60% der Nitriersäuremenge (NS) bzw. Gegenstrom mit 25% der gesamten VWZ in der ersten Stufe	88
Tabelle 6-4: Zusammensetzung der organischen Phase am Ende der zweiten Stufe	90
Tabelle 7-1: Arbeitsbereich der verschiedenen Stoffsysteme und Fördersysteme – notwendiger minimaler Volumenstrom bei gegebener Partikelbeladung	98
Tabelle 7-2: Verhalten von flüssig-flüssig-fest Systemen nach Nelson 1988 – in Klammern: englische Original Beschreibung; fett hervorgehoben: beobachtetes Verhalten	106
Tabelle 7-3: Trennergebnis der flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung mit Flüssigphasenverhältnis von $\lambda_{\text{aq:org}} = 1 : 1$ und Volumenstrom von 1,33 ml/min	109
Tabelle 8-1: Umsatz von m-Nitrotoluol abhängig von der Katalysatorbeladung	119

Formelzeichen

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
C	Konzentration	mol/l
D	Diffusionskonstante	m ² /s
d oder \varnothing	Durchmesser	m
d_H	Hydrodynamischer Durchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
ε	Zwischenkornvolumen	ml/ml
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	l ² /(mol ² ·s)
$k_L a$	spezifischer Stofftransportkoeffizient	mol/m ² s
L	charakteristische Länge	m
l	Weglänge	m
λ	Phasenverhältnis	ml/ml
η	dynamische Viskosität	kg/(s·m)
Δp	Druckverlust	Pa
$\Delta p_{Laplace}$	Laplace-Druck	Pa
r	Pfropfen-, Kapillarradius oder Oberflächenkrümmung	m
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung	N/m
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
τ	dimensionslose Zirkulationszeit	----
θ	Kontaktwinkel	°
U	Zirkulationsgeschwindigkeit	m/s
u	charakteristische Strömungsgeschwindigkeit	m/s
\dot{V}	Volumenstrom	ml/min
x	volumetrischer Phasenanteil	ml/ml
x_{Par}	Feststoffkonzentration	g/l
x_P	Partikeldurchmesser	m

Indizes

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
IL	Ionische Flüssigkeit	----
CH	Cyclohexan	----
org	Organische Phase	----
aq	Wässrige Phase	----
max	maximal	----
min	minimal	----

Abkürzungen

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
CTH	katalytische Transferhydrierung	----
DNB	Dinitrobenzol	----
DNP	Dinitrophenol	----
FEP	Fluorinated ethylene propylene	----
IL	Ionische Flüssigkeit	----
µMixer-Settler	Mikro-Mischer-Abscheider oder Kapillarmikrokontaktorstufe	----
NP	Nitrophenole	----
NS	Nitriersäure	----
PTFE	Polytetrafluoroethylen	----
TNP	Trinitrophenol	----
VWZ	Verweilzeit	----
[EMIM] etc.	Abkürzung für ionische Flüssigkeiten siehe Kapitel 5.1	----

1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist es, neuartige Reaktionsführungen von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen in Kapillarmikrokontakoren zu untersuchen. Daher soll die Übertragbarkeit der vorteilhaften Eigenschaften der Pfropfenströmung auf drei Themenkomplexe - nämlich auf hochviskose ionische Flüssigkeiten, auf die Gegenstromführung einer aromatischen Nitrierung und insbesondere auf heterogen katalysierte Stoffsysteme - gezeigt werden.

Entsprechend diesen drei Themenfeldern ist der Aufbau dieser Arbeit strukturiert.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Die prozessintensivierenden Eigenschaften von mikrostrukturierten Apparaten sind schon seit längerem Gegenstand der Forschung. So haben mikrostrukturierte Apparate für einige Applikationen auch bereits eine hohe technische Reife erzielt. Um das für den Stofftransport in mehrphasigen Stoffsystemen wichtige Oberflächen/Volumen-Verhältnis zu vergrößern, werden vor allem sehr kleine Kanalabmessungen verwendet. Dem Leitsatz „So klein wie nötig, so groß wie möglich“ folgend, werden dagegen in dieser Arbeit Kapillaren mit Innendurchmessern von 0,5 – 1,6 mm verwendet. In Kombination mit flüssig-flüssig Pfropfenströmungen konnten diese *Kapillarmikrokontakoren* bereits erfolgreich für verschiedene zweiphasige Extraktionen und Reaktionen eingesetzt werden. Hierbei kommen besonders die vorteilhaften Eigenschaften der Pfropfenströmung zum Tragen.

Flüssig-flüssig Pfropfenströmung zeichnen sich neben ihrer charakteristischen regelmäßigen Phasenverteilung besonders durch das effektive Zusammenspiel von Diffusion an der Phasengrenzfläche mit dem konvektiven Stofftransport der Zirkulationswirbel innerhalb der Pfropfen aus. Die innere Zirkulationsströmung in den Pfropfen, welche durch Scherkräfte zwischen den beiden Flüssigkeiten bzw. mit der Kapillarwand erzeugt wird, stellt das herausragende Merkmal dieser Strömung dar. Durch diese zur axialen Fließbewegung sekundäre Strömung wird eine gute Durchmischung der einzelnen Pfropfen erzielt. Hierdurch wird ein verbesserter Stofftransport zwischen den beiden Phasen auch in größeren Kapillardurchmessern mit geringerem Oberflächen/Volumen-Verhältnis und bei geringem Energieeintrag erreicht. Zudem sind die einzelnen Pfropfen im Gegensatz zu feindispersen Tropfen groß genug für eine effiziente Phasentrennung, welche auf den unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der beiden Phasen beruht. Somit stellen flüssig-flüssig Pfropfenströmungen in Kapillarmikrokontakoren ein praktikables und leistungsfähiges System zur Handhabung von mehrphasigen Stoffsystemen dar.

Bisherige Anwendungen von Pfropfenströmungen beschränken sich hauptsächlich auf konventionelle wässrig-organische Stoffsysteme, die im Gleichstrom in Kontakt gebracht werden. Daher sollen in dieser Arbeit neuartige Einsatzmöglichkeiten von Kapillarmikrokontakoren aufgezeigt werden.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch sehr spezifische Lösungseigenschaften aus. Im Gegensatz zu klassischen Lösungsmitteln wirkt sich jedoch insbesondere deren hohe Viskosität sowie eine geringe Verfügbarkeit und oft hohe Kosten nachteilig aus. Ein wirtschaftlicher Einsatz von ionischen Flüssigkeiten könnte durch die großen spezifischen Phasengrenzflächen für den Stoffaustausch und den geringen Hold-up in Mikroreaktoren ermöglicht werden. Daher soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob flüssig-flüssig Pfropfenströmung auch mit diesen hochviskosen Flüssigkeiten dargestellt werden können. Für eine erfolgreiche Umsetzung ist zudem entscheidend, dass die innere Zirkulationsströmung beibehalten wird.

Die Führung von zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten im Gegenstrom ist für verschiedene Prozesse aufgrund der effizienteren Nutzung der Konzentrationsgradienten und damit höheren Stoffaustausch- und Reaktionsraten vorteilhaft. Die Umsetzung eines Gegenstroms in der Mikroverfahrenstechnik und damit die Erschließung einer weiteren Möglichkeit zur Prozessintensivierung gestalten sich jedoch schwierig. Die Verschaltung von mehreren Kapillarmikrokontaktorstufen, welche aus einer Pfropfenströmung mit anschließender Phasentrennung bestehen, ermöglicht eine indirekte Reaktionsführung im Gegenstrom. Daher soll in der vorliegenden Arbeit das Potenzial einer derartig geänderten Konzentrationsführung anhand der stofftransportlimitierten, stark exothermen flüssig-flüssig Nitrierung von Benzol aufgezeigt werden.

Die Integration von Feststoffen in mikrostrukturierte Reaktoren stellt entweder hinsichtlich der Fixierung dieser oder der Verstopfungsgefahr durch diese eine besondere Herausforderung dar. Daher beschränkt sich die Anwendung von heterogen katalysierten Reaktionen in Mikroreaktoren bisher auf immobilisierte Feststoffkatalysatoren. Flüssig-flüssig Pfropfenströmungen, in denen eine der beiden Phasen einen suspendierten Katalysator mitführt, sind ein neuer Ansatz zur Durchführung von heterogenkatalysierten Reaktionen. Hierbei verbleiben die Partikel aufgrund ihrer Benetzungseigenschaften in einer der beiden Flüssigphasen und werden durch die innere Zirkulationsströmung in Suspension gehalten. Demzufolge lässt die Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen eine sichere Handhabung von partikelbehafteten Strömungen bei hervorragender Katalysatorzugänglichkeit erwarten. Um dieses neuartige Prinzip bewerten und eventuell erschließen zu können, soll in dieser Arbeit die Darstellbarkeit einer stabilen flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung aufgezeigt werden. Zudem sollen die Partikelbewegung sowie deren Einfluss auf die Fluidynamik und den Stofftransport in einer Modellreaktion gezeigt werden.

1.2 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit behandelt drei verschiedene Themenkomplexe (I, II, III), in denen auf neuartige Weise flüssig-flüssig Pfropfenströmungen eingesetzt werden. Hierbei ist der Themenkomplex der flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmungen (III) selbst noch mal in ‚ohne Reaktion‘ (III a) und ‚mit Reaktion‘ (III b) unterteilt.

Nach den allgemeinen Grundlagen zu flüssig-flüssig Pfropfenströmungen und der Gegenführung in mikro-strukturierten Apparaten in Kapitel 2 bzw. Kapitel 3 folgt der Stand der Technik in Kapitel 4. Der Stand der Technik ist entsprechend den Themenkomplexen gegliedert und zugeordnet (vgl. Abbildung 1-1). Anschließend werden die eigenen Arbeiten und Ergebnisse zu jeder Thematik in einem eigenen Kapitel behandelt; Thema I – Kapitel 5, Thema II – Kapitel 6, Thema III a – Kapitel 7 und Thema III b – Kapitel 8. Die Arbeit wird abschließend in Kapitel 9 zusammengefasst.

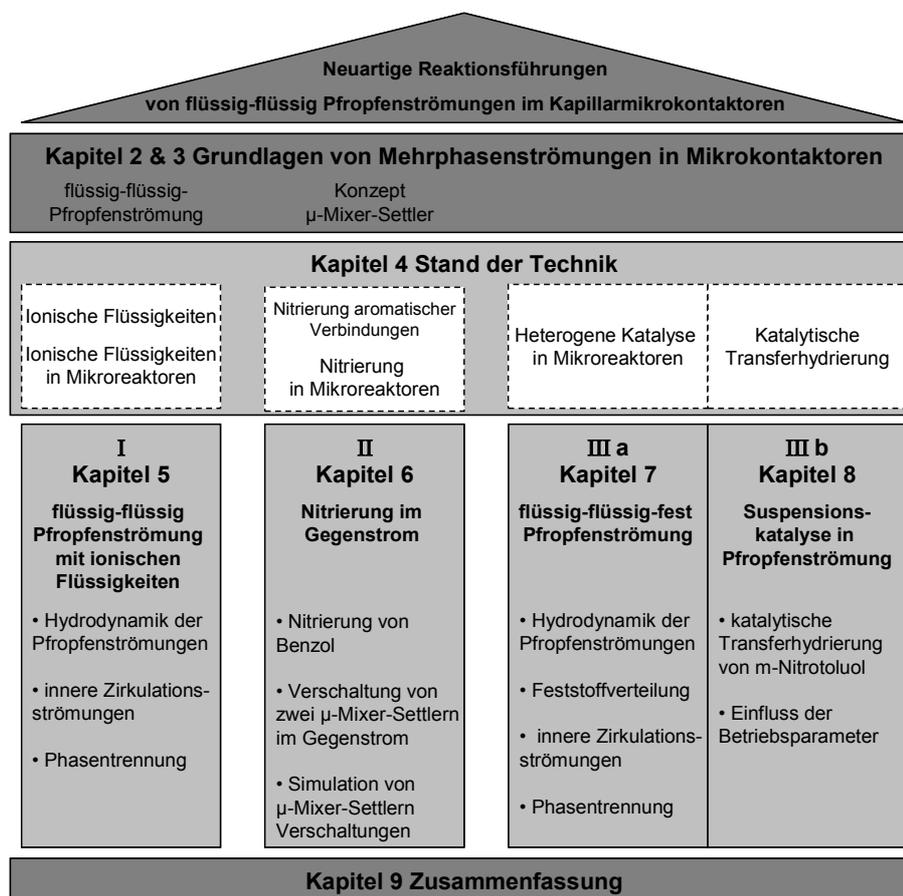


Abbildung 1-1: Aufbau und Strukturierung der Arbeit

2 Mehrphasenströmungen in Mikrokontakoren

Die Beschreibung von Mehrphasenströmungen ist typischerweise sehr komplex, da auch bei einfachen Rohrgeometrien, wie sie in Mikrokontakoren vorliegen, das Strömungsbild nicht hinlänglich durch die Laminarität oder Turbulenz der Strömung gekennzeichnet ist [Tilton 2007]. Zweiphasige Strömungen aus zwei nichtmischbaren Fluiden oder einem Fluid und einem Feststoff sind die einfachsten Vertreter von Mehrphasenströmungen, wobei mobile Feststoffe in Mikrostrukturen bisher kaum relevant sind. Von den Mehrphasensystemen mit zwei Fluiden haben die gas-flüssig Strömungen für die chemische Industrie die größte Häufigkeit und Bedeutung z.B. in Hydrierungen. Jedoch liegt der Fokus dieser Arbeit auf flüssig-flüssig Systemen.

Neben den Oberflächenkräften an den Phasengrenzflächen der beiden Fluiden sowie des jeweiligen Fluides mit der Kanalwand wird die Struktur der Mehrphasenströmung in Mikrokanälen von der Schwerkraft, den Trägheitskräften und den Zähigkeitskräften beeinflusst. Aufgrund des Zusammenspiels dieser Kräfte und der daraus resultierten Instabilitäten weisen die Strömungen ein dynamisches Verhalten und zahlreiche mögliche Strömungsformen bzw. Phasenverteilungen auf [Günther, Jensen 2006].

In flüssig-flüssig Strömungen führen die dominanten Oberflächenkräfte in Kombination mit der laminaren Beschaffenheit von Strömungen in Mikrostrukturen zur Ausbildung sehr gleichmäßiger flüssig-flüssig Phasengrenzflächen, wie sie in Abbildung 2-1 gezeigt werde. So kann eine der beiden fluiden Phasen vollständig in der zweiten Phase in Form von Tropfen, Blasen oder Pfropfen dispergiert sein. Bei sehr fein verteilten Tröpfchen bildet sich eine Emulsion aus. Eine *Pfropfenströmung* in Mikrostrukturen liegt vor, wenn die Tropfen oder Blasen der dispersen Phase größer als der Kapillardurchmesser und sie somit axial ausgedehnt sind. Daneben können die beiden Phasen nebeneinander als Schichten- oder Ringströmung den Mikrokanal durchströmen [Dreyfus et al. 2003].

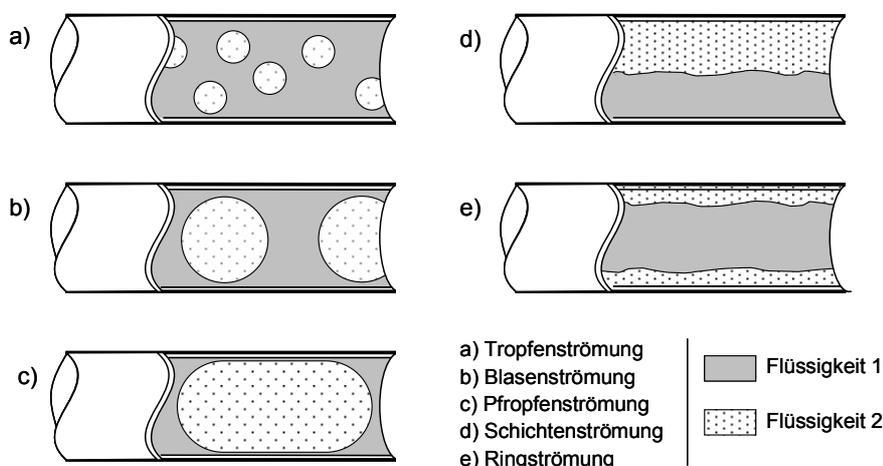


Abbildung 2-1: Verschiedene Strömungsbilder von flüssig-flüssig Systemen in Mikrostrukturen

Strömungsbilder mit fein dispergierten Tropfen sind aufgrund ihrer sehr großen Phasengrenzfläche für schnelle Mischprozesse von Bedeutung. Hingegen sind Pfropfen- und Schichtenströmung unter anderem wegen ihrer starken Regelmäßigkeit für Untersuchung von flüssig-flüssig Systemen relevant. In dieser Arbeit soll vor allem auf die Besonderheiten von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen in Kapillarmikrokontakoren eingegangen werden.

2.1 Charakterisierung von Mikroströmungen

Um den Einfluss der verschiedenen Kräfte auf das Strömungsbild in Abhängigkeit der Geometrie, der Stoffeigenschaften und der Betriebsparameter zu beschreiben, werden in der Mikroverfahrenstechnik typischerweise die dimensionslosen Kennzahlen *Reynolds-Zahl* Re , *Kapillar-Zahl* Ca und *Weber-Zahl* We zu Hilfe genommen (siehe Tabelle 2-1). Zudem wird die *Péclet-Zahl* Pe verwendet, um die Durchmischung und Verweilzeitverteilung der Mikroströmung zu beschreiben.

Tabelle 2-1: Typische dimensionslose Kennzahlen der Mikroverfahrenstechnik

dimensionslose Kennzahlen		
Reynolds-Zahl	$\frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{Zähigkeitskräfte}}$	$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_H}{\eta}$
Weber-Zahl	$\frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{flüssig – flüssig Oberflächenspannung}}$	$We = \frac{\rho \cdot u^2 \cdot L}{\sigma}$
Kapillar-Zahl	$\frac{\text{Zähigkeitskräfte}}{\text{flüssig - flüssig Oberflächenspannung}}$	$Ca = \frac{\eta \cdot u}{\sigma}$
Péclet-Zahl	$\frac{\text{konvektiver Stofftransport}}{\text{diffusiver Stofftransport}}$	$Pe = \frac{u \cdot L}{D}$
<p>u = charakteristische Strömungsgeschwindigkeit [m/s] ρ = Dichte [kg/m³] σ = Oberflächenspannung [N/m] d_H = hydrodynamischer Durchmesser [m] η = charack. dynamische Viskosität [kg/(s · m)] L = char. Länge [m] D = Diffusionskoeffizient [m²/s]</p>		

Die Reynolds-Zahl repräsentiert das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften und ist aufgrund der geringen hydraulischen Durchmesser – und oft auch geringen Strömungsgeschwindigkeiten – in Mikrostrukturen klein (typisch $Re < 100$). Somit dominieren hier die viskosen Kräfte und es kann grundsätzlich von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Hierdurch sind auch die regelmäßigen Pfropfen- und Schichtenströmung mit ihren definierten Phasengrenzflächen begründet. Pfropfenströmungen sind auf Instabilitäten der laminaren Strömungen in Mikrostrukturen zurückzuführen, welche

überwiegend analog zu klassischen Beobachtungen zur Stabilität von viskosen Strömungen sind. Diese Instabilitäten ergeben sich aus den unterschiedlich starken Einflüssen der verschiedenen Kräfte, wie sie die Kapillar-Zahl und die Weber-Zahl beschreiben. Eine detaillierte Übersicht dieser Phänomene von Mehrphasenströmungen in Mikrostrukturen haben Günther, Jensen und Kreutzer erstellt [Günther, Jensen 2006; Günther, Kreutzer 2009].

Die Ausbildung des Pfropfen- und des Schichtenströmungsregimes kann mithilfe der Kapillar-Zahl quantifiziert werden, welche das Verhältnis der Viskositätskräfte und der Phasengrenzflächenspannung beschreibt. Ebenso ist die Weber-Zahl, die die Trägheitskraft relativ zur stabilisierenden Oberflächenkraft wiedergibt, von Bedeutung. In Mehrphasenströmungen kann die Weber-Zahl für jede Phase berechnet werden. Die Abhängigkeit des Tropfenabrisses bei der Bildung der Pfropfenströmung anhand dieser Kennzahlen ist Gegenstand mehrerer Untersuchungen [Dessimoz et al. 2008]. Bei sehr kleinen Weber-Zahlen ($We < 10^{-6} - 10^{-3}$) ist typischerweise die Pfropfenströmung vorzufinden. Mit zunehmender Weber-Zahl der beiden Flüssigkeiten findet der Übergang zu monodispersen Tropfen ($10^{-2} < We < 1$) und letztendlich zur Schichtenströmung ($10^{-1} < We < 10$) statt [Zhao et al. 2006]. Die Ausbildung der Pfropfenströmung ist ebenfalls bei kleinen Kapillar-Zahlen ($Ca < 10^{-1}$) zu beobachten, während sich die parallele Durchströmung des Mikrokanals bei steigenden Werten ergibt [Cubaud, Mason 2008; Tice et al. 2004]. Der Zerfall der Pfropfenströmung bei steigender Kapillar-Zahl entspricht den Ergebnissen aus Untersuchungen mit Kapillaren im Millimeterbereich [Olbricht, Kung 1992]. Das gleichartige Verhalten der beiden Kennzahlen bei den unterschiedlichen Strömungsregimen ist auf den starken Einfluss der Phasengrenzflächenspannung zurückzuführen. Dominiert die Oberflächenkraft gegenüber den Trägheits- bzw. Zähigkeitskräften kommt es zur Ausbildung der Pfropfenströmung. Entsprechend bewirken eine Reduktion der Phasengrenzflächenspannung bzw. eine Erhöhung der Viskosität die Entstehung einer Schichtenströmung [Joanicot, Ajdari 2005].

Die Péclet-Zahl gibt das Verhältnis des konvektiven zum diffusiven Stofftransport über eine charakteristische Länge wieder. Für Strömungen in Mikrokanälen kann die Péclet-Zahl oder Modifikationen dieser zur Beschreibung der Durchmischung bzw. der Verweilzeitverteilung verwendet werden. So liegen in einphasigen Mikroströmungen typischerweise laminare Strömung mit einem parabelförmigen Geschwindigkeitsprofil vor. Ist der diffusive Stofftransport gering und der konvektive Term der Péclet-Zahl durch die Strömung dominant, wie es in makroskopischen Kanälen typisch ist, wird die Verweilzeitverteilung durch das Geschwindigkeitsprofil festgelegt. Da jedoch die Diffusionslängen in Mikrokanälen über den Kanalquerschnitt mehreren Größenordnungen kürzer sind, ist die radiale Diffusion nicht mehr vernachlässigbar, sondern wird bestimmend. Die Konzentrationsgradienten über den Querschnitt verringern sich hierdurch und führen zu einer besseren Durchmischung und einer Verengung der Verweilzeitverteilung. Entsprechend nimmt die Péclet-Zahl, je mehr das Verweilzeitverhalten einem idealen Strömungsrohr entspricht bzw. je besser die radiale Durchmischung ist, kleinere Werte an.

Zudem kann die Péclet-Zahl zur Charakterisierung der Pfropfenströmung verwendet werden, um das Verhältnis der inneren Zirkulationsbewegung entlang des Pfropfens zum diffusiven Stofftransport über die Kanalbreite zu beschreiben. Hierbei ergibt sich die Durchmischung innerhalb der Pfropfen durch diese beiden Terme. Entsprechend wird statt der Strömungsgeschwindigkeit die Zirkulationsgeschwindigkeit der inneren Wirbel bzw. die dimensionslose Zirkulationszeit für den konvektiven Term verwendet (vgl. Abschnitt 2.2 und Abbildung 2-4). Für die radiale Diffusion wird analog der einphasigen Strömung der halbe Kanaldurchmesser als charakteristische Länge verwendet [Mae 2007]. Gegenüber der einphasigen Strömung soll die Durchmischung durch die innere Zirkulation in den Pfropfen erhöht werden. Entsprechend soll der konvektive Term dominieren und große Péclet-Zahlen erzielt werden.

2.2 Hydrodynamik von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen

Flüssig-flüssig Pfropfenströmungen zeichnen sich neben ihrer charakteristischen regelmäßigen Phasenverteilung durch zirkulierende Strömungen innerhalb der beiden Flüssigphasen aus, welche in diesem Abschnitt genauer beschrieben werden. Diese zur absoluten axialen Bewegung sekundären Strömungen führen zudem zu einem verbesserten Stofftransport, wodurch sich die vorteilhaften Eigenschaften der Pfropfenströmung ergeben.

Als *Pfropfenströmungen* wird hier ein Strömungsbild verstanden, bei dem abwechselnd Abschnitte aus disperser Phase und kontinuierlicher Phase die Mikrostruktur durchströmen. Die einzelnen Segmente der diskontinuierlichen Flüssigphase haben hierbei eine solche räumliche Ausdehnung, dass sie den radialen Querschnitt fast vollständig einnehmen und axial auf eine Länge größer dem Durchmesser ausgedehnt sind (siehe Abbildung 2-2). Zur zweiten fluiden Phasen weisen sie eine konvexe Phasengrenzfläche auf. Den einzelnen dispersen „Pfropfen“ folgt ein Abschnitt, in dem nur die kontinuierliche Phase vorliegt. Diese Segmente der äußeren Phase können ebenfalls als Pfropfen bezeichnet werden.

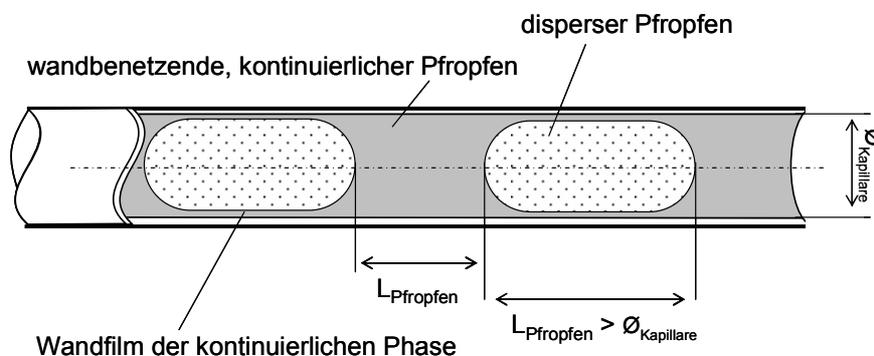


Abbildung 2-2: Schema einer Pfropfenströmung

In einer idealisierten Pfropfenströmung benetzen beide Fluid die Kapillarwand, sodass kein Pfropfen dispers vorliegt. Die beiden Abschnitte aus jeweils einer Phase wechseln sich ab und

weisen eine zur Rohrwand orthogonale Phasengrenzfläche auf. In der englischsprachigen Literatur wird dieses Strömungsregime als *slug flow*, *plug flow* oder *segmented flow* bezeichnet. Die häufiger anzutreffende Pfropfenströmung aus diskontinuierlichen Gasblasen in Flüssigkeiten wird als *Taylor-Strömung* oder *bubble train flow* beschrieben. Mit der in der Strömungslehre namensgleichen einphasigen Pfropfenströmung oder Kolbenströmung, die eine sehr enge Verweilzeitverteilung beschreibt, hat die hier beschriebene Pfropfenströmung außer diesem Merkmal wenig gemein.

Die Benetzungseigenschaften der beiden nichtmischbaren Fluide bestimmt die Ausprägung der Pfropfenströmung hinsichtlich kontinuierlicher und diskontinuierlicher Phase. Die Flüssigphase, deren Kontaktwinkel mit dem Wandmaterial größer ist als der Kontaktwinkel zwischen den beiden Flüssigkeiten, bildet disperse Pfropfen aus, während die andere die kontinuierliche Phase darstellt. Letztere wandbenetzende Phase formt dann abhängig von der Kapillar-Zahl einen dünnen Wandfilm aus [Ghaini 2011].

Die Ausbildung einer zirkulierenden Strömungen innerhalb eines Pfropfens wurde erstmalig von Taylor 1961 [Taylor 1961] für gas-flüssig Systeme beschrieben, weshalb diese entsprechend auch als *Taylor-Wirbel* und Taylor-Strömung bezeichnet werden. Hierbei bildet sich im flüssigen Pfropfen ein achsensymmetrisches Wirbelpaar aus, das sich weitestgehend über die gesamte Pfropfenlänge erstreckt (siehe Abbildung 2-3). In Analogie dazu wurde für flüssig-flüssig Pfropfenströmung in Mikrostrukturen angenommen, dass sich ebenso ausgebildete Wirbelpaare in beiden Flüssigphasen einstellen [Burns, Ramshaw 2001; Burns, Ramshaw 2002]. Detaillierte Untersuchungen der Zirkulation zeigen jedoch ein komplexeres Muster [King et al. 2007]. Die Zirkulationsbewegung ist in geraden Strukturen zwar symmetrisch hinsichtlich der Mikrokanalmitte jedoch nicht gänzlich über die gesamte Pfropfenlänge ausgedehnt bzw. besteht nicht nur aus einem Wirbelpaar.

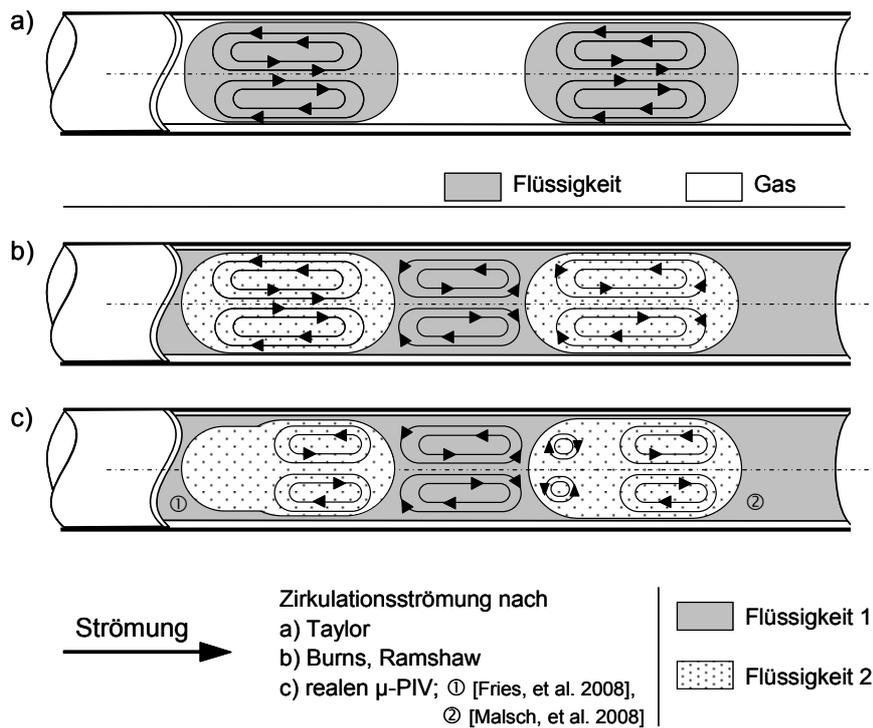
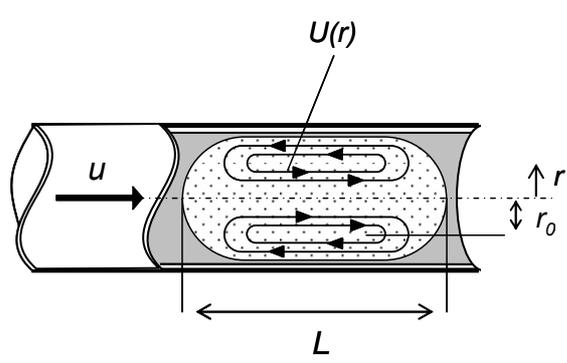


Abbildung 2-3: Zirkulationsströmungen in Pfropfenströmungen

Durch Visualisierungsmethoden, wie z.B. μ -Particle Image Velocimetry (μ -PIV) oder Laser Induced Fluoreszenz (LIV), wurde eine starke Abhängigkeit der Form und Ausprägung der inneren Zirkulationsströmung von den Stoffeigenschaften, der Pfropfenlänge, der Strömungsgeschwindigkeit und dem Wandmaterial ausgemacht. Arbeiten von anderen Gruppen als auch μ -PIV Messungen in vorangegangenen Arbeiten zeigen, dass neben einem einfachen Wirbelpaar auch mehrere Zirkulationsströmungen im Inneren des Pfropfens vorliegen können [Fries et al. 2008; Ghaini 2011; Malsch et al. 2008; Ufer et al. 2011]. Da sowohl die Scherkräfte des Fluides mit der Wand als auch die an der flüssig-flüssig Oberfläche Zirkulationsströmungen induzieren, ergeben sich abhängig vom jeweiligen Beitrag der Scherkräfte verschiedene Muster. Überwiegt der Einfluss der Wände bilden sich die typischen Taylor-Wirbelpaare aus, deren räumliche Ausdehnung und Intensität mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit bzw. Scherung steigt. In längeren Pfropfen sind diese Wirbelpaare im vorderen Bereich der Pfropfen lokalisiert, da der Einfluss der Wandreibung durch eine Verjüngung des Pfropfenendes und damit Vergrößerung des umgebenden Wandfilms gemildert wird. Diese geschoss-ähnliche Form der Pfropfen ist bereits aus Untersuchungen bei höheren Geschwindigkeiten in größeren Kapillaren bekannt [Olbricht, Kung 1992]. In Systemen, in denen die Scherkräfte zwischen den beiden Flüssigkeiten dominieren, bilden sich kleinere Wirbel in der Nähe der Phasengrenzfläche aus [Malsch et al. 2008]. Im Übergangsbereich finden sich daher zusätzlich zu den ausgeprägten Taylor-Wirbeln kleinere, gegenläufige sekundäre Wirbelpaare nahe der halbrunden Pfropfenenden der dispersen Flüssigkeit. In der wandbenetzenden Phase liegen dem entsprechend immer die markanten Taylor-Wirbel vor.

In numerischen Arbeiten konnte dieses komplexe Verhalten der Wirbelstruktur in rechteckigen [Ghaini 2011; Raimondi et al. 2008; Sarrazin et al. 2008] bzw. runden [Dittmar, Ehrhard 2013] Mikrokanälen abgebildet werden

Die Zirkulation im Pfropfen kann mit Hilfe der von Shearer geprägten dimensionslosen *Zirkulationszeit* τ charakterisiert werden [Thulasidas et al. 1997]. Dabei gibt die Zirkulationszeit an, wie oft ein Pfropfen die eigene Länge zurücklegt, bis ein Teilchen in der gleichen Zeit sich von einem Ende des Pfropfens zum anderen bewegt hat [Kashid et al. 2005]. Mit der Gleichung (2-1) kann bei vollständiger Zirkulation über die gesamte Pfropfenlänge und Kenntnis des Geschwindigkeitsprofils die Zirkulationszeit für eine Pfropfenströmung mit Wandfilm berechnet werden (vgl. Abbildung 2-4).



$$\tau = \frac{L \cdot (r^2 - r_0^2)}{2 \cdot \frac{L}{u} \int_{r_0}^r U(r) \cdot r dr} \quad (2-1)$$

u = Strömungsgeschwindigkeit des Pfropfens [m/s]
 $U(r)$ = Zirkulationsgeschwindigkeit im Pfropfen [m/s]
 r = Radius [m]
 r_0 = Abstand Längsachse des Pfropfens zum Zirkulationszentrum [m]
 L = Pfropfenlänge [m]

Abbildung 2-4: Zirkulation in einem Pfropfen

Die beschriebene innere Zirkulationsströmung in den Pfropfen stellt das herausragende Merkmal gegenüber der Schichtenströmung dar. Diese zur absoluten axialen Bewegung sekundäre Strömung führt zu einem verbesserten Stofftransport zwischen den beiden Phasen aufgrund der hierbei erzielten guten Durchmischung der einzelnen Pfropfen. Innerhalb der Flüssigkeitssegmente bilden sich bedingt durch den diffusiven Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Konzentrationsgradienten aus. In Abwesenheit der inneren Zirkulation und unter Vernachlässigung der Phasengrenzfläche mit einem möglichen Wandfilm würden sich maximale Diffusionslängen entsprechend der halben Pfropfenlänge ergeben. Aufgrund der konvektiven Zirkulationsströmung und der daraus resultierenden axialen Durchmischung findet im Vergleich zum rein diffusiven Stofftransport ein Konzentrationsausgleich in den einzelnen Pfropfen statt, wodurch der Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche vergrößert wird.

Da diese sekundäre Strömung in den Pfropfen hauptsächlich auf den Scherkräften mit der Wand beruht, wird mit zunehmender Phasengrenzfläche mit der Wand – also zunehmender Länge der Pfropfen – eine intensiviertere Zirkulation beobachtet. Dieses Phänomen ist jedoch nicht beliebig steigerbar, da die absolute Ausdehnung der Zirkulationszone z.B. durch Viskosität und Oberflächenspannung beschränkt ist, d.h. nur noch ein Teil des verlängerten Pfropfens zirkuliert. Ebenso ist die Steigerbarkeit der Scherkräfte mit Hilfe höherer Strömungsgeschwindigkeiten begrenzt, da dies mit der Zunahme des schervermindernden Wandfilms einhergeht. Des Weiteren weist die Strömung beim Übergang zur

Tropfenströmung – also zu sehr kurzen Pfropfen – erheblich geringere innere Zirkulationen auf, wodurch sich abhängig vom Stoffsystem eine optimale Pfropfenlänge hinsichtlich der inneren Zirkulationsströmung ergibt. Da jedoch die spezifische Phasengrenzfläche des Pfropfens mit abnehmender Länge zu nimmt, existiert aus der Kombination von Zirkulation und Phasengrenzfläche eine optimale Pfropfengröße für den Stoffübergang [King et al. 2007; Okubo et al. 2008].

Die intensivierenden Eigenschaften der Pfropfenströmung konnten für den Stofftransport innerhalb des Pfropfens und für den Stoffübergang gezeigt werden. Tice et al. haben die Vermischung innerhalb eines dispersen, wässrigen Pfropfens in geraden Kanälen untersucht. Hierzu wurden zwei verschiedene Farbstoffe in einen Pfropfen gegeben und die Farbvermischung über die Kanallänge beobachtet. Abhängig von der anfänglichen Verteilung der beiden Farbstoffe in dem Pfropfen ergibt sich eine schnelle Vermischung innerhalb der Wirbelströmung, während nur ein geringer Stofftransport über die axiale Symmetrieachse stattfindet [Tice et al. 2003]. Beispielhaft am industriellen Standardsystem der Extraktion von Bernsteinsäure aus Wasser in n-Butanol haben u.a. Kashid et al. und Zhao et al. den gesteigerten Stofftransportkoeffizient $k_{L,a}$ in flüssig-flüssig Pfropfenströmungen gegenüber makroskopischen Extraktoren gezeigt [Kashid et al. 2007; Zhao et al. 2007]. Die verbesserten Extraktionseigenschaften hierbei sind sowohl auf die innere Zirkulation als auch auf ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis gegenüber konventionellen Apparaten zurückzuführen. In allen Systemen konnte eine Abhängigkeit von der Strömungs-geschwindigkeit und der Pfropfengröße festgestellt werden, welche mit den oben beschriebenen Effekten erklärt werden können.

Da die Wirbel in geraden Strukturen nicht über die Symmetrieachse verlaufen, ist der Stofftransport hierüber auf Diffusion begrenzt. Song et al. haben daher die inneren Wirbel und die Durchmischung in gebogenen Kanälen untersucht und eine Geschwindigkeitsdifferenz des Pfropfenumfangs bezüglich der Kanalwände festgestellt. Hierdurch findet eine Verschiebung der Wirbelpaare über die Symmetrieachse statt und es ergibt sich eine signifikante Verbesserung der Durchmischung [Song et al. 2006].

Der einzelne disperse Pfropfen weist eine charakteristische Verweilzeit auf, da der Pfropfen typischerweise kurz ist und das Pfropfenvolumen den Reaktor praktisch gleichzeitig verlässt. Somit wird die Verweilzeitverteilung der dispersen Phase nur durch Unregelmäßigkeiten der Pfropfengeschwindigkeit bestimmt. Hingegen zeigt sich in der kontinuierlichen Phase aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten zwischen dem stagnanten Wandfilm und der zirkulierenden Kernströmung eine breitere Streuung der Verweilzeit. Die Verweilzeit der Kernströmung, also der kontinuierlichen Pfropfen, ist analog zu den dispersen Pfropfen aufgrund der geringen Pfropfenvolumen und der konvektiven Durchmischung sehr eng. Jedoch findet im Wandfilm zum Austausch mit der Kernströmung lediglich diffusiver Stofftransport statt. Daher wird die Verweilzeitverteilung der kontinuierlichen, wandbenetzenden Phase durch den diffusiven Term verbreitert. Dennoch ist die Verweilzeitverteilung der kontinuierlichen Pfropfen bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit

und gleichem Kanalquerschnitt enger als in einphasigen Strömungen. In der Pfropfenströmung entspricht die charakteristische Länge für den radialen, diffusiven Stofftransport der Wandfilmdicke. Hingegen ist in der einphasigen Strömung die radiale Diffusion über den halben Kanalquerschnitt zum Ausgleich des laminaren Geschwindigkeitsprofils hin zur Kolbenströmung nötig. Da die Wandfilmdicke typischerweise jedoch erheblich kleiner ist als der halbe hydraulische Durchmesser des Kanals, werden für die Pfropfenströmungen engere Verweilzeitverteilungen erhalten [Trachsel et al. 2005]. Ferner kann die Pfropfenströmung bei ausreichend hohen Zirkulationsgeschwindigkeiten in größeren Kanalquerschnitt vorliegen, um vergleichbare Durchmischungen und Verweilzeitverteilungen wie einphasigen Mikroströmungen zu erreichen.

In realen Pfropfenströmungen variieren die Pfropfenlängen leicht. Hieraus ergeben sich Variationen der axialen Strömungsgeschwindigkeit der einzelnen Pfropfen, welche zu Koaleszenz führen können. Dies wiederum erzeugt eine Veränderung der Größen- und Geschwindigkeitsverteilung der Pfropfen.

3 Gegenstromführung und Phasentrennung

Die Führung von zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten mit direktem Kontakt im Gegenstrom bietet für verschiedene Prozesse Vorteile, da eine effizientere Nutzung der Konzentrationsgradienten und damit höhere Stoffaustauschraten und Anzahl an theoretischen Trennstufen zwischen den beiden Phasen über die gesamte Kontaktzeit erreicht werden kann (vgl. Abbildung 3-1). Die Umsetzung eines Gegenstroms in der Mikroverfahrenstechnik und damit die Erschließung einer weiteren Möglichkeit zur Prozessintensivierung gestalten sich jedoch schwierig. Ein wichtiges Instrument hierbei ist die kontinuierliche Phasentrennung der Flüssigkeiten.

Flüssig-flüssig Extraktionsprozesse sind ein in der chemischen Industrie weit verbreitetes Trennverfahren und werden großtechnisch in Sprüh-, Siebboden- Füllkörper und Rührkolonnen im Gegenstrom durchgeführt. Während die direkte Gegenströmführung von flüssig-flüssig oder gas-flüssig Systemen in makroskopischen Kolonnen oder Reaktoren aufgrund der Dichtedifferenz zwischen den beiden Fluiden realisiert werden kann, ist dies in mikrostrukturierten Apparaten wegen des vernachlässigbaren Einflusses von gravimetrischen Kräften problematisch. Der wichtige Designaspekt des Flutpunkts beschreibt den Zustand, wenn bei großen Volumenströmen an disperser Phase die kontinuierliche mit

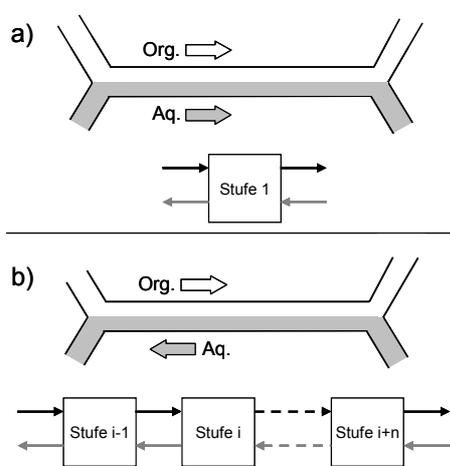


Abbildung 3-1: Erreichbare Anzahl an theoretischen Trennstufen -
a) Gleichstrom mit maximal einer Trennstufe;
b) Gegenstrom mit mehreren möglichen Stufen

ausgetragen wird oder bei großen Strömen an kontinuierlicher Phase der Ablauf der dispersen behindert wird und somit der Gegenstrom gestört ist [Mersmann 1980]. Da die Oberflächenkräfte in Mikrostrukturen gegenüber den Trägheitskräften und der Schwerkraft dominieren, wird der Flutpunkt bereits bei sehr geringen Volumenströmen erreicht. Daher müssen alternative Phänomene wie zentrifugale Kräfte, Elektrophorese oder Oberflächenmodifikationen zur Kontrolle der Strömung oder alternative Techniken, wie die Verschaltung von Gleichstrommodulen im Gegenstrom oder die Untertrennung durch permeable Wänden angewendet werden.

Im Folgenden werden daher gangbare Wege diskutiert, wie eine direkte oder indirekte Gegenstromführung in Mikrostrukturen umgesetzt werden kann.

3.1 Direkte Gegenstromführung in Mikrokontakoren

Grundsätzlich kann eine direkte Umsetzung eines Gegenstroms durch starke räumliche Trennung der beiden Ströme mit einer Membran oder in einer gegenläufigen Schichtenströmung erfolgen. Im letzteren Ansatz werden die gewichtigen Benetzungseigenschaften durch eine möglichst starke Interaktion der Flüssigkeiten mit verschiedenen Wandmaterialien ausgenutzt. Durch die Auswahl von selektiven Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften kann - vergleichbar mit der Trennung durch eine Membran - die flüssig-flüssig Phasengrenzfläche stabilisiert werden und somit Mehrphasenströmungen in prinzipiell zwei einphasige Untersysteme entkoppelt werden [Zhao et al. 2001]. Um die stabilisierende Kontaktfläche zwischen Wand und Flüssigkeit gegenüber der Phasengrenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten zu vergrößern, werden nur teilweise überlappende Systeme verwendet. Pionierarbeiten von Robins et al. verwenden zwei ca. 80 µm breite und tiefe Kanäle, die sich lediglich auf 20 µm überlappen (vgl. Abbildung 3-3.a) [Robins et al. 1997]. Aota et al. haben das Prinzip auf 300 µm breite und 200 µm tiefe halbrunde Kanäle, die sich für 20 mm auf voller Breite überlappen, erweitert. In dem hydrophilen Glasmikrokontakt, indem eine Halbschale selektiv mit Octadecyltrichlorsilan beschichtet wurde, wird für die Extraktion eines Cobalt-Komplexes mit Wasser aus Toluol bei kleine Reynolds-Zahlen ($Re < 2,3$) ein stabiler Gegenstrom mit 1,0 bzw. 4,6 theoretischen Gleichgewichtsstufen bei Volumenströmen von 1,0 µl/min bzw. weniger als 0,2 µl/min erzielt [Aota et al. 2007b].

Jedoch sind sowohl die Abmessungen und damit die Phasengrenzfläche als auch die Strömungsgeschwindigkeiten auf Systeme begrenzt, in denen der Druckunterschied zwischen den beiden Phasen durch den Kapillardruck bzw. Laplace-Druck $\Delta p_{Laplace}$ ausgeglichen werden kann. Der Wert für den strömungsbedingten Druckverlust Δp in den beiden Teilströmen, kann über das Hagen-Poiseuille Gesetz für homogene, laminare Strömungen in einem Rohr hergeleitet werden:

$$\Delta p = \frac{\dot{V} \cdot l \cdot \eta \cdot 8}{\pi \cdot r^4} \quad (3-1)$$

Druckverlust der Strömung Δp Volumenstrom \dot{V} Weglänge L
 dyn. Viskosität der Flüssigkeit η Kapillarradius r

Der Laplace-Druck basiert auf der Young-Laplace-Gleichung, welche die Druckerhöhung in einem Flüssigkeitstropfen durch die von der Oberflächenspannung σ hervorgerufene Oberflächenkrümmung r beschreibt. Sie kann wie folgt abgeschätzt werden [Aota et al. 2007a]:

$$\Delta p_{Laplace} = \frac{\sigma}{r} = \frac{2\sigma \cdot \sin(\theta - 90^\circ)}{d} \quad (3-2)$$

Kapillardruck $\Delta p_{Laplace}$ Oberflächenspannung σ

Oberflächenradius der fl. - fl. Phasengrenze r Kontaktwinkel θ Kapillardurchmesser d

Die Kräftebilanz an der Phasengrenzfläche ist schematisch in Abbildung 3-2 dargestellt. Der Kontaktwinkel θ kann lediglich Werte zwischen dem zunehmenden Kontaktwinkel der hydrophilen – meist wässrigen – Phase an der hydrophoben Oberfläche in der hydrophoben –

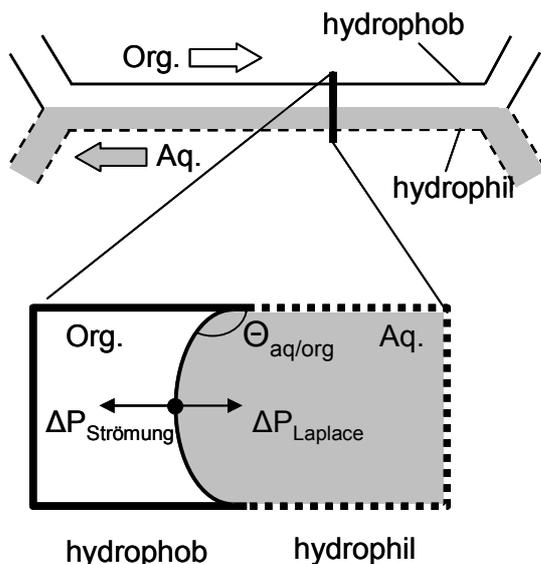


Abbildung 3-2: Schema der Kräftebilanz an der Phasengrenzfläche einer flüssig-flüssig-Strömung

organischen – Phase $\theta_{aq/org}$ und dem entsprechenden Kontaktwinkel der organischen Phase an der hydrophilen Oberfläche im wässrigen Medium $\theta_{org/aq}$ annehmen. Ist der Druckverlust der Strömung, welcher abhängig von der Viskosität η und Strömungsgeschwindigkeit ist, größer als dieser Laplace-Druck verschiebt sich die flüssig-flüssig Phasengrenzfläche von der designierten Kontaktfläche in einen der beiden Kanäle und führt zu einem gestörten Gegenstrom [Aota et al. 2007a].

Eine zusätzliche Stabilisierung der Phasengrenzfläche kann durch Anordnung halb-offener Strukturen zwischen den beiden Phasen erfolgen (vgl. Abbildung

3-3.c-d) [Ehrfeld et al. 1998; Maruyama et al. 2004a; Tokeshi et al. 2002]. Ebenso können poröse Membranen zur Trennung der beiden Flüssigkeitsströme verwendet werden. Das System ist stabil, solange der Kapillardruck in den Poren größer ist als der Druckabfall über die Membran. TeGrotenhuis et al. haben das Prinzip für das System Wasser / Cyclohexan / Cyclohexanol mit einer PTFE beschichteten Polyimid- und einer PTFE-Membran mit Porengrößen von 25 μm bzw. 3 μm demonstriert (vgl. Abbildung 3-3.e) [TeGrotenhuis et al. 1999]. Cai et al. haben zwei, durch eine PTFE-Membran getrennte

Mikrokanäle, 500 μm breit und 65 μm tief, für die Extraktion von Rhodamin B aus Wasser mit Isobutanol untersucht [Cai et al. 2006]. Obwohl hierdurch eine höhere Flexibilität hinsichtlich des Phasenverhältnisses λ und der Strömungsgeschwindigkeiten erzielt wird, wird durch die reduzierte flüssig-flüssig Phasengrenzfläche bzw. den zusätzlichen Stofftransportwiderstand der Membran der Stoffaustausch verringert.

Die gezeigten Prinzipien eines direkten Gegenstroms mittels räumlich getrennter Strömungen bieten zwar die Möglichkeit für mehr als eine Gleichgewichtsstufe, weisen aber oft nur relativ kleine Oberflächen/Volumen-Verhältnisse bei geringen Durchsätzen und engen Betriebszuständen auf.

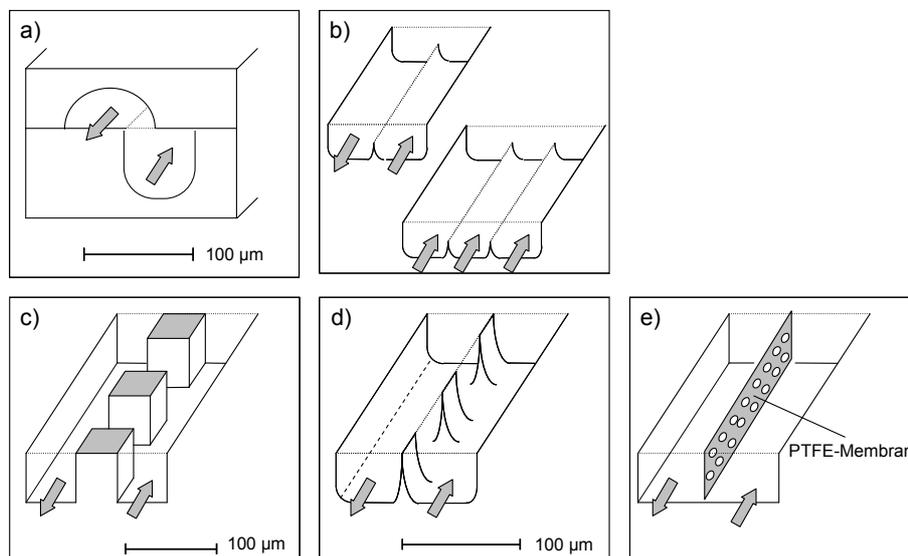


Abbildung 3-3: Ausführungen von Mikrokontakoren mit Gegenstromführungen

a) [Robins et al. 1997] b) [Tokeshi et al. 2002] c) [Ehrfeld et al. 1998]
 d) [Maruyama et al. 2004a] e) [TeGrotenhuis et al. 1999]

3.2 Indirekte Gegenstromführung in μ Mixer-Settlern

Da eine unmittelbare Umsetzung eines Gegenstroms in mikrostrukturierten Apparaten nur im begrenzten Umfang möglich ist, kann das Prinzip von *Mikro-Mischer-Abscheider-Kaskaden* (engl.: mixer-settler bzw. μ -mixer-settler) aufgegriffen werden. Durch die geschickte Verschaltung der Ein- und Ausgangsströme von mehreren μ Mixer-Settler Einheiten im Gegenstrom können entsprechend mehr Gleichgewichtsstufen erreicht werden als bei der Gleichstromverschaltung derselben Anzahl an Apparaten (vgl. Abbildung 3-4).

Die einzelnen Mixer-Settler Einheiten weisen die beiden Funktionalitäten Mischen und Phasentrennung auf. Durch den möglichst intensiven Kontakt zwischen den beiden Flüssigkeiten im Mischschritt findet der Stoffübergang der gelösten Komponente in das Extraktionsmittel statt. Da hierbei maximal das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Eingangsströmen erreicht werden kann, erhält man unter idealen Bedingungen lediglich eine theoretische Gleichgewichtsstufe. In der anschließenden Phasentrennung werden die beiden nichtmischbaren Flüssigphasen getrennt. Während die Durchführung des Mischschritts von dem intensivierten Stofftransport in Mikrostrukturen profitiert, stellt sich der Separationsschritt abhängig vom Strömungsbild als problematisch dar.

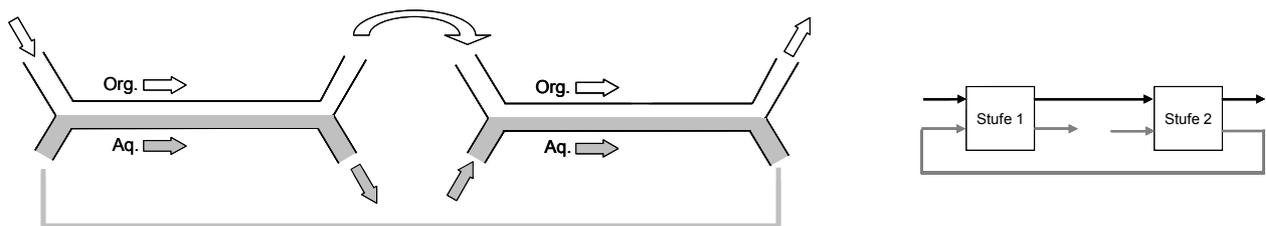


Abbildung 3-4: Gegenstromverschaltung von zwei Mixer-Settler Stufen

3.3 Phasentrennung

Die bereits beschriebene Dominanz der Oberflächenkräfte gegenüber den gravimetrischen und trägheitsbedingten Kräften ist für den Aspekt der Phasentrennung ebenfalls von Bedeutung. Da eine gravimetrische Auftrennung in Mikrostrukturen ineffektiv ist, müssen die relevanteren Kräfte ausgenutzt oder die Größe der Apparate angepasst werden. Letzteres kann als Kombination von mehrskaligen oder mesoskaligen Apparaten erfolgen und wird als hybrider Ansatz bezeichnet. Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Möglichkeiten zur Phasentrennung beschrieben und hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems aus einer Mixer-Settler Stufe im Abschnitt 3.4 verglichen. Eine aktuelle Übersicht zur Phasentrennung in mikrostrukturierten Apparaten geben Kenig et al. [Kenig et al. 2013].

Die gravimetrische Trennung in einem hybriden System aus einem Mikromischer und einem Miniplant-Phasenscheider birgt erhebliche Nachteile. Über entsprechende Erfahrungen haben Benz et al. berichtet [Benz et al. 2001]. Je nach Volumenstrom wurden in dem verwendeten Dekanter mit einem Volumen von 150 ml Verweilzeiten zwischen 2 und 45 min erhalten. Da bereits ohne die Verwendung eines Mikromischers innerhalb von 30 min allein im

Phasenscheider für die Extraktion von Aceton aus Wasser in Butylacetat eine Trennleistung von 85 % (bzw. 12 % für das System Wasser / Bernsteinsäure / Butanol) erreicht wird, ist ein schneller Stoffaustausch in Kombination mit langen Verweilzeiten im Phasenscheider ineffizient.

Zur Unterstützung der Phasentrennung von dispersen Systemen in einem nachgeschaltetem Separator haben Okubo et al. daher einen Mikroapparat beschrieben, indem eine Vergrößerung der Tröpfchen durch Koaleszenz erfolgt [Okubo et al. 2004a; Okubo et al. 2004b]. Die Spaltweite zwischen zwei Platten aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Material wird hierbei auf etwa den Tropfendurchmesser der dispergierten Phase eingestellt. In dem breiten Mikrokanal benetzen die Tröpfchen, welche größer als die Spaltweite sind, zwangsweise beim Durchströmen das hydrophile bzw. -phobe Material. Aufgrund unterschiedlicher Wandergeschwindigkeiten der angehafteten Tropfen erfolgen Zusammenschlüsse zu größeren Tropfen (siehe Abbildung 3-5.a). Während der Apparat von Okubo et al. lediglich Abmessungen von 10 mm Breite und 5 mm Länge mit einem Spalt von 12 μm bzw. 5 μm aufweist, haben Kolehmainen und Turunen das Konzept auf einen Mikrokanal mit 100 μm bzw. 200 μm Tiefe, 15 mm Breite und 200 mm Länge erweitert, um noch innerhalb der Mikrostruktur eine vollständige Separation der beiden Phasen in eine Schichtenströmung zu erzielen [Kolehmainen, Turunen 2007]. Der Vorteil dieser Koaleszenzlösungen besteht darin, dass sie in einem weiten Betriebsbereich auch in parallelisierten Systemen betrieben werden können. Dem gegenüber stehen als Nachteil die nicht instantane Separation der beiden Phasen und der hohe Druckverlust infolge der sehr geringen Spaltweiten, da mit Sicherheit nur Tropfen mit größeren Durchmessern abgetrennt werden. Um die notwendigen, sehr geringen Kanaldurchmesser zu umgehen, haben Holbach und Kockmann ein hydrophiles Metallsieb mit 400 μm Öffnungen lediglich in den Kanalquerschnitt eingelassen [Holbach, Kockmann 2013]. Die dispersen organischen Tropfen fangen sich hieran und die koaleszierte Phase wird entsprechend der Flüssigkeitsdichten am oberen hydrophoben Ausgang aufgefangen.

Im Vergleich mit den feindispersen Systemen bieten die stark geordneten und segregierten laminaren Strömungsprofile in Schichten oder Pfropfen den Vorteil, dass neben einer direkten Separation in der Mikrostruktur eine schnelle gravimetrische Phasentrennung bei ausreichender Dichtedifferenz möglich ist.

Schichtenströmungen können durch die in Abschnitt 3.1 beschriebenen oberflächenmodifizierten Mikrostrukturen stabilisiert und aufgetrennt werden. Durchfließen die beiden Flüssigkeiten den Apparat im Gleichstrom, ist die strömungsbedingte Druckverlustdifferenz zwischen den beiden Fluidschichten geringer als im Gegenstrom und die Phasengrenzfläche kann auch bei höheren Durchsätzen oder größeren Überlappungen der Kanäle stabilisiert werden [Aota et al. 2007b]. Die Phasentrennung erfolgt durch Trennung der beiden Teilströme, wobei ein Phasenübertritt durch den unterschiedlichen Laplace-Druck verhindert wird. Das Prinzip kann auch auf mehrere parallel strömende Phasen erweitert werden und wurde für die Extraktion von Metall-Ionen in drei nebeneinanderliegenden Kanälen mit einer

organischen Flüssigmembran zwischen den beiden wässrigen Phasen demonstriert (vgl. Abbildung 3-3.b) [Maruyama et al. 2004b; Tokeshi et al. 2002]. Bei den Methoden mit Oberflächenbehandlung muss jedoch berücksichtigt werden, dass die chemischen Modifikationen der Kanalwände von den durchströmenden Medien degradiert und abgetragen werden. Daneben sind die Gestaltungsmöglichkeiten der Mikrostrukturen bei der Verwendung von unterschiedlichen Materialien durch mechanische Anforderungen beschränkt. So muss z.B. ein dichtender Formschluss realisiert werden.

Die Separation der beiden Flüssigphasen einer Pfropfenströmung kann ebenfalls aufgrund der unterschiedlichen Benetzungseigenschaften mit den Wandmaterialien erfolgen. In einem von Jensen et al. entwickeltem Apparat wird vorzugsweise die kontinuierliche hydrophobe

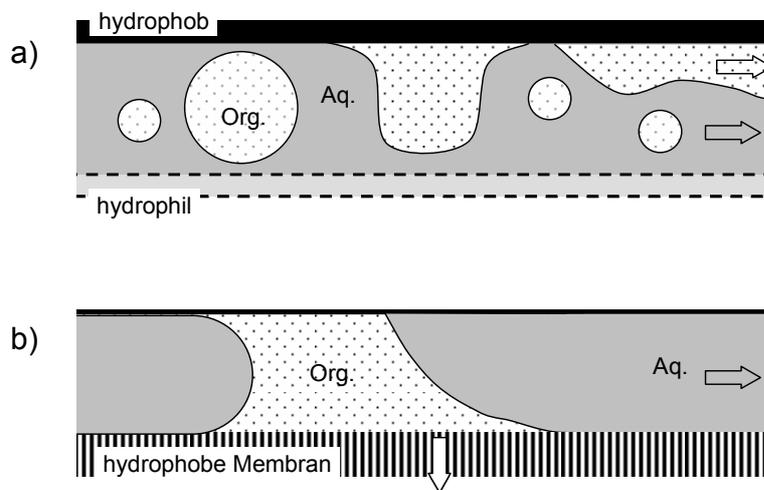


Abbildung 3-5: Phasentrennung in Mikrostrukturen von
a) dispersen Systemen nach [Okubo et al. 2004b]
b) Pfropfenströmungen nach [Kralj et al. 2007]

Flüssigphase über eine dünne poröse Fluorpolymere Membran abgetrennt [Kralj et al. 2007]. Ein mittels Drosselventil am Apparateausgang aufgeprägter Druck ist Triebkraft für den Durchfluss der organischen Phase durch die Membran. Die Porengrößen der Membran liegen zwischen 0,1 und 1 µm und erzeugen hohe Kapillardrücke, wodurch die hydrophile Phase am Durchtritt gehindert wird und ein hoher Durchsatz realisiert

werden kann (siehe Abbildung 3-5.b). Da die Trennung unabhängig von der Ausprägung der Pfropfenströmung und damit sehr robust ist, wurde dieses Prinzip von mehreren Gruppen aufgegriffen [Fries et al. 2008] und ist für den Laboreinsatz kommerziell von der Firma Syrris als FLLEX-System (Flow Liquid Liquid Extraction) erhältlich [Syrris Ltd. 2007]. Einen etwas einfacheren Aufbau, der prinzipiell der Trennung von Schichtenströmungen entspricht, wird in vorherigen Arbeiten von Kashid et al. beschrieben [Kashid et al. 2007]. In dem Phasentrenner mit Y-förmiger Kanalführung besitzen die beiden abgehenden Äste aufgrund verschiedener Materialien unterschiedliche Benetzungseigenschaften (vgl. Abbildung 5-3.a in Kapitel 5.2.3). Die eintretende Pfropfenströmung trennt sich aufgrund der Affinität der beiden Flüssigphasen bezüglich der Wandmaterialien auf. Während mit dieser simplen Konstruktion sehr gute Trennleistungen mit nur geringer Querkontamination für das System Wasser - Petroleum bei einem kongruenten Phasenverhältnis ($\lambda = 1 : 1$) erzielt werden können, verschlechtert sich das Resultat mit zunehmender Differenz der beiden Volumenströme. Dennoch wird meist eine der beiden Flüssigphasen ohne Verunreinigung erhalten und das System konnte auf verschiedene Reaktionssysteme erfolgreich angewendet werden [Ghaini et al. ; Mendorf et al. ; Scheiff et al. 2011].

3.4 Leistungsfähigkeit von μ Mixer-Settler Systemen

Eine systematische Gegenüberstellung zwischen Schichten- und Pfropfenströmungen inklusive Phasentrennung in μ Mixer-Settler Aufbauten für verschiedene Extraktionsaufgaben haben Fries et al. [Fries et al. 2008] und Okubo et al. [Okubo et al. 2008] vorgenommen. Letztere haben zudem auch fein disperse Systeme mit einbezogen. Als Extraktionssystem wurde Vanillin aus einer wässrigen Phase in Toluol bzw. Dodecan / Phenol / Wasser verwendet. Die Phasentrennung der Pfropfenströmung erfolgt durch die Kapillarkräfte einer porösen hydrophoben Membran (vgl. Abbildung 3-5.b) bzw. in einem einfachen Dekanter. Die Emulsion hingegen wird in einer Zentrifuge aufgetrennt.

Die Schichtenströmung weist von allen drei Systemen die geringste Phasengrenzfläche auf und ist zudem auf den rein diffusiven Stofftransport limitiert. Hieraus ergibt sich im Vergleich der schlechteste Stoffaustausch. Allerdings sind sehr definierte Betriebszustände realisierbar, da die Phasengrenzfläche, die Schichtdicke, sowie die Kontaktzeiten aufgrund der unmittelbaren Trennung genau bestimmt werden können. Daher ist sogar eine direkte Gegenstromführung möglich. Jedoch wird diese präzise Kontrolle der Betriebszustände durch die Beschränkung auf geringe Volumenströme erkaufte.

Die gesamte Prozessdauer einer μ Mixer-Settler-Stufe unter Verwendung fein disperser Systeme ist sehr stark von der Phasentrennung abhängig, da die Koaleszenz der Tröpfchen sehr lange Zeiten beansprucht, während der Stoffaustausch zwischen den beiden Flüssigkeiten in sehr kurzer Zeit erfolgt. Mikrostrukturierte Koaleszenzhilfen können die Separation beschleunigen, aber erhöhen den ohnehin schon hohen Druckverlust. Zwar ist diese Methode für hohe Durchsätze geeignet, allerdings ist sie nur für Systeme effizient, wo lediglich ein schneller Stoffaustausch benötigt wird.

Der Stoffaustausch in Pfropfenströmungen ist aufgrund der erheblich kleineren Phasengrenzfläche und größeren mittleren Diffusionslängen geringer als in feinen Emulsion. Jedoch kann die Phasengrenzfläche sowie die innere Zirkulation und somit der gesamte Stofftransport mit Hilfe der Betriebsparameter, wie z.B. Volumenstrom oder Phasenverhältnis, modifiziert werden. Hierdurch ergeben sich vielfältige Designmerkmale, um z.B. den Stoffaustausch an eine chemische Reaktion anzupassen. Zudem existieren Lösungen für eine kontinuierliche, direkte Trennung der beiden nichtmischbaren Flüssigkeiten, wodurch eine präzise Kontrolle der Extraktions- oder Reaktionszeiten ermöglicht wird.

Gegenüber der Trennungproblematik eines Gegenstroms mit dispersen Mikrotropfen stellen die stark geordneten laminaren Strömungsregime wie Pfropfen- oder Schichtenströmung daher eine praktikablere Möglichkeit für μ Mixer-Settler Systeme dar. Obwohl diese Strömungsformen Nachteile hinsichtlich einer geringeren Phasengrenzfläche für den Stoffübergang aufweisen, ergeben sich hierbei Vorteile in Bezug auf Design und Prozesskontrolle.

Somit stellen sich flüssig-flüssig Pfropfenströmungen in Kapillarreaktoren in Kombination mit einem Phasentrenner, der auf den unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der beiden Phasen beruht, als das praktikabelste und leistungsfähigste μ Mixer-Settler System dar. Hierbei wird ein guter Kompromiss zwischen den Anforderungen an eine effiziente Phasentrennung und einen schnellen Stofftransport erzielt. Dem Leitsatz „so fein wie nötig, so groß wie möglich“ folgend, sind die einzelnen Pfropfen groß genug, um die erste Anforderung zu ermöglichen, während die inneren Zirkulationsströmungen letztere begründen, ohne dass eine feinste Mikrovermischung notwendig ist.

4 Stand der Technik der untersuchten Stoffsysteme

Im folgenden Kapitel wird der Stand der Technik und Forschung bezüglich der untersuchten Stoff- und Reaktionssysteme beleuchtet. Entsprechend den bearbeiteten Themenkomplexen ist der Stand der Technik vierfach untergliedert und den Ergebnissteilen zugeordnet.

4.1 Ionische Flüssigkeiten

4.1.1 Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl.: *ionic liquids*, ILs) sind organische Salze, die per Definition einen Schmelzpunkt von unter 100 °C besitzen. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Salzschnmelzen, die in der Regel hochviskos sowie äußerst korrosiv sind und erst bei hohen Temperaturen schmelzen, sind ionische Flüssigkeiten meist weniger viskos und liegen sehr oft bereits bei Raumtemperaturen flüssig vor (engl.: *room temperature ionic liquids*, RTILs) [Wasserscheid, Joni 2010].

Meistens bestehen ILs aus organischen Kationen mit geringer Symmetrie, zum Beispiel Imidazolium-Ionen, und aus organischen oder anorganischen Anionen wie Ethylsulfat-Ionen. In Abbildung 4-1 sind einige typische Kationen sowie Anionen von ILs aufgeführt. Durch eine geschickte Kombination von geeigneten Anionen und Kationen ist es möglich, ein großes Spektrum an Eigenschaften zu generieren und so - je nach Bedarf - Parameter wie Viskosität, Dichte, Schmelzpunkt, Korrosionspotenzial und Lösungseigenschaften optimal einzustellen [Wasserscheid, Keim 2000].

Einen großen Einfluss auf den niedrigen Schmelzpunkt haben die Kationeneigenschaften, wie z.B. niedrige Symmetrie [Seddon 1997], gute Ladungsverteilung [Stegemann et al. 1992] und geringe intermolekulare Wechselwirkungen. Ebenso wird berichtet, dass der Schmelzpunkt mit steigender Größe des Anions abnimmt [Wasserscheid, Keim 2000].

Die Dichte einer IL kann durch die Wahl des Kations und Anions eingestellt werden, wobei letzteres den Dichtebereich vorgibt. Über das Kation ist eine Feineinstellung möglich [Bonhôte et al. 1996]. Eine einstellbare Dichte kann vor allem bei Flüssig-Flüssig-Extraktionen interessant sein, da ein hinreichend großer Dichteunterschied die Phasentrennung erleichtert.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass das Löslichkeitsverhalten durch eine geeignete Wahl des Ionenpaares eingestellt werden kann. Auf diese Weise können gezielt Mischungslücken mit bestimmten Lösungsmitteln oder Stoffen eingestellt werden. Ionische Flüssigkeiten bieten daher das Potenzial als maßgeschneiderte Lösungsmittel in Flüssig-Flüssig-Extraktionen und Reaktionen, oder als Membran Verwendung zu finden. Ein interessantes Beispiel hierfür sind Katalysatorsysteme, die aus einem homogenen Katalysatorkomplexe bestehen, welcher in

einer IL gelöst ist. Die IL kann selektiv Edukte aus der Bulk-Phase lösen und dient als Barriere für Katalysatorgifte. Um eine hohe Phasengrenzfläche und die Vorteile von heterogenen Katalysatoren aufzuweisen, werden die viskosen Fluide wiederum als dünner Film auf einem klassischen heterogenen Katalysatorträger aufgetragen. Solche Systeme werden in der Literatur als SILP Systemen (engl.: supported ionic liquid phase, SILP) bezeichnet.

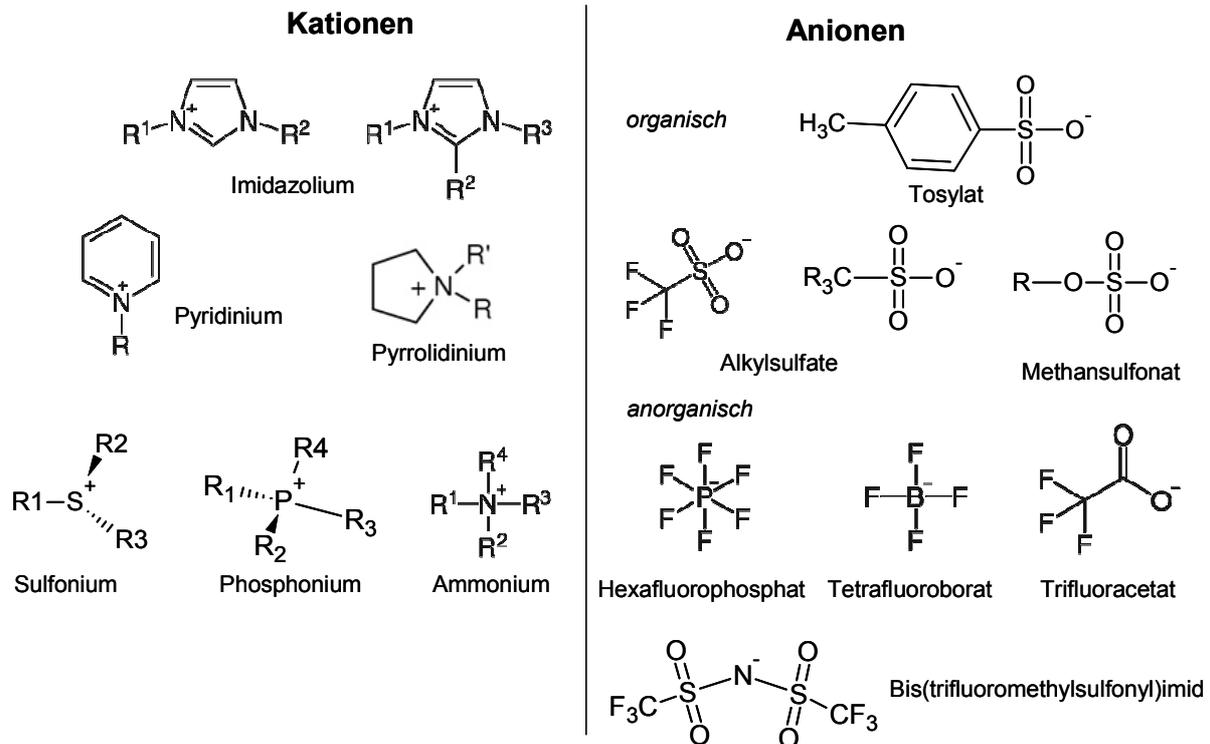


Abbildung 4-1: Typische Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten weisen unterhalb ihrer thermischen Zersetzungstemperatur einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck auf. Dies erklärt ihr großes Potenzial, herkömmliche flüchtige Lösungsmittel in technischen Anwendungen zu ersetzen, da so z.B. Azeotrope in Aufreinigungsschritten vermieden werden können. Als weiterer Vorteil ergibt sich hieraus, dass flüchtige Stoffe aus diesen Schmelzen leicht abgetrennt werden können und sie sich somit für den Einsatz in Trennprozessen und homogenen Katalyseverfahren qualifizieren. Außerdem sind im Falle der ILs keine ökologischen oder sicherheitstechnischen Probleme durch flüchtige Bestandteile zu erwarten. Des Weiteren sind einzelne ILs bei Temperaturen bis zu 400 °C thermisch stabil und erweitern somit den Anwendungsbereich klassischer Salzschnmelzen.

Ein weiterer Gegensatz zu klassischen Lösungsmitteln, welcher sich jedoch meist nachteilig auswirkt, ist die relativ hohe dynamische Viskosität η der ILs. Diese liegt in dem Bereich zwischen 10 und 500 mPa·s und damit eine bis zwei Größenordnung höher als Wasser. Die Viskosität hängt stark von der Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen und den Van-der-Waals-Wechselwirkungen ab und kann durch die Zugabe von Cosolventien wie z.B. Wasser verringert werden. Durch eine Verunreinigung, der aus der Synthese

stammenden Halogenidionen, wird hingegen eine Erhöhung der Viskosität beobachtet [Holbrey et al. 2007].

Eine breite technische Anwendung der ILs wird bis jetzt aber durch einen relativ hohen Preis gehemmt. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, dass ILs als Spezialchemikalien in kleinen Reaktionsvolumina und typischerweise im diskontinuierlichen Betrieb hergestellt werden. Zudem verhindern die beschriebenen, bei ihrer Anwendung positiven Eigenschaften eine effektive Aufreinigung von den ILs selbst. Daher werden hohe Anforderung an die Reinheit der Edukte und die Reaktionsführung gestellt [Himmler 2010].

Anhand der beschriebenen Eigenschaften der ILs ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Einsatzgebieten, wie sie in Abbildung 4-2 dargestellt sind.

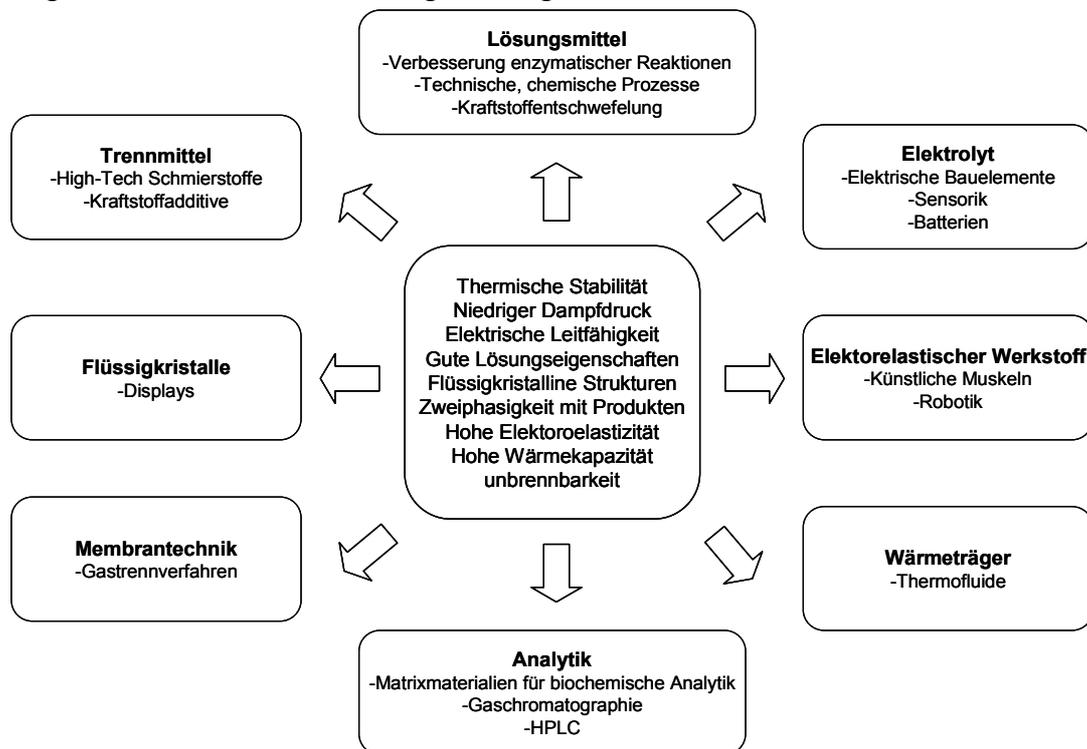


Abbildung 4-2: Mögliche Anwendungsgebiete von ionischen Flüssigkeiten nach [IoLiTec 2011]

4.1.2 Ionische Flüssigkeiten in mikrostrukturierten Apparaten

Verschiedene mikrostrukturierte Apparate werden bereits im Hinblick auf Synthese und Anwendung von ionischen Flüssigkeiten eingesetzt. Einen guten Überblick der Literatur haben Kashid, Renken und Kiwi-Minsker zusammengefasst [Kashid et al. 2011]. Besonders im Bereich der Synthese der ILs finden Mikroreaktoren eine beachtliche Verbreitung. So lassen sich in Mikroreaktoren die stark exothermen Reaktionen bei der Herstellung besser kontrollieren [Löwe et al. 2009]. Neben dem Zugewinn an Sicherheit kann auch auf die Verwendung von Lösemitteln verzichtet werden, sodass ILs kontinuierlich in hoher Reinheit ohne weitere Aufarbeitungsschritte erhalten werden.

Bei der Produktion von Imidazolium-basierten Halogeniden aus Halogenalkanen und Imidazolen können sich im Reaktionsverlauf zweiphasige Gemische ausbilden. Ein solches flüssig-flüssig System mit einer halogenalkanreichen und einer ionischen flüssigkeitsreichen Phase wird auch von Waterkamp et al. bei der Synthese von 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid [BMIM][Br] aus 1-Methylimidazol und 1-Bromobutan in einer Stahlkapillare beschrieben [Waterkamp et al. 2009]. Da bei dem System abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit eine Intensivierung des Stofftransports beobachtet wird, wird die Ausbildung einer Pfropfenströmung mit interner Zirkulation in der Kapillare angenommen.

In Synthesen von verschiedenen Substanzen werden ILs zumeist als Reaktionsmedium in zweiphasigen Systemen eingesetzt. Um den Stofftransport in diesen Mehrphasensystemen zu verbessern, werden auch Mikrostrukturen verwendet. Rahman et al. nutzen eine gas-flüssig Pfropfenströmung aus Kohlenstoffmonoxid und der IL 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorphosphat [BMIM][PF₆] in einer Kapillare mit 1,0 mm Innendurchmesser für die Palladium katalysierte Carbonylierung [Rahman et al. 2006]. Pohar et al. verwenden für eine Lipase katalysierte Synthese ein zweiphasiges System aus 1-Butyl-3-Methylpyridinium Dicyanamid [B₃MPyr][DCA] und n-Heptan in rechteckigen Mikrokanälen von 100 µm Breite und 200 µm Tiefe mit Schichten- und Pfropfenströmung [Pohar et al. 2009]. Hierbei dient die IL als Lösungsmittel für die wässrige Enzym-Lösung sowie die anderen Edukte, wodurch die Viskosität der IL verringert wird. Um stabile Strömungen zu erhalten, wird ein Phasenverhältnis von n-Heptan zu IL-Lösung von 45 : 1 bei Volumenströmen der IL von 1 -2 µl/min benötigt.

Analog zur Motivation zu dieser Arbeit sind Extraktionen mit ILs in Mikrokontakoren kürzlich auch von Tsaoulidis et al. untersucht worden. Hierbei wurde die Zirkulationsbewegung in Pfropfenströmungen aus 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid [BMIM][NTf₂] und Wasser in Glaskapillaren von 100 µm Durchmesser mittels µ-PIV untersucht [Dore et al. 2012]. Hierbei konnte die Ausprägung der inneren Zirkulationsbewegung lediglich in den wässrigen Pfropfen in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit gezeigt werden. Entsprechend zu Pfropfenströmungen mit organischen Lösungsmitteln finden sich komplexe Wirbelmuster in der wässrigen Phase, wie sie in Kapitel 2.2 beschrieben werden. Aufbauend auf der vorliegenden Arbeit haben Scheiff et al. die Zirkulationsbewegung in den IL-Pfropfen für das Stoffsystem aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfat [EMIM][EtSO₄] und n-Heptan in FEP-Kapillaren¹ mit 1,0 mm Durchmesser mittels µ-PIV untersucht [Scheiff et al. 2013]. Zudem konnten durch die Extraktion von Essigsäure aus dem Heptan erste Untersuchungen an einem Beispielsystem durchgeführt werden.

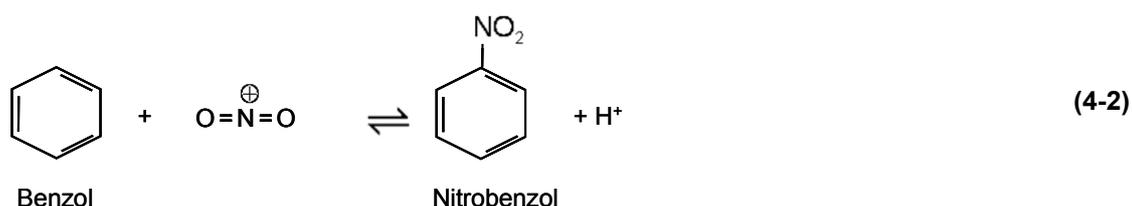
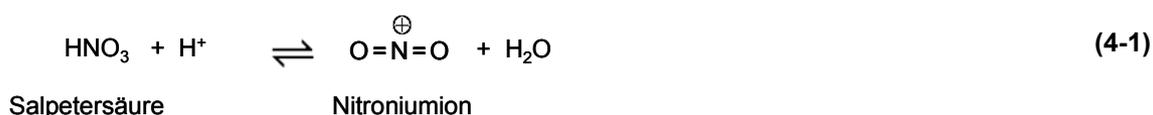
¹ FEP: Fluorinated ethylene propylene oder Teflon FEP

4.2 Nitrierung von aromatischen Verbindungen

Mithilfe von Nitrierungsreaktionen wird in der chemischen Industrie eine Vielzahl von Grundstoffen gewonnen. Charakteristisch für die meisten Nitrierungen sind die Verwendung von stark korrosiven Nitriermitteln und die Freisetzung großer Mengen an Reaktionswärme. Zudem treten aufgrund von Stofftransportlimitierungen und der Wärmetönung oftmals verstärkt Nebenprodukte und ungewünschte Mehrfachnitrierung auf. Aufgrund dieser Eigenschaften gepaart mit dem teils explosiven Charakter dieser Nebenprodukte weisen Nitrierungen ein hohes Gefährdungspotenzial auf. Die Verwendung von mikrostrukturierten Apparaten kann hierbei helfen, um der Hot-Spot-Bildung aufgrund der starken Exothermie und dem Hold-up gefährlicher Substanzen entgegenzuwirken.

4.2.1 Reaktionsmechanismus und –netzwerk

Zur Einfügung einer Nitrogruppe in aromatische Verbindungen wird ein Nitriermittel benötigt, welches meist die so genannte Nitriersäure ist. Nitriersäure ist ein Gemisch aus Salpeter- (HNO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4) mit Wasser. Die Schwefelsäure katalysiert hierbei die Bildung eines Nitroniumions (NO_2^+) aus der Salpetersäure (siehe Formel (4-1)). Es wird allgemein angenommen, dass die anschließende elektrophile aromatische Substitution (siehe Formel (4-2)) in der sauren, wässrigen Phase stattfindet. Entsprechend liegt eine heterogene flüssig-flüssig katalysierte Reaktion vor, in welcher der Stofftransport zwischen den beiden Phasen eine wichtige Rolle einnimmt. Um eine Zweit- oder Drittnitrierung des Produktes zu vermeiden, ist der schnelle Übergang des Nitroaromaten aus der Reaktionsphase in die organische Phase entscheidend. Zudem werden phenolische Nebenprodukte durch die Oxidation der aromatischen Verbindung mit der Salpetersäure gebildet.



Die Reaktion von Benzol zu Nitrobenzol ist von besonderer industrieller Relevanz. Nitrobenzol gehört mit einer jährlichen weltweiten Produktionsmenge von fast fünf Millionen Tonnen zu den wichtigen Zwischenprodukten in der chemischen Industrie. Es dient vor allem als Edukt in den Synthesen anderer technisch relevanter Zwischenprodukte. Das bedeutendste Folgeprodukt ist das Anilin, welches als Ausgangsstoff bei der Herstellung von Polyurethanen Verwendung findet.

In der Industrie wird die Nitrierung von Benzol mit Nitriersäure zur Produktion von Nitrobenzol entweder in einem isothermen oder adiabatischen Prozess durchgeführt. Letzterer wird häufiger verwendet, da hierbei die Wärme des stark exothermen Prozesses genutzt wird, um die Schwefelsäure für die Wiederverwendung aufzukonzentrieren. Der adiabate industrielle Prozess wird bei Temperaturen im Bereich 100 °C bis 140 °C durchgeführt [Alexanderson et al. 1978; Guenkel et al. 1994]. Die Ausbeute an Nitrobenzol wird durch die konsekutive Mehrfachnitrierung und die Bildung von Nitrophenolen (NP), namentlich Di- und Trinitrophenol (DNP bzw. TNP), reduziert; TNP ist auch unter dem Namen Pikrinsäure geläufig. Diese Nebenprodukte sind schädlich für die Umwelt und können nicht ohne besondere Nachbehandlung entsorgt werden [Chen et al. 1998; Zaldivar et al. 1992]. In vorherigen Arbeiten von Dummann mit Pfropfenströmungen konnte experimentell gezeigt werden, dass der von Titov und Bennett postulierte Reaktionsmechanismus zur Bildung der 2-Nitrophenol über die parallele Nitrierung von in-situ gebildetem Phenol verläuft [Hanson et al. 1976]. Der Reaktionsweg zum 2-Nitrophenol ausgehend von Nitrobenzol wird hingegen nicht beobachtet [Dummann et al. 2003] (siehe Abbildung 4-3).

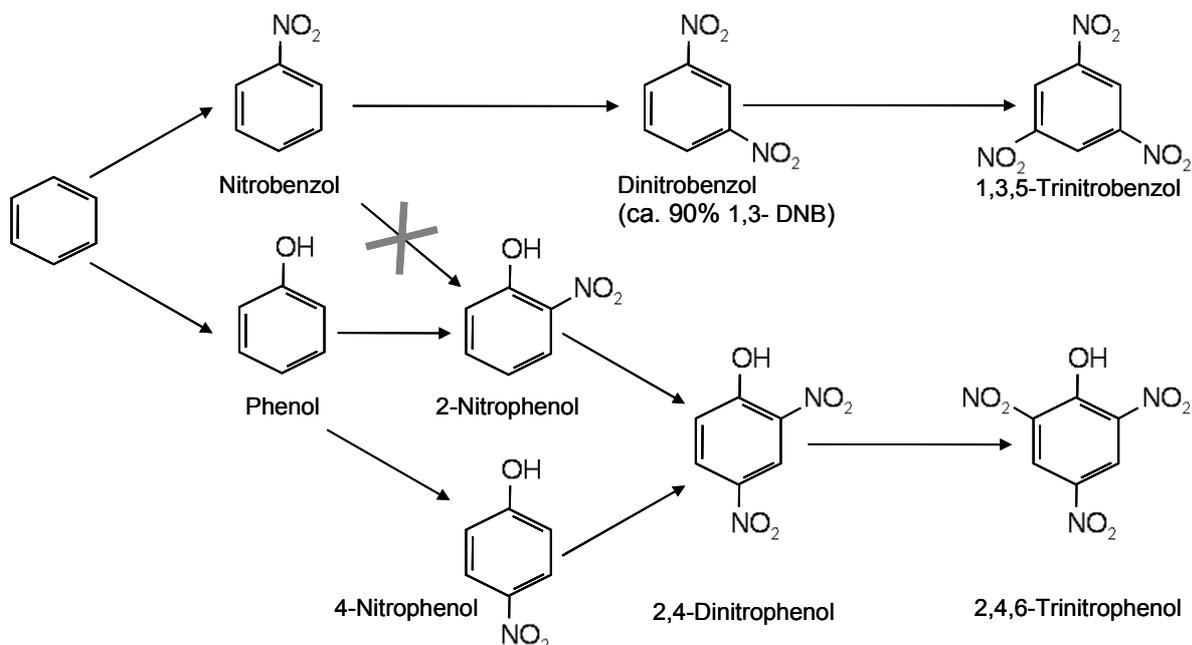


Abbildung 4-3: Haupt-, Neben- und Folgereaktionen der Nitrierung von Benzol

4.2.2 Nitrierungen in mikrostrukturierten Apparaten

Da stofftransportlimitierte, stark exotherme flüssig-flüssig Reaktionen wie die Nitrierung von großen Oberfläche/Volumen-Verhältnissen und den damit einhergehenden hohen spezifischen Wärme- und Stoffaustauschflächen in Mikroreaktoren profitieren können, wurden bereits zahlreiche Untersuchungen hierzu durchgeführt, wie sie z.B. in [Kashid, Kiwi-Minsker 2009] beschrieben sind. Hierbei war einerseits die Suche nach neuen Reaktoren, die den Umsatz und die Selektivität dieser Reaktion maximieren, Ziel der Untersuchungen. Andererseits trägt die Aufdeckung optimaler Betriebsparameter in Mikroreaktoren auch zur Verbesserung des

konventionellen Prozesses bei. Dabei sind die bisherigen Untersuchungen in mikrostrukturierten Reaktoren im Gegensatz zu dieser Arbeit auf eine einfache Reaktionsführung im Gleichstrom beschränkt [Sahoo et al. 2007]. Die folgende Übersicht über den Stand der Technik umfasst daher nur die relevante Literatur mit Bezug zu mikrostrukturierten Apparaten.

Im Bereich der Mikroreaktoren sind besonders die Arbeiten von Burns and Ramshaw hervorzuheben. Die beiden Wissenschaftler der Universität Newcastle verwendeten zur Untersuchung der Nitrierung von Benzol und Toluol erstmalig eine flüssig-flüssig Pfropfenströmung in Kapillaren und etablierten damit diesen Typ von Mikroreaktoren [Burns, Ramshaw 1999; Burns, Ramshaw 2001]. Für die Untersuchung der Benzolnitrierung wurde ein Kapillarreaktor aus 316er Stahl mit einem T-förmigen Mischer verwendet. Um isotherme Reaktionsbedingungen zu erreichen, wurden die gewickelten Kapillaren mit Innendurchmessern von 127, 178 und 254 μm und Längen von 50 – 183 cm in einem Thermostatbad auf 60, 75 bzw. 90 $^{\circ}\text{C}$ temperiert. Das verwendete Volumenverhältnis der wässrigen Säure zur organischen Phase betrug $\lambda_{\text{aq.org}} = 10,5 : 1$. Anhand der verwendeten Konzentrationen der Salpetersäure in der Nitriersäure von 2,6 – 4,9 % ergeben sich somit molare Verhältnisse von Benzol zu HNO_3 von 0,8 – 1,8 : 1. Die Konzentration der Schwefelsäure betrug 70 – 85 %. Der Vergleich der Nitrierungsgeschwindigkeiten zwischen den verschiedenen Kapillardicken bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit zeigt, dass in der dünnsten Kapillare eine ca. 2,6-fach höhere Reaktionsrate erzielt wird. Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit zwischen 2,0, 7,7 und 18,5 cm/s in der 178 μm Kapillare bei 90 $^{\circ}\text{C}$, einer HNO_3 Konzentration von 4,0 % und den verschiedenen H_2SO_4 Konzentrationen konnte gezeigt werden, dass sowohl höhere Strömungsgeschwindigkeiten als auch höhere H_2SO_4 Konzentration zu einer höheren Reaktionsrate führen. Hierbei ist der Effekt der Strömungsgeschwindigkeit erwartungsgemäß bei höheren H_2SO_4 Konzentration und damit im stärker stofftransportlimitierten Bereich größer. Entsprechend wurde aus weiteren Experimenten mit Nitriersäurekonzentrationen ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$) von 72 % : 4,5 %, 78 : 4,9, 73 : 2,6 und Verweilzeiten von 8, 16 und 25 s gefolgert, dass auf die Folgenitrierung des Nitrobenzols zu Dinitrobenzol insbesondere die H_2SO_4 -Konzentration Einfluss hat. Während der Einfluss der Temperatur auf die Dinitrobenzolbildung nur gering ist, ist dieser jedoch bei der Bildung von Phenol entscheidend.

Analog zur Untersuchung der Benzolnitrierung nutzen Burns und Ramshaw einen Kapillarreaktor mit Pfropfenströmung für Studien mit Toluol und Nitriersäure [Burns, Ramshaw 2002]. In einer PTFE-Kapillare mit 150 μm Innendurchmesser konnte erneut der positive Effekt von höheren Strömungsgeschwindigkeiten gezeigt werden. Für die Toluolnitrierung wird beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Strömungsgeschwindigkeit hoch einem Exponenten ist. Der Exponent ist von der Schwefelsäurekonzentration abhängig und beträgt 0,42 bzw. 0,92 für 49 % bzw. 80% H_2SO_4 .

Ebenfalls haben Dummann et al. in vorangegangenen Arbeiten Untersuchungen der Nitrierung von Benzol im Kapillarreaktor durchgeführt [Dummann 2007; Dummann et al.

2003]. Hierin wird der Aufbau des Kapillarreaktors, welcher aus dem Mischelement und der namensgebenden Kapillare besteht, variiert, um den Einfluss der Pfropfengeometrie und der Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Reaktionszeit genauer zu betrachten. Das Phasenverhältnis von Nitriersäure zu Benzol beträgt hierbei immer $\lambda_{\text{aq.org}} = 8 : 1$. Als Innendurchmesser der PTFE-Kapillaren als auch der T-förmigen Mischer wurden 0,5, 0,75 und 1,00 mm gewählt. Die Untersuchungen ergaben, dass nicht nur die Reaktion von Benzol zu Nitrobenzol durch den höheren Stofftransport bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten beschleunigt wird, sondern auch die Bildung der phenolischen Nebenprodukte. Hingegen wird die Folgereaktion von Nitrobenzol zu Di- oder Trinitrobenzol bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten verringert. Da die Bildung der unerwünschten Nebenprodukte unterschiedlich auf den verbesserten Stoffübergang reagiert, wird gefolgert, dass die phenolischen Nebenprodukte in einer zur Hauptreaktion konkurrierenden Parallelreaktion aus Benzol gebildet werden. Die Vorteile des Kapillarreaktors wurden des Weiteren für kinetische Experimente eingesetzt. Die ermittelten kinetischen Parameter wurden in einem einfachen Zweiphasenmodell implementiert (vgl. Abschnitt 6.2). Hiermit wurde hinsichtlich eines vollständigen Benzolumsatzes und einer minimierten Bildung der stark toxischen Nebenprodukte ein optimiertes Temperaturprofil berechnet.

Zur genaueren Aufklärung von Kinetiken und Mechanismen von Nitrierungen haben Antes et al. vom Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT verschiedene Mikroreaktoren mit Online-Analytik wie Fourier-Transformierte-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Thermographie gekoppelt [Antes et al. 2003]. Darüber hinaus wird der Reaktorausstrag in Eiswasser gequenchet und direkt einem HPLC-System zugeführt. Die verwendeten Mikromischer aus Silizium mit charakteristischen Kanalbreiten von 250 μm arbeiten nach dem Prinzip des ‘split-and-recombine’. Um die Reaktionszeit zu variieren, werden Kapillaren als Verweilzeit-strecke an den Mikromischer angehängen. Bei der Untersuchung der Nitrierung von Toluol wird rauchende Salpetersäure ohne zusätzliche Schwefelsäure als Nitriermittel verwendet, um die energieintensive Aufbereitung der Schwefelsäure zu umgehen. Die höchsten Ausbeuten von einfachnitriertem Nitrotoluol von 89 – 92 % werden bei Reaktionszeiten von 3 s und Reaktortemperaturen von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die zudem auftretende erhöhte Selektivität zu para-Nitrotoluol wird ebenfalls auf die große Phasengrenzfläche im Mikroreaktor zurückgeführt. In weiteren Arbeiten wurde die Einfachnitrierung von Naphthalin unter moderaten Reaktionstemperaturen [Antes et al. 2001] und die gekoppelte Nitrierung von Harnstoff und dialkylsubstituierten Thioharnstoff [Löbbecke et al. 2000] untersucht. Insbesondere bei Letzterem war die Überwachung des Reaktionsfortschritts über den transparenten Mikroreaktor mittels FTIR besonders vorteilhaft.

Die Benzolnitrierung wurde von Wissenschaftlern um Doku und Haswell an der Universität von Hull als Modellreaktion verwendet, um die Möglichkeiten eines Mikroreaktors mit einer elektronenfeldinduzierten Strömung zu demonstrieren [Doku et al. 2001]. Hierzu wird zuerst in einer elektroosmotischen Strömung das Benzol als tensidstabilisierte Mikroemulsion in Wasser erhalten. Der ionischen Charakter des Tensids Natriumlaurylsulfat ermöglicht die

Beeinflussung der organischen Tröpfchen im elektrischen Feld. Zusätzlich wird 1-Butanol verwendet, um eine stabile Mikroemulsion mit der gewählten Methode darstellen zu können. Die Nitriersäure mit molaren Konzentrationsverhältnissen ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$) in Wasser von 8,42 M : 4,03 M bis 1,22 : 0,53 wird durch ein elektrisches Feld orthogonal in einem 200 μm breitem und 100 μm tiefen Kanal aus Borosilikatglas eingebracht. Anschließend wird die Mikroemulsion durch ein zweites Feld durch den Kanal bewegt, sodass sich ein Segment aus Nitriersäure und eines aus der benzolhaltigen Mikroemulsion bilden. Durch sequenzielle Wiederholung dieses Vorganges werden der Pfropfenströmung ähnliche Flüssigkeitssegmente von <4 nl erzeugt, die den Kanal durchströmen. Abhängig von der Injektionszeit der beiden Phasen, welche jeweils zwischen 5 – 180 s variierte wurde, und der zusätzlicher Verweilzeit von bis zu 60 s im Mikrokanal ohne Strömung werden Nitrobenzolausbeuten von bis zu 65 % erzielt. Die summierten Ausbeuten der mehrfach nitrierten Nebenprodukte betragen hierbei jedoch ca. 10 %.

4.3 Heterogene Katalyse in Mikroreaktoren

Die Integration von Feststoffen in mikrostrukturierte Reaktoren stellt entweder hinsichtlich der Fixierung dieser oder der Verstopfungsgefahr durch diese eine besondere Herausforderung dar. Daher finden in der Literatur feststoffkatalysierte Synthesen im Gegensatz zu fluiden Systemen weit weniger Beachtung. In Mikroreaktoren werden heterogenen Katalysatoren in Form von Festbetschüttungen, beschichteten Wänden oder Suspensionskatalysatoren verwendet, wobei Suspensionen in Pfropfenströmung einen neuartigen Ansatz darstellen.

Die Firma Lonza hat in einer Studie systematisch das Potenzials der Mikroverfahrenstechnik bei der Anwendung auf existierende Synthesen untersucht [Roberge et al. 2005]. In der von der Literatur viel zitierten Studie wird abgeschätzt, wie viele der verwendeten Verfahren bei Lonza zur Produktion von Feinchemikalien und Pharmazeutika von den prozessintensivierenden Eigenschaften der Mikroreaktoren profitieren würden. Von den bisher diskontinuierlich durchgeführten Verfahren würden unter kinetischer Betrachtung 50 % von einer Umwandlung in ein kontinuierliches Verfahren profitieren. Da mikrostrukturierte Apparate generell kontinuierlich arbeiten und sich gerade auch kleine Mengen an Feinchemikalien hierin ökonomisch herstellen lassen würden, ergibt sich ein entsprechendes Potenzial für Mikroreaktoren. Werden hingegen neben den kinetischen Faktoren auch die verschiedenen an der Reaktion involvierten Phasen, also Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe, berücksichtigt, vermindert sich das Intensivierungspotenzial auf nur noch 19 % der untersuchten Reaktionen. Dies ist darin begründet, dass in 63 % aller kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Reaktionen Feststoffe entweder als Reaktand, Katalysator oder Produkt beteiligt sind. Da die Autoren der Studie kein zufriedenstellendes Konzept zur Handhabung

von Feststoffen in Mikroreaktoren finden konnten, wurde die Auswahl auf homogene sowie gas-flüssig und flüssig-flüssig Reaktionen beschränkt.

Ein Beispiel für die Verblockungsproblematik ist die flüssig-flüssig Darzens Glycidester-synthese, welche im Rahmen des Forschungsprojektes Mikroverfahrenstechnik μ VT untersucht wurde [Micro Chem Tec μ VT 2005]. Das bei der Reaktion ausfallende Natriumchlorid blockiert die Mikrokanäle, weshalb eine starke Verdünnung des Reaktionsgemisches benutzt wird. Hierbei wird der Leitsatz der Mikroverfahrenstechnik, dass zur Prozessintensivierung die Mikrostruktur an die Reaktionsbedürfnisse angepasst wird, jedoch ad absurdum geführt.

Industriell erfolgt der Kontakt zwischen Fluiden und Feststoffen in verschiedenen Reaktortypen, in denen der Katalysator in einer Festbetschüttung, Suspension, Wirbelschicht oder auf einem Träger an der Reaktorwand vorliegt. Bis auf die Wirbelschichtreaktoren können diese Prinzipien auch auf Mikroreaktoren übertragen werden (vgl. Abbildung 4-4).

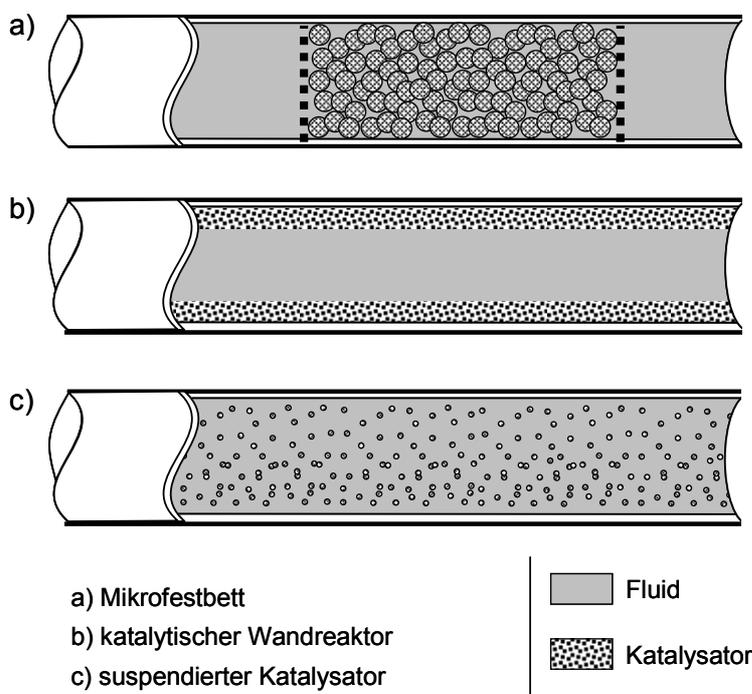


Abbildung 4-4: Prinzipielle Integrationsmethoden für heterogene Katalysatoren in Mikrokanälen

Dabei sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen Konzepte oft analog zu den makroskopischen Apparaten. Festbettreaktoren weisen einen relativ einfachen Aufbau auf und der Katalysator kann einen großen Anteil - zwischen 60 – 65 % - des Reaktorvolumens einnehmen. Durch das resultierende, relativ geringe Zwischenkornvolumen ϵ ergeben sich allerdings hohe Druckverluste. Da hohe Verweilzeiten erreicht werden können, eignen sich Festbettreaktoren auch für langsamere

Reaktionen, die relativ große Mengen an Katalysator benötigen. Aufgrund der unzureichenden radialen Wärmeleitung der Schüttung und der Fehlverteilung des strömenden Fluides, z.B. durch Randgängigkeit, ergeben sich auch in Mikrofestbetten speziell für schnelle, exotherme Reaktionen Probleme, wie Hot-Spot Bildungen [Güttel, Turek 2010]. Für stark exotherme Gas-Feststoff-Reaktionen sind daher Wirbelschichten besser geeignet, die aufgrund der geringen Freiräume im Reaktorvolumen für die Partikelbewegungen bzw. wegen des abrasiven Verschleißes in Mikrostrukturen unbedeutend sind. Durch die Aufbringung des Katalysators an die Reaktorwand oder an strukturierte Einbauten, wie z.B. Monolith- oder Wabenträger, kann der Druckverlust reduziert und der Wärmetransport verbessert werden. Da

jedoch auch der Katalysatorinhalt abnimmt, ist diese Technik industriell allgemein nur für sehr schnelle, stark exotherme Gasphasenreaktionen interessant [Becker 2002; Zhong 2006]. Das Suspendieren feiner Katalysatorpartikel in der flüssigen Reaktionsphase erlaubt einen hohen flüssig-fest Stofftransport und eine gute Nutzung des Katalysators. Allerdings ist die Abtrennung der Partikel durch Sedimentation oder Filtration langwierig bzw. technisch aufwendig. Des Weiteren kann die starke Rückvermischung im kontinuierlichen Betrieb zur Herabsetzung der Selektivität führen [Kashid, Kiwi-Minsker 2009].

Die Anwendung von heterogen katalysierten Reaktionen in Mikroreaktoren beschränkt sich bisher auf immobilisierte Feststoffkatalysatoren mit einphasiger und mehrphasiger Gas- und Flüssigkeitsströmungen in Mikrofestbettreaktoren bzw. mit Wandkatalysatoren beschichteten Mikrostrukturen. Im Folgenden werden die bestehenden Konzepte zur Integration von Feststoffen in Mikrostrukturen, sowie das neuartige Prinzip der Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen erläutert.

4.3.1 Mikrostrukturierte Festbettreaktoren

Katalysatorschüttungen in Mikrokanälen gehören aufgrund ihres einfachen Aufbaus, in welchen herkömmlich präparierte Katalysatorpartikel zum Einsatz kommen, zu den ältesten Mikroreaktorsystemen.

Seit den 1980er ist die Verwendung von sogenannten Mikrofestbetten zur Katalysatorcharakterisierung für das Fluid Catalytic Cracking (FCC) von der American Society for Testing and Materials (ASTM) als Standardtestmethode empfohlen und reguliert [ASTM International 2005a; ASTM International 2005b]. Während die äußeren Abmessungen des Reaktorrohrs mit 14 mm Innendurchmesser noch relativ groß sind, stellt die Katalysatorschüttung aus Partikel mit Größen zwischen 44 μm und 210 μm einen mikrostrukturierten Reaktionsraum dar.

Anfang des 21. Jahrhunderts werden von Arbeitsgruppen am MIT und der Hull University um Jensen bzw. Haswell Mikrofestbetten beschrieben, in denen die Katalysatorschüttung selber in einem Mikrokanal vorliegt [Greenway et al. 2000; Losey et al. 2001]. Haswell et al. haben eine modifizierte Suzuki Kopplung mit 1,8 % Palladium auf Silicapartikeln in einem 300 μm breiten und 115 μm tiefen Mikrokanal untersucht, in dem das Reaktionsgemisch mittels Elektroosmose bewegt wird. Die dreiphasige Hydrierung von Cyclohexen in einem einzelnen 625 μm breiten Kanal und in zehn parallelen Mikrokanälen wurde von Jensen et al. untersucht. Drei Siebfraktionen von 53 – 75 μm , 36 – 38 μm und <36 μm der Katalysatorpartikel mit 1 bzw. 5 % Platin auf Aluminiumoxid wurden verwendet. Gegenüber einem Festbett im Labormaßstab werden um bis zu einem Faktor 100 größere k_{1a} -Werte von 5 – 15 s^{-1} gemessen. Die Katalysatorpartikel werden zur Befüllung jeweils durch einen gesonderten Eingang als Suspension eingetragen und von einer kleineren Mikrostruktur am Ausgang zurückgehalten.

Neben diesen einfachen unregelmäßigen Schüttungen wurden auch aufgrund des hohen Druckverlustes und der ungleichmäßigen Durchströmung komplexere Mikrofestbetten entwickelt. So verwenden Huang et al. statt einer einzelnen kanalbreiten Rückhaltestruktur einen Mikroreaktor mit tausenden von „Katalysatorfallen“ [Huang et al. 2009]. Diese Fallen bestehen jeweils aus vier, trapezförmig angeordneten Pfosten mit einer großen Öffnung von 35 μm . Da der Ausgang und die seitlichen Öffnungen lediglich 15 μm bzw. 10 μm betragen, werden die Katalysatorpartikel mit Durchmessern von 20 – 25 μm zurückgehalten. Die Hydrierung von 3-Nitrotoluol mit Wasserstoff wurde erfolgreich durchgeführt, jedoch konnten nur ca. 20 % der Katalysatorfallen beladen werden.

Es existiert eine Vielzahl von Untersuchungen für heterogen katalysierte Gasphasen- oder Flüssigreaktionen mit einfachen Schüttungen in Mikrostrukturen, wie sie unter Anderem in [Kashid et al. 2009] aufgelistet werden. Das Konzept bietet die Vorteile, dass ein (zerkleinerter) konventionell präparierter Katalysator verwendet werden kann und außer einer feinen Rückhaltestruktur keine besonderen Voraussetzungen an die Gestaltung des Mikroapparates besteht. Ferner kann dieser sogar mesoskopische Dimensionen aufweisen, da die Mikrostruktur durch die Freiräume zwischen den Katalysatorpartikeln gebildet wird. Gegenüber konventionellen Festbetten wird der Wärmetransport durch die reduzierten Reaktorabmessungen verbessert und der Einfluss von Film- und Porendiffusion durch die kleinen Partikelabmessungen verringert. Jedoch weisen Mikrofestbettschüttungen hohe spezifische Druckverlustwerte auf, weshalb typischerweise nur geringe Strömungsgeschwindigkeiten verwendet werden. Bei gröberer Schüttungsfraction hingegen treten auch in Mikroreaktoren Fehlverteilungen der Strömung durch Randgängigkeiten auf [Güttel, Turek 2010].

4.3.2 Katalytisch beschichtete Mikroreaktoren

Der in der Mikroreaktionstechnik am häufigsten verwendete Ansatz zur Integration von heterogenen Katalysatoren stellt die Beschichtung der Mikrostrukturwände mit dem Katalysator dar. Das Prinzip ist analog zu keramischen oder metallischen beschichteten Monolithen oder Wabenkörpern, wie sie z.B. bei der Abgasbehandlung in Automobilen verwendet werden.

Aufgrund der vorgegebenen Mikrokanalstruktur mit größeren Strömungsquerschnitten gegenüber den Mikrofestbetten werden in katalytischen Wandreaktoren ein geringerer Druckverlust und eine gleichmäßigere Verteilung der Fluidströme erzielt. Zudem ist ein hervorragender Wärmetransport vom Katalysator über die Reaktorwand durch den direkten Kontakt der selbigen gewährleistet, weshalb sie besonders für sehr schnelle, stark exotherme Gasphasenreaktionen geeignet sind. In zahlreichen Arbeiten wurden aufgrund der nahezu isothermen Fahrweise verbesserte Selektivitäten und Ausbeuten erzielt.

Jedoch ist das Aufbringen einer homogenen Schicht der unterschiedlichen Wandkatalysators über die gesamte Mikrostruktur kompliziert, wie sich aus der Vielzahl der verwendeten

Techniken ableiten lässt [Meille 2006]. Eine extreme Maßnahme, um dieses Problem zu umgehen, haben Wörz et al. bei der Untersuchung der oxidativen Dehydrierung von Alkoholen ergriffen und die gesamte Mikrostruktur aus dem verhältnismäßig günstigen Katalysatormetall Silber gefertigt [Wörz et al. 2001].

Mikrokanäle weisen generell eine nicht ausreichend große geometrische Oberfläche auf, um eine große katalytischaktive Oberfläche und damit eine hohe volumenspezifische Aktivität zu erzeugen. Daher wird typischerweise zuerst ein poröser Katalysatorträger aufgetragen. Auf diesem wird anschließend der Katalysator aufgebracht. Hierzu haben Klemm et al. abgeschätzt, dass bei gleichen Katalysatoraktivitäten die Dicke eines Wandkatalysator zwischen 300 µm bis 1000 µm betragen muss, um entsprechende Raum-Zeit-Ausbeuten eines Festbetts in einem Rohrbündelreaktor zu erzielen [Klemm et al. 2007]. Bei schnellen Reaktionen weisen solche Schichtdicken jedoch analog zu konventionellen Katalysatorformkörper Limitierungen durch Porendiffusion auf. Um die geometrische Oberfläche und den Katalysatorinhalt der Mikroreaktoren zu vergrößern, kann eine feinere Strukturierung z.B. durch eine Matrix von Säulen [Losey et al. 2001] oder parallel angeordnete Katalysatordrähten [Horny et al. 2004] in so genannten „structured catalytic beds“ erfolgen.

Neben den negativen Einflüssen dicker Katalysatorschichten auf den Wärme- und Stofftransport kann deren Präparation zudem zu unbefriedigenden Kompromissen bezüglich mechanischer Stabilität und der Adhäsion des Katalysators an der Wand mit den Ansprüchen an die katalytische Aktivität führen. So besteht die Gefahr des Abplatzen des typischerweise keramischen Katalysatorträgers aufgrund des zur metallischen Kanalwand unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Zudem sind geringe Schichtdickentoleranzen einzuhalten, um eine gleichmäßige Katalysatoraktivität und Durchströmung der Mikrokanäle zu erhalten [Schwarz et al. 2010]. Die Schwierigkeiten beim Austausch von desaktiviertem Katalysator oder der Neubeschichtung mit frischem Katalysator stellt einen weiteren Schwachpunkt dieses Konzeptes dar.

4.3.3 Suspensierte Katalysatoren in Mikroreaktoren

Aufgrund der Verstopfungsproblematik bei der Verwendung von suspendierten Feststoffen in Mikroreaktoren existieren nur vereinzelte Beispiele, die dieses Konzept verfolgen. Zudem beschränken sich die meisten Untersuchungen auf suspendierte Nanopartikel, welche sich im Fluid praktisch homogen verhalten. Eine alternative Technik zur Nutzung heterogener Katalysatoren könnten suspendierte Katalysatoren in zweiphasigen Pfropfenströmungen darstellen, da die Partikel durch die Oberflächenkräfte und die sekundären Zirkulationsströmungen zuverlässig in Suspension gehalten werden.

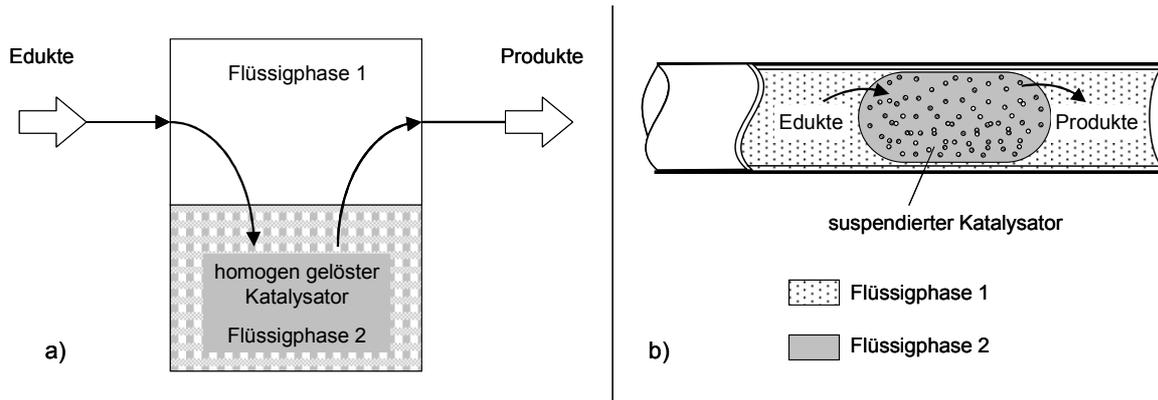
Wie in konventionellen Apparaten führen in Suspensionen gelöste Feststoffe zum Abrieb des Wandmaterials. Jedoch haben wenige zehntel Millimeter Abrieb in Mikrostrukturen, deren Wandstärke und Kanalbreite ebenfalls nur wenige zehntel Millimeter betragen, zerstörende Wirkung. Ausgefällte Partikel, Polymere oder sonstige Feststoffe können sich an den

Mikrostrukturen ablagern, diese verstopfen und damit blockieren [Kirschneck, Marr 2006]. Studien mit konventionellen Suspensionskatalysatoren in kleinen Reaktionskanälen sind lediglich in Zusammenhang mit Mikroreaktoren der Firma Corning bekannt, deren verwendeter Glasreaktor jedoch einen Kanalquerschnitt von mehreren Millimetern aufweist [Corning Inc. 2010]. Weitere Untersuchungen beschäftigen sich hauptsächlich mit der Herstellung von Pigmenten und der Synthese von Nanopartikeln [Günther et al. 2008; Kim et al. 2002; Rüfer et al. 2009]. Hierbei werden auch Pfropfenströmungen verwendet, in denen die Zirkulationsströmung erfolgreich für die schnelle Vermischung von zwei wässrigen Eduktphasen im dispersen Pfropfen bei der Synthese bzw. Ausfällung von verschiedenen monodispersen Nanopartikeln verwendet wird [Jongen et al. 2003; Khan et al. 2004; Li et al. 2009]. Jedoch fungieren die Partikel in diesen Beispielen nicht als Katalysator und die Lösungen verhalten sich aufgrund der geringen Abmessung und Konzentration der Nanopartikel quasi homogen. Daher besitzen die Ergebnisse nur eine geringe Signifikanz für heterogene Reaktionssysteme mit wesentlich größeren Katalysatorpartikeln.

Hingegen können flüssig-flüssig Pfropfenströmungen eine Alternative für heterogene Katalyse in Mikroreaktoren sein. Der Einsatz von Suspensionskatalysatoren bei Flüssigphasenreaktionen in Mikroreaktoren setzt voraus, dass die verwendeten Katalysatorpartikel deutlich kleiner als die charakteristischen Abmessungen der Mikrokanäle sind, um Verstopfungen vorzubeugen. Zur besseren Rückgewinnung von solchen feinen Katalysatorpartikeln (1 - 10 μm) im Reaktorausstrag, kann man anstelle von Filtration oder Sedimentation die Benetzungseigenschaften der Partikel ausnutzen. Das Konzept der Suspensionskatalyse in flüssig-flüssig Pfropfenströmungen beinhaltet daher die Suspendierung der feinen Katalysatorpartikel in einer der beiden Flüssigphasen, die die Katalysatormaterie bevorzugt benetzt. Die Partikel verbleiben aufgrund der Benetzungseigenschaften in dieser Phase und die Katalysatorabtrennung kann durch eine einfache Flüssigphasentrennung erfolgen.

Das zweite Fluid oder die darin gelösten Komponenten können entweder an der katalytischen Reaktion teilnehmen oder inert sein. Im erstgenannten Fall ergibt sich eine starke Ähnlichkeit des Reaktionssystems zum Konzept der *flüssig-flüssig Zweiphasentechnik* in der homogenen Katalyse [Behr 2008; Cornils et al. 2005]. Hierbei wird eine Katalysatorträgerphase verwendet, um den (homogenen) Katalysator in einem geeigneten Reaktionsmedium vorliegen zu haben und diesen leichter von der zweiten Produktphase abzutrennen (vgl. Abbildung 4-5).

Die Erweiterung des Reaktionssystems um eine (inerte) Flüssigphase zu einer flüssig-flüssig Pfropfenströmungen kann zudem zur Vermeidung von Abrieb und Ablagerung beitragen. Liegt die Suspensionslösung als disperse Phase vor, wird der direkte Kontakt des Feststoffes mit der Mikroreaktorwand durch den Wandfilm der kontinuierlichen Phase verhindert. Daneben unterliegen die Partikel durch die innere Zirkulationsströmung in den Pfropfen einer ständigen Durchmischung. Hierdurch wird die Sedimentation der Partikel verringert und es werden kleinere Strömungsgeschwindigkeiten zur Aufrechterhaltung der Suspension benötigt.



a) Flüssig-Flüssig Zweiphasentechnik in der homogenen Katalyse
 b) Pfropfenströmung mit suspendiertem heterogenem Katalysator

Abbildung 4-5: Vergleich zwischen flüssig-flüssig Pfropfenströmungen mit suspendierten Katalysatoren und der flüssig-flüssig Zweiphasentechnik in der homogenen Katalyse

Die Kombination aus Suspensionskatalysatoren und flüssig-flüssig Pfropfenströmungen ermöglicht auch exzellente Katalysatorzugänglichkeit. So haben die verwendeten Katalysatoren aufgrund der kleinen Partikeldimensionen eine große spezifische katalytische Oberfläche. Diese ist durch die gute Durchmischung der Partikel frei zugänglich. Zudem verringern die starke Zirkulationsströmung innerhalb der Pfropfen und die hohen spezifischen Phasengrenzflächen die Ausbildung von steilen Konzentrationsgradienten. Hierdurch werden externe Stofftransportlimitierungen am Katalysator reduziert.

Ein weiterer Vorteil dieses Konzeptes gegenüber Mikrofestbett- und katalytischen Wandreaktoren ist, dass der Katalysator einfach ausgetauscht werden kann. So kann deaktivierter Katalysator ersetzt oder neue Katalysatoren ohne weitere apparative Änderung eingesetzt werden, da dieser nicht in der Mikrostruktur fixiert ist. Damit entspricht das System dem Bedarf nach der Entwicklung von flexiblen und vielseitigen Mikroreaktoren, die Feststoffe handhaben und als Vielzweckanlagen eingesetzt werden können, welchen die Autoren der eingangs erwähnten Studie von Lonza sehen.

Bis zur Veröffentlichung von Teilergebnissen aus dieser Arbeit im Rahmen der 11. International Conference on Microreaction Technology (IMRET11) in 2010 [Ufer et al. 2010b] findet sich die Idee der Suspensionskatalyse in Mikroreaktoren in keinem Übersichtsartikel zu Reaktionen in Mikroreaktoren. Der erst kürzlich erschienene Übersichtbeitrag von Scheiff und Agar fasst die jüngsten Entwicklungen zusammen [Scheiff, Agar 2013]. Hinsichtlich flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmungen haben Olivon und Sarrazin Katalysatoren für die Alkylierung von Anisol in selbiger getestet [Olivon, Sarrazin 2013]. Die kontinuierliche, ölige Flüssigphase in den Kapillaren mit 2,2 mm Innendurchmesser ist hierbei inert. Zudem wird die Hydrodynamik von Zeolite-Partikeln und Katalysatorpartikel mit Palladium auf Aktivkohle mit Partikeldurchmessern von $\sim 10 \mu\text{m}$ und Feststoffbeladungen bis 5 g/L untersucht. Insbesondere befassen sich nachfolgenden Arbeiten zur Thematik von Scheiff mit der genaueren Beschreibung der Hydrodynamik von Aluminiumoxid- und

Siliziumdioxid-Partikeln mit Partikeldurchmessern von 40 bzw. 10 μm in FEP-Kapillaren mit 1,0 mm Innendurchmesser [Scheiff 2015].

4.4 Katalytische Transferhydrierung

Der Hydrierung kommt in der chemischen Industrie wegen ihrer häufigen Anwendung eine besondere Bedeutung zu. Meist wird die Reaktion mit elementarem Wasserstoff an Übergangsmetallkatalysatoren bei hohen Temperaturen und Drücken vorgenommen [Cervený 1986]. Alternativ kann der Wasserstoff durch einen Wasserstoffspender zur Verfügung gestellt werden. Diese Art der Reduzierung wird katalytische Transferhydrierung (engl.: Catalytic Transfer Hydrogenation, CTH) genannt. Hierbei wird der Wasserstoff von einem Donor (D) auf die zu hydrierende Gruppe, den Akzeptor (A), über einen Katalysator (Kat.) in entsprechenden Lösungsmitteln übertragen (vgl. Reaktionsgleichung (4-3)). Die Vorteile der CTH gegenüber der Verwendung von elementarem Wasserstoff als Donor sind neben den wesentlich milderen Reaktionsbedingungen vor allem der Ausschluss von Gefahren, die vom gasförmigen Wasserstoff ausgehen [Johnstone et al. 1985]. Zusätzlich bietet die CTH den Vorteil, die Reaktion durch Variation des Wasserstoffdonors beeinflussen und so auf Selektivitätsprobleme reagieren zu können [Brieger, Nestrück 1974].



Die heterogene CTH wird in der vorliegenden Arbeit als Modellreaktion gewählt, da durch die entsprechende Wahl des Donors und Akzeptors ein flüssig-flüssig-fest Reaktionssystem gebildet wird, in dem alle Phasen an der Reaktion teilnehmen. In dem Mehrphasensystem ist neben den Konzentrationsgradienten am Katalysator auch der Stofftransport zwischen den beiden Flüssigphasen von Bedeutung, welcher durch den Einsatz von Mikroreaktionstechnik intensiviert werden kann.

4.4.1 Zusammensetzung und Auswahl des Reaktionssystem

Um das Prinzip der Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen zu demonstrieren, wird ein gut zugängliches, dreiphasiges Reaktionssystem ausgewählt, das hohe Reaktionsraten aufweist und keine unerwünschten Nebenprodukte bildet. Die katalytische Transferhydrierung von m-Nitrotoluol mit Kaliumformiat und Wasser an einem Palladiumkatalysator stellt ein solches System dar.

Neben den am weitesten verbreiteten Reaktionstypen der CTH, der Hydrierung von ungesättigten Bindungen in Olefinen und Acetylenen [Brieger, Nestrück 1974; Vol'pin et al. 1971], von Carbonyl-Gruppen [Kleiderer, Kornfeld 1948], Azo-Gruppen [Ho, Olah 1977] und Nitril-Gruppen [Kindler, Lührs 1966; Kindler, Lührs 1967], kommt der Hydrierung von

Nitro-Gruppen zu Amino-Gruppen eine große Bedeutung zu [Braude et al. 1954; Brieger, Nestrück 1974; Johnstone et al. 1985]. Die Hydrierung von Nitro-Gruppen hat für die Untersuchungen im Kapillarreaktor den Vorteil, dass sie sehr hohe Umsätze bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ermöglicht und bei geeigneten Donoren und Akzeptoren keine nennenswerten Neben- und Folgeprodukte hervorbringt. Zusätzlich ist die Hydrierung von einer Vielzahl an Verbindungen mit Nitro-Gruppen untersucht worden, sodass zwischen vielen bereits untersuchten Donoren und Akzeptoren gewählt werden kann [Ram, Ehrenkaufner 1984]. Tabelle 4-2 und Tabelle 4-1 listen die wichtigsten Donor- bzw. Akzeptormoleküle bei der CTH von Nitro-Verbindungen auf.

Da der Großteil der Nitroverbindungen unpolare Stoffe sind, sollte der Wasserstoffdonor polare Eigenschaften haben, damit die Reaktanden in jeweils einer der nichtmischbaren Flüssigphasen vorliegen. Unter Ausschluss der Donormoleküle, welche sich entweder nur in geringem Maße in Wasser lösen oder unerwünschte gasförmige Nebenprodukte bilden, weisen die Alkalimetallformiate typischerweise die höchsten Reaktionsraten auf. Die Alkalimetallformiate zersetzen sich zwar mit Wasser an der Katalysatoroberfläche zu Bicarbonaten und Wasserstoff, allerdings macht diese Reaktion im Vergleich zur eigentlichen Hydrierungsreaktion weit weniger als 2 % aus [Wiener et al. 1991]. Bei der Hydrierung der Nitro-Gruppen mit Alkalimetallformiat fällt neben der Amino-Gruppe als Reaktionsprodukt auch das Bicarbonat des Alkalimetalls an. Da das Bicarbonat des Kaliums gegenüber dem des Natriums eine sehr große Löslichkeit in wässriger Lösung besitzt und letzteres zudem zur Zersetzung neigt, wird Kaliumformiat als Wasserstoffdonor für die Modellreaktion ausgewählt. In der Reaktion dient das Wasser sowohl als Lösungsmittel als auch zusätzlich als Wasserstoffdonator.

Allgemein haben aromatische Nitroverbindungen als Wasserstoffakzeptor, wie sie in Tabelle 4-1 gelistet sind, entscheidend kürzere Reaktionszeiten als die aliphatischen [Entwistle et al. 1977; Ram, Ehrenkaufner 1984]. Innerhalb der Gruppe der Aromaten weist m-Nitrotoluol die schnellsten Reaktionsraten und die geringste Umweltgefährdung auf. Aus diesem Grund wird m-Nitrotoluol als Wasserstoffakzeptor für die Modellreaktion verwendet. Das Reaktionsprodukt ist m-Toluidin (vgl. Abbildung 4-6). Neben- oder Folgeprodukte werden nicht berichtet [Wiener et al. 1991].

Als Katalysatoren in der CTH werden vorwiegend Edelmetalle (Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium oder Iridium) auf einem Trägermaterial oder Raney-Nickel-Katalysatoren [Ayyangar et al. 1983; Monti et al. 1983], vereinzelt auch Eisen-(III)-chlorid [Hirashima, Manabe 1975] verwendet. Aus dieser Auswahl sind die auf Palladium basierenden Katalysatoren die effektivsten und werden hauptsächlich zur Hydrierung von Nitroverbindungen verwendet [Johnstone et al. 1985]. Um die Zersetzung des in Wasser gelösten Wasserstoffdonators am Katalysator zu verringern, wird ein hydrophober Katalysatorträger verwendet.

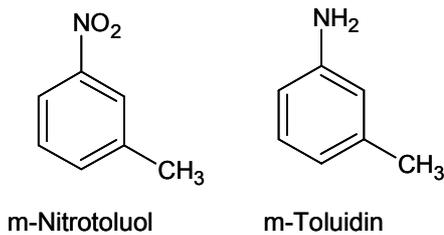
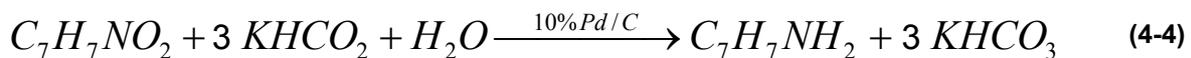


Abbildung 4-6: m-Nitrotoluol und m-Toluidin

Bei der Hydrierung von Nitrotoluolen ist die absolute Menge an Palladium, die dem Reaktionsgemisch zur Verfügung steht, für einen hohen Umsatz entscheidend, nicht jedoch wie hoch die Partikel beladen sind [Wiener et al. 1991]. Da für die Hydrodynamik der Pfropfenströmung eine geringe Beladung der Flüssigkeit mit

Feststoff vorteilhaft ist, werden mit 10 Gew.-% Palladium beladene Kohlepartikel verwendet.

Die Gesamtreaktionsgleichung der Hydrierung ergibt sich somit zu Gleichung (4-4).



4.4.2 Reaktionsmechanismus des verwendeten Systems

Wiener et al. haben eine ausführliche Untersuchung der katalytischen Transferhydrierung von p-Nitrotoluol mit Kaliumformiat an Palladium durchgeführt, die in dieser Arbeit mit m-Nitrotoluol angewendet wird [Wiener et al. 1991]. Die Ergebnisse sind auf die anderen Isomere des Nitrotoluols übertragbar und werden als Anhaltspunkte für den Mechanismus und die optimalen Zusammensetzungen verwendet.

Der von Wiener et al. vorgeschlagene Mechanismus sieht vor, dass alle drei Reaktanden, das m-Nitrotoluol, das Formiat-Ion und das Wasser, konkurrierend an eine aktive Stelle des Katalysators adsorbiert werden. Hierbei nimmt die Affinität der Stoffe zum Katalysator in folgender Reihenfolge zu: Wasser < Formiat-Ion < m-Nitrotoluol. Daraus ergibt sich die optimale Zusammensetzung so, dass alle Reaktanden trotz unterschiedlicher Adsorptionsneigung die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen die aktive Stelle des Katalysators zu besetzen. Der Mechanismus stellt sich durch die sukzessive Adsorption des m-Nitrotoluols ($R-NO_2$; Gl. (4-5)), des Formiat-Ions ($HCOO^-$; Gl. (4-6)) und des Wassers (H_2O ; Gl. (4-7)) an eine aktive Stelle (S) des Katalysators dar. Anschließend findet der Wasserstofftransport statt (Gl. (4-8)), sodass das Bicarbonat ($HOCO_2^-$) und die Amino-Gruppe ($R-NH_2$) entstehen. Im letzten Schritt (Gl. (4-7)) werden die Reaktionsprodukte wieder vom Katalysator desorbiert. Dieser Mechanismus muss zur Vollendung der Reaktion (vgl. Gleichung (4-3)) dreifach durchlaufen werden. Die Reaktion ist bis zu einem Umsatz von ca. 60 % 0-ter, darüber 1-ter Ordnung bezüglich des Formiat-Ions. Die Adsorption der wässrigen Komponenten (Gleichungen (4-6) und (4-7)) ist hierbei als der limitierende Schritt identifiziert worden, sodass der Zusammensetzung der wässrigen Phase eine besondere Bedeutung zukommt.

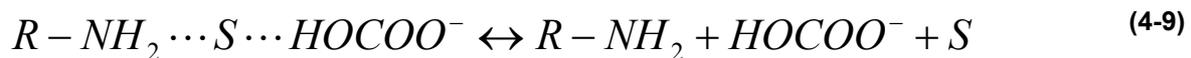
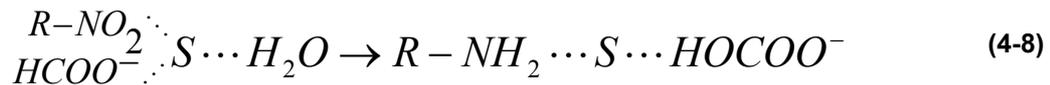
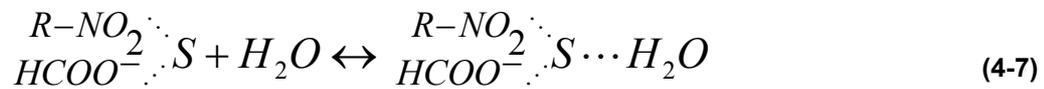


Tabelle 4-1: Aromatische Nitroverbindungen als Wasserstoffakzeptor bei katalytischen Transferhydrierungen

Aromatische Wasserstoffakzeptoren	Kommentar	Referenzen
Nitro-Benzol	schnellste Reaktionsraten	[Entwistle et al. 1977; Gowda, Mahesh 2000; Ram, Ehrenkaufner 1984]
Nitro-Toluol	schnellste Reaktionsraten	[Gowda, Mahesh 2000; Ram, Ehrenkaufner 1984; Wiener et al. 1991]
Nitro-Xylen		[Gowda, Mahesh 2000]
Nitro-Naphthalen		[Entwistle et al. 1977; Furst et al. 1965]
Nitro-Phenol		[Entwistle et al. 1977; Furst et al. 1965; Gowda, Mahesh 2000]
Nitro-Anilin		[Entwistle et al. 1977; Furst et al. 1965]
Nitro-Pyridin		[Ahmad, Hey 1954]
und deren Derivate		[Gowda, Mahesh 2000]

Tabelle 4-2: Wasserstoffdonormoleküle der katalytischen Transferhydrierung von Nitro-Verbindungen

Wasserstoffdonoren	Kommentar	Referenzen
Cyclohexen	schlecht wasserlöslich	[Ahmad, Hey 1954; Braude et al. 1954; Entwistle et al. 1975]
Monoterpene (Limonen, Terpeneole, Phellandren)	schlecht wasserlöslich	[Linstead et al. 1940]
Isopropanol	Lösungsmittel für organische und wässrige Phase	
Hydrazin	sehr reaktiv, bildet gasförmigen Stickstoff als Nebenprodukt	[Ayyangar et al. 1981; Furst et al. 1965; Hirashima, Manabe 1975]
Natriumhypophosphit		[Monti et al. 1983]
Cyclodextrin	zus. Phasentransferkatalyse	[Shimizu et al. 1990]
phosphorige Säure und deren Salze		[Entwistle et al. 1977]
Phosphinsäure und deren Salze		[Entwistle 1979; Entwistle et al. 1978; Entwistle et al. 1977]
Ameisensäure	sehr hohe Löslichkeit in Wasser, geringe Löslichkeit in unpolaren Substanzen, bildet gasförmiges Kohlenstoffdioxid als Nebenprodukt, Zersetzung am Cat oder bei leichter Temperaturerhöhung in großem Maß zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zersetzt	[Bar, Sasson 1981; Brown et al. 1991; Cortese, Heck 1977; Gowda, Mahesh 2000; King et al. 1996; Ram, Ehrenkaufner 1984; Terpkö, Heck 1980]
und deren Salze (Formiate)	schnelle Reaktionsraten	
Ammoniumformiat	deutlich geringere Zersetzungsrate als die Ameisensäure, weist jedoch ebenfalls gasförmige Reaktionsprodukte (Kohlenstoffdioxid und Ammoniak)	[Brown et al. 1991; Cortese, Heck 1977; Dobrovolná, Červený 2000; Gowda, Mahesh 2000; Ram, Ehrenkaufner 1984]
Triethylammoniumformiat	Phasen Transfer Katalyse, schnelle Reaktionsraten	[Brown et al. 1991; Cortese, Heck 1977]
Alkalimetallformiate / Kaliumformiat, Natriumformiat	Bicarbonaten und Wasserstoff	

4.4.3 Industrielle Relevanz

Die Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen zu Aminoaromaten, wie sie in dieser Arbeit vorkommt, ist besonders in der Feinchemie und in der Pharmaindustrie von Interesse. Die aromatischen Aminoverbindungen (Anilin, Toluidin, Naphthylamin) sind meist Ausgangsprodukte für Arznei- und Pflanzenschutzmittel, für Pigmente und Farbstoffe und für Additive in Kunststoffen [Vogt, Gerulis 2000]. Gerade in diesen Bereichen sind besondere Anforderungen an die Reinheit der Produkte auch in Bezug auf die Isomerie gestellt, deren Sicherstellung in Mikrokapillarreaktoren möglich ist. Ein Beispiel für industrielle Hydrierungen in der Pharmaindustrie ist die Produktion des Wirkstoffs p-(Acetylamino)phenol für den Schmerz- und Fiebersenker Paracetamol. Die wesentlichen Schritte hierbei sind die Nitrierung von Phenol, gefolgt von der Reduzierung des p-Nitrophenols zum p-Aminophenol mit anschließender Umsetzung mit Essigsäureanhydrid [Ellis 2002]. Dieses Beispiel zeigt das Potenzial der Anwendung der katalytischen Transferhydrierung von Nitroaromaten auch bei geringen Durchsätzen in Mikro- oder Millikapillarreaktoren.

5 Flüssig-flüssig Pfropfenströmung mit ionischen Flüssigkeiten

In der letzten Dekade standen ionischen Flüssigkeiten (engl.: Ionic Liquids; ILs) im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen. Dies ist zum einen in den guten Lösungseigenschaften für viele organische und anorganische Materialien begründet. Zum anderen ist der extrem niedrige Dampfdruck eine sehr interessante Eigenschaft, die nicht nur unter ökologischen Gesichtspunkten bedeutend ist, sondern auch eine einfache Aufarbeitung und Wiederverwendung durch Verdampfung der gelösten Substanzen ermöglicht. Davon abgesehen, sind die ILs in der Regel nicht entflammbar, nicht toxisch und besitzen eine hohe thermische, chemische und elektrochemische Stabilität. Lediglich die geringe Verfügbarkeit und der daraus resultierende hohe Marktpreis hemmen einen breiten Einsatz der ILs. Die Verwendung von mikrostrukturierten Apparaten bietet wie in Kapitel 2.2 beschrieben für flüssig-flüssig Systeme viele Vorteile. Insbesondere die großen spezifische Phasengrenzflächen für den Stoffaustausch und der geringen Hold-up in den Mikroreaktoren könnten einen effizienten Einsatz dieser hochpreisigen Chemikalien ermöglichen.

Flüssig-flüssig Pfropfenströmung zeichnen sich besonders durch das effektive Zusammenspiel von Diffusion an der Phasengrenzfläche mit dem konvektiven Stofftransport der Zirkulationswirbel innerhalb der Pfropfen sowie durch den geringen Energieeintrag aus. Sollten sich diese Eigenschaften auch auf hochviskose Fluide übertragen lassen, könnten Mikrokapillarkontakturen eine interessante verfahrenstechnische Lösungen für den Einsatz von ILs sein.

In bisherige Arbeiten wurde nur vereinzelt über Pfropfenströmungen mit ILs berichtet [Pohar et al. 2009; Rahman et al. 2006; Tsaoulidis et al. 2012; Waterkamp et al. 2009]. Dabei führt keine der bekannten Arbeiten eine systematische Untersuchung von verschiedenen ILs hinsichtlich deren Eignung für Pfropfenströmungen durch, wie sie z.B. in vorangegangenen Arbeiten für das „konventionelle“ System aus Cyclohexan und Wasser angefertigt wurden [Kashid, Agar 2007]. Ferner wurde davon ausgegangen, dass keine innere Zirkulationsströmung in den ionischen Pfropfen auftreten. Erst kürzlich sind in nachfolgenden Arbeiten diese sekundären Strömungen näher beleuchtet worden [Scheiff et al. 2013].

In dem vorliegenden Kapitel werden daher die Bedingungen für eine stabile zweiphasige Pfropfenströmung in Abhängigkeit von der Viskosität der ILs aufgezeigt. Zusätzlich werden die auftretenden Zirkulationswirbel charakterisiert.

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse beruhen auf Messung, die von Reimer innerhalb einer vom Autor betreuten Diplomarbeit ausgeführt wurden [Reimer 2011] und deren Ergebnisse teilweise auch im Artikel von Scheiff et al. [Scheiff, et al. 2013] veröffentlicht wurden.

5.1 Verwendete ionische Flüssigkeiten

In Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 sind die in dieser Arbeit verwendeten ILs mit den entsprechenden Stoffwerten aufgeführt. Die eingesetzten Stoffe können in zwei Gruppen aufgeteilt werden: ILs mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium [EMIM]-Kation kombiniert mit einem Alkylsulfatanionen sowie ILs mit Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [NTf₂]-Anionen. Aufgrund der hohen Sensitivität der physikalischen Eigenschaften hinsichtlich von kationischen und anionischen Verunreinigungen sind in der Literatur erheblich voneinander abweichende Angaben zu den Stoffeigenschaften gemacht.

Die eingesetzten ILs zeichnen sich durch eine große Bandbreite an Viskositäten aus. Diese wird für die [EMIM]-Gruppe hauptsächlich durch die Länge der Alkylseitenkette des Anions bestimmt. 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfat [EMIM][EtSO₄] ist eine relativ günstige ILs mit guter Verfügbarkeit und findet daher in zahlreichen Untersuchungen Verwendung. Während die ILs mit den Alkylsulfatanionen [Alkyl-SO₄] wasserlöslich sind, sind diese mit [NTf₂] als Anion nicht wasserlöslich. Alle verwendeten ILs wurden durch Dr. Marco Haumann vom Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung gestellt. Ein Kriterium bei der Auswahl der ILs ist deren Relevanz für zweiphasige Reaktionssysteme mit Cyclohexan als organischer Phase.

5.2 Experimenteller Aufbau und Auswertung

Zur Charakterisierung der Pfropfenströmung und der Zirkulationsströmung im Pfropfen wird die jeweilige IL und Cyclohexan² ($\rho = 0,78 \text{ g/ml}$; $\eta = 9,424 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) mittels zweier Spritzenpumpen³ mit Fördergeschwindigkeiten zwischen 0,1 - 2,5 ml/min bzw.

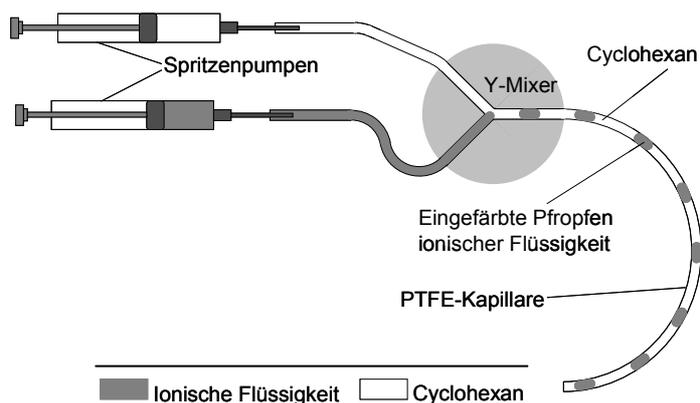


Abbildung 5-1: Schematischer Versuchsaufbau

0,1 - 3,0 ml/min gefördert. Die Untersuchung der Pfropfenströmungen erfolgt in horizontalen PTFE-Kapillaren⁴ mit einem Innendurchmesser von 0,5 und 1,0 mm. Zur Generierung der Pfropfenströmung wird ein PTFE-Y-Stück⁵ mit dem inneren Durchmesser von 0,75 mm benutzt. Die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 5-1 abgebildet.

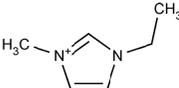
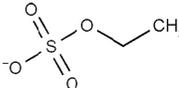
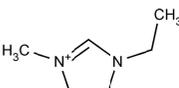
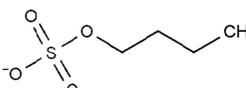
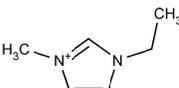
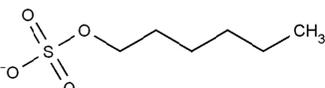
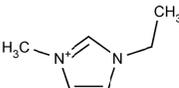
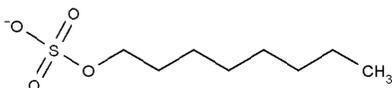
² CAS Nummer 110-82-7, puriss. p.a., ACS reagent, $\geq 99,5\%$ (GC) (Sigma-Aldrich)

³ NEMESYS Starter (cetoni GmbH)

⁴ PTFE-Schlauch 1/16" AD (CS - Chromatographie Service GmbH); PEEK-Verbindungsschrauben mit PEEK-Ferrule 1/8" bzw. 1/16" (Upchurch Scientific)

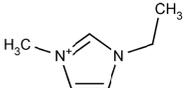
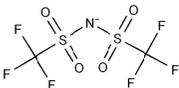
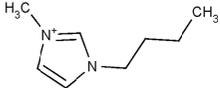
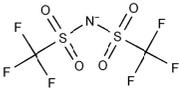
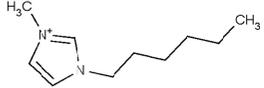
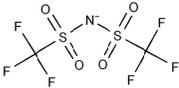
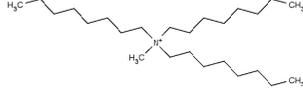
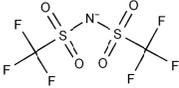
⁵ PTFE, 30 mm AD, 1,6 mm Kanaldurchmesser, vgl. Abbildung 5-3 (Werkstätten BCI TU Dortmund)

Tabelle 5-1: Verwendete ionische Flüssigkeiten mit [EMIM]-Kation und Alkylsulfatanionen

	Kation	Anion	Mw [g/mol]	ρ [g/ml] ¹⁾	η [Pa s] ¹⁾	$\sigma_{IL/CH}$ ¹⁾ [mN/m]
[EMIM] [EtSO ₄]	 1-Ethyl-3-methylimidazolium	 Ethylsulfat	236,9	1,24	0,0978	14,2
			[AAILs 2011; Himmler, et al. 2006; NIST Data 2011]			
[EMIM] [BuSO ₄]	 1-Ethyl-3-methylimidazolium	 Butylsulfat	264,34	1,18	0,209	10,7
			[AAILs 2011; NIST Data 2011]			
[EMIM] [HexSO ₄]	 1-Ethyl-3-methylimidazolium	 n-Hexylsulfat	292,4	1,16	0,497	5,0
			[AAILs 2011; NIST Data 2011]			
[EMIM] [OcSO ₄]	 1-Ethyl-3-methylimidazolium	 Octylsulfat	320,45	1,094	0,649	n.b.
			[AAILs 2011; Hasse, et al. 2009; Himmler, et al. 2006]			

¹⁾ bei Raumtemperatur

Tabelle 5-2: Verwendete ionische Flüssigkeiten mit [NTf₂]-Anionen

	Kation	Anion	<i>Mw</i> [g/mol]	ρ [g/ml] ¹⁾	η [Pa s] ¹⁾	$\sigma_{IL/CH}$ ¹⁾ [mN/m]
[EMIM] [Ntf ₂]	 1-Ethyl-3-methylimidazolium	 Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	391,34	1,519	0,0325	11,0
			[Ahosseini, et al. 2009; Bonhôte, et al. 1996; Fröba, et al. 2008; NIST Data 2011]			
[BMIM] [Ntf ₂]	 1-Butyl-3-methylimidazolium	 Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	419,37	1,437	0,0506	7,6
			[AAILs 2011; Bonhôte, et al. 1996; Harris, et al. 2007]			
[HMIM] [Ntf ₂]	 1-Hexyl-3-methylimidazolium	 Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	447,42	1,366	0,0701	5,0
			[Ahosseini, et al. 2009; Crosthwaite, et al. 2005; Tokuda, et al. 2005]			
[OMA] [Ntf ₂]	 Triethylmethylammonium	 Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	648,86	1,101	0,3599	n.b.
			[Fröba, et al. 2008]			

¹⁾ bei Raumtemperatur

5.2.1 Charakterisierung der Pfropfenströmung

Für eine bessere visuelle Erfassung der Pfropfenströmung werden die ILs eingefärbt. Als Färbemittel wird bei den ILs mit [NTf₂]-Anionen Sudan Black⁶ und bei den ILs mit Alkylsulfatanionen Säurefuchsin⁷ benutzt. Die Strömung in den weitestgehend transparenten Kapillaren wird fotografiert, um das Strömungsbild hinsichtlich Regelmäßigkeit, Stabilität, sowie Pfropfenlänge und -frequenz zu bewerten.

Die beobachteten Strömungszustände werden in die drei folgenden Gruppen aufgeteilt und in einem Punktdiagramm, der sogenannten Flow-map, gegen die beiden Volumenströme aufgetragen. Zur Verdeutlichung der Unterscheidung sind einige Beispiele in Tabelle 5-3 aufgeführt.

1. ideale, also störungsfreie Pfropfenströmungen - Tabelle 5-3.a)
2. stabile Pfropfenströmungszustände mit geringen Unregelmäßigkeiten bezüglich der Pfropfenlänge oder des Pfropfenabstandes - Tabelle 5-3.b)
3. gänzlich ausbleibende Pfropfenbildung oder Systeme mit großen Störungen, wie z.B. unregelmäßige Pfropfenlängen und Pfropfenabständen, sowie Systeme mit sich kontinuierlich nach vorne bewegendem Pfropfenabrisspunkt - Tabelle 5-3.c), mit zeitlich instabilen Pfropfenabständen - Tabelle 5-3.d), oder solche mit Ringströmung.

Tabelle 5-3: Klassifizierung der Pfropfenströmung mit ionischen Flüssigkeiten

	Ionische Flüssigkeit	<i>d</i> [mm]	\dot{V}_{IL} [ml/min]	\dot{V}_{CH} [ml/min]	Klassifizierung
a)	[EMIM][NTf ₂]	1,0	0,6	2,0	○
b)	[EMIM][NTf ₂]	1,0	1,2	2,0	□
c)	[OMA][NTf ₂]	1,0	0,05	0,5	X
d)	[HMIM][NTf ₂]	1,0	0,2	2,0	X

Strömungsrichtung →

⁶ CAS Nummer: 4197-25-5 (Merk AG)

⁷ CAS Nummer: 3244-88-0 (unbekannt)

Da nur eine sehr begrenzte Menge an ILs zur Verfügung stand, bezieht sich die Einordnung der Zustände auf eine Strecke von ca. 50 cm hinter dem Y-Mischer. Bei großen Pfropfenabständen – also Volumenstromkonstellationen mit hohen Durchsätzen an Cyclohexan – wird dieser Bereich auf ca. 1 m ausgeweitet.

Die Stabilität der Pfropfenströmung in längeren Kapillaren wird für [EMIM][EtSO₄] und [BuSO₄] in einer horizontalen PTFE-Kapillare mit 5 m Länge und einem Innendurchmesser von 1,0 mm bei einem Phasenverhältnis von $\lambda_{IL:CH} = 1 : 1$ und einem jeweiligen Volumenstrom von 0,5 ml/min untersucht.

Die acht im vorherigen Abschnitt angegebenen ILs werden jeweils mit Cyclohexan untersucht. Zudem werden die wasserunlöslichen ILs mit [NTf₂]-Anionen mit Wasser betrachtet.

5.2.2 Beobachtung der inneren Zirkulationsströmung

Um die Ausprägung der Zirkulationsströmung innerhalb der dispersen Pfropfen zu untersuchen, wird die Strömung mit einem Mikroskop⁸ beobachtet. Die vom Stoffsystem aus [EMIM][EtSO₄] und Cyclohexan durchströmte PTFE-Kapillare mit dem Innendurchmesser von 1,0 mm ist durch eine auf dem Objektträger des Mikroskops fixierte, im Fokus befindliche Glaskapillare geführt. Die Glaskapillare verfügt über eine Aussparung, welcher der oberhalb installierten Kamera⁹ eine störungsfreie Sicht auf die PTFE-Kapillare und somit auf die Pfropfenströmung ermöglicht (siehe Abbildung 5-2). Da die Zirkulationsgeschwindigkeit bedingt durch die Viskosität der IL relativ gering ist, ist das Aufnahmefeld der Kamera nicht groß genug, um eine längere Teilchenbewegung im Pfropfen zu erfassen. Daher wird die PTFE-Kapillare entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit in entgegen gesetzter Richtung durch die fixierte Glaskapillare gezogen. Auf diese Weise kann ein Pfropfen über eine längere Verweildauer im Fokus der Kamera gehalten werden, die lediglich von der Länge der PTFE-Kapillare begrenzt ist. Um die Sekundärströmungen sichtbar zu machen, werden den ILs Aluminiumoxid-Partikel¹⁰ unterschiedlicher Größe sowie Fluorescein¹¹, welches von den Partikeln adsorbiert wird, hinzugegeben. Die Kapillare wird nun durch ein in das Mikroskop integrierte Auflichtfluoreszenzsystem¹² beleuchtet. Dabei wird das Licht einer Quecksilberlampe von einem Filtermodul¹³ so gefiltert, dass nur das gewünschte Anregungslicht auf den Objektträger geleitet wird. Die auf diese Weise zu Fluoreszenz angeregten fluoresceingetränkten Aluminiumoxidpartikel können nun von der Kamera erfasst werden. Die aufgezeichneten Videos werden in einzelne Bilder zerlegt und ausgewertet.

⁸ Olympus IX-71 (Olympus)

⁹ Motic Moticam1000, Auflösung: 1280*1084, max. Bildrate: ca. 50 Hz (Motic)

¹⁰ CAS Nummer: 1344-28-1, Aluminiumoxid-Pellets, zerstoßen (Merck AG)

¹¹ CAS Nummer: 2321-07-5 (unbekannt)

¹² Olympus IX2-RFAC (Olympus)

¹³ Olympus U-MNIBA3 (Olympus)

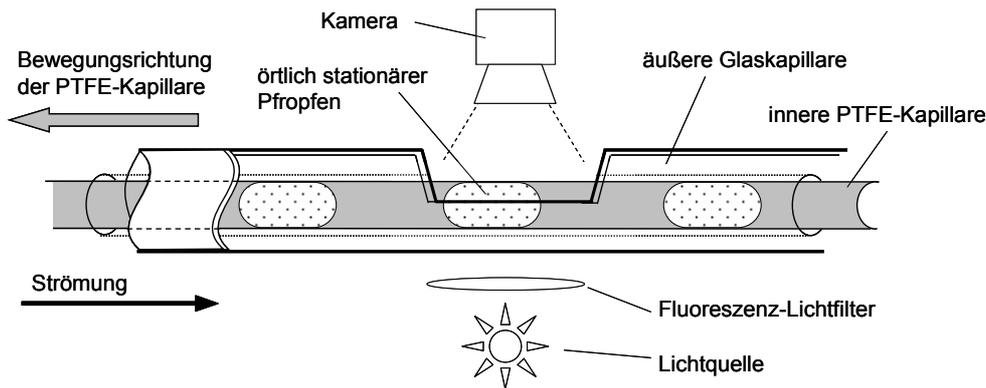


Abbildung 5-2: Versuchsaufbau zur Beobachtung der Zirkulationsströmung ein einem örtlich stationärem Pfropfen

5.2.3 Trennung der Pfropfenströmung

Zur Trennung der Pfropfenströmung in die beiden Phasen werden verschiedene Y-förmige Splitter¹⁴ verwendet, wie sie in Kapitel 3.3 genauer beschrieben sind. Zudem werden ein sogenannter Blocksplitters¹⁵ und ein Dekanter¹⁶ mit variablem Volumen von 0,5 - 3,0 ml verwendet, wie sie in Abbildung 5-3 dargestellt sind. Das Trennprinzip des Blocksplitters ist analog zum Y-Splitter. Jedoch wird die Pfropfenströmung im Hauptkanal des Blocksplitters zunächst anhand der unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der Wandmaterialien in eine Schichtenströmung überführt und gleicht somit dem Aufbau von Okubo et al. (vgl. Abbildung 3-5.a in Kapitel 3.3). Die zu trennenden idealen Pfropfenströmungen hatten ein Phasenverhältnis von $\lambda_{IL:CH} = 1 : 1$ bei einem jeweiligen Volumenstrom von 0,5 ml/min in einer PTFE-Kapillare mit dem Innendurchmesser von 1,0 mm. Zusätzlich wurden auch teilweise instabile Phasenverhältnisse der ILs zu Cyclohexan von $\lambda_{IL:CH} = 1 : 5$ bei Gesamtvolumenströmen von 1,5 - 14,4 ml/min untersucht, welche für verschiedene Anwendungen von besonderem Interesse sind. Um die Viskosität der ILs zu verringern, wird der Ausgang, die Ausgangskapillare sowie die metallische Seite des Blocksplitters teilweise mit einem Wasserbad auf 35 °C erwärmt.

Das Trennergebnis wird mittels der Querkontamination, d.h. dem Anteil der „falschen“ Flüssigphase im Austrag der zweiten Flüssigphase, beurteilt. Ein Querkontamination von weniger als 5 %, wobei eine Phase keine Kontamination aufweist, wird als sehr gute – „++“ – Trennschärfe ausgewiesen. Ein Querkontamination von weniger als 5 % in beiden Phasen wird mit „+“ ausgezeichnet. Größere Verunreinigungen bis 25 % werden als „-“ gekennzeichnet. Ist keine klare Phasentrennung ersichtlich, wird dies mit „- -“ bezeichnet. Keine klare Phasentrennung liegt z.B. vor, wenn an einem Ausgang kein Fluss mehr

¹⁴ PTFE und 1.4301 Stahl, 30 mm AD, 1,0 mm Kanaldurchmesser, Winkel α 90° und 180°, ¼“ UNF-Gewindeanschlüsse (Werkstätten BCI TU Dortmund)

¹⁵ PTFE und 1.4301 Stahl, LxBxH 25,0 x 1,0 x 1,0 mm³, 1,0 mm Auslassdurchmesser, ¼“ UNF-Gewindeanschlüsse (Werkstätten BCI TU Dortmund)

¹⁶ PTFE, Innenraumdurchmesser 10,0 mm und -höhe 2,0 – 20,0 mm, 1,6 mm Kanaldurchmesser, PTFE-Kolben mit FKM O-Ringdichtung, ¼“ UNF-Gewindeanschlüsse (Werkstätten BCI TU Dortmund)

beobachtet wird oder mehrere Segmente der Pfropfenströmung abwechselnd die beiden Ausgänge des Splitters verlassen.

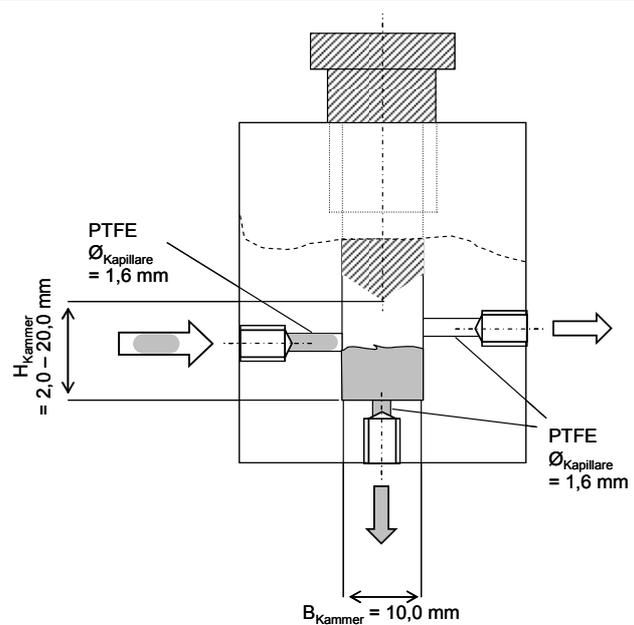
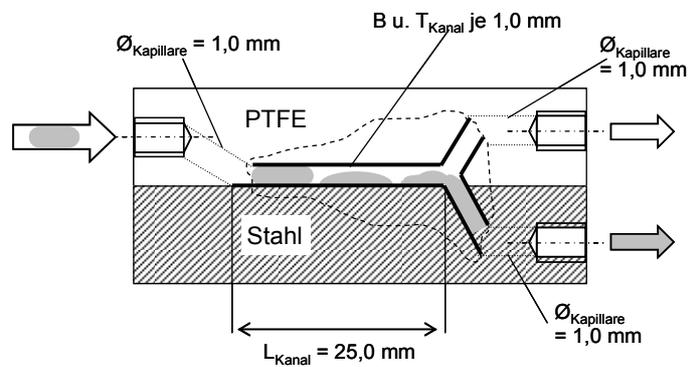
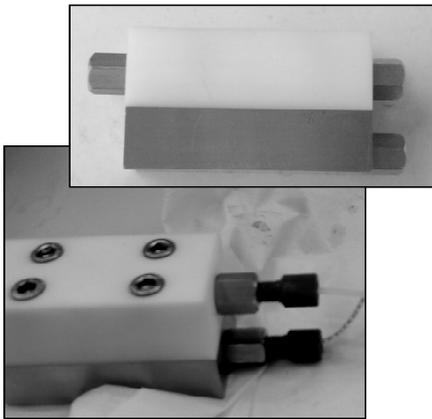
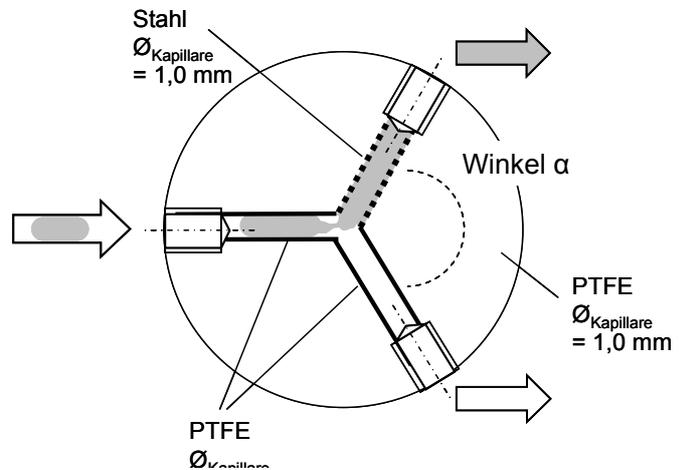


Abbildung 5-3: Verwendete Phasentrenner – oben: Y-Splitter; Mitte: Blocksplitter; unten: Dekanter

5.3 Pfropfenströmungen der [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe mit Cyclohexan

In den untersuchten zweiphasigen Systemen stellt Cyclohexan die wandbenetzende, kontinuierliche Phase da.

Die Flow-map für [EMIM][EtSO₄] mit Cyclohexan in einer PTFE-Kapillare von 1,0 mm Innendurchmesser ist in Abbildung 5-4 wiedergegeben. Unterhalb der Linie, die das Volumenstromverhältnis von $\lambda_{IL:CH} = 1 : 1$ wiedergibt, werden kaum stabile Strömungszustände beobachtet. Hieraus ergibt sich, dass zum Erzeugen einer stabilen Pfropfenströmung der Volumenstrom an Cyclohexan in der Regel größer sein muss als der Volumenstrom der IL. Des Weiteren ist die Ausbildung einer stabilen Strömung ohne größere Störungen bei Volumenströmen \dot{V}_{IL} von [EMIM][EtSO₄] die größer als 1,5 ml/min sind nur bedingt möglich. Ab einem Volumenstrom von [EMIM][EtSO₄] von mehr als 2 ml/min ist dies unabhängig vom Durchsatz des Cyclohexans nicht mehr möglich. Bei sehr kleinen Volumenströmen der IL bilden sich teilweise lediglich Tropfen aus [EMIM][EtSO₄] aus, welche vom Cyclohexan umspült werden. Hieraus ergeben sich verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten für Pfropfen und Tropfen, was wiederum zum Zusammenschluss dieser

führt. Abbildung 5-5 zeigt die Flow-map, welche zur Veranschaulichung um einige Aufnahmen der Pfropfenströmungen erweitert wurde.

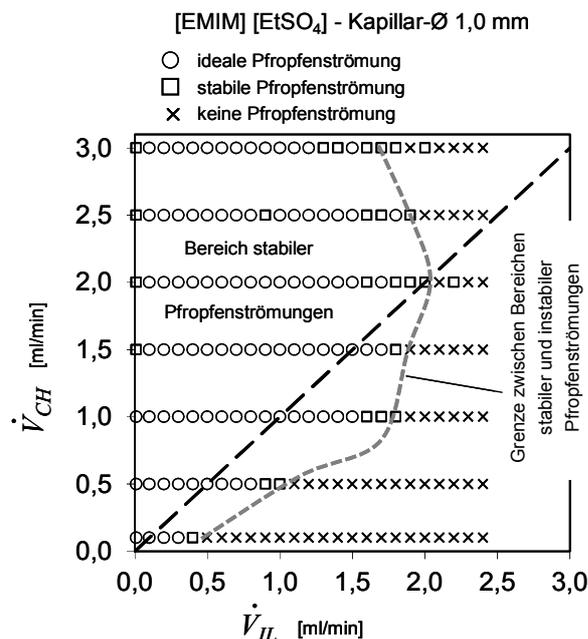


Abbildung 5-4: Flow-map [EMIM][EtSO₄] und Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm; gestrichelte Kurve grenzt Bereich mit stabiler Pfropfenströmung ab

Die Flow-map des beschriebenen Systems für einen Innendurchmesser der PTFE-Kapillare von 0,5 mm ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Aus dem Vergleich der Strömungszustände bei den beiden Innendurchmessern ist zu erkennen, dass der Bereich mit stabiler Pfropfenströmung gleichförmig ist und durch die Diagonale mit gleichem Volumenstromverhältnis begrenzt ist. Jedoch beträgt bei der Kapillare mit dem kleineren Innendurchmesser der maximale Strom des [EMIM][EtSO₄] $\dot{V}_{IL} = 0,7$ ml/min.

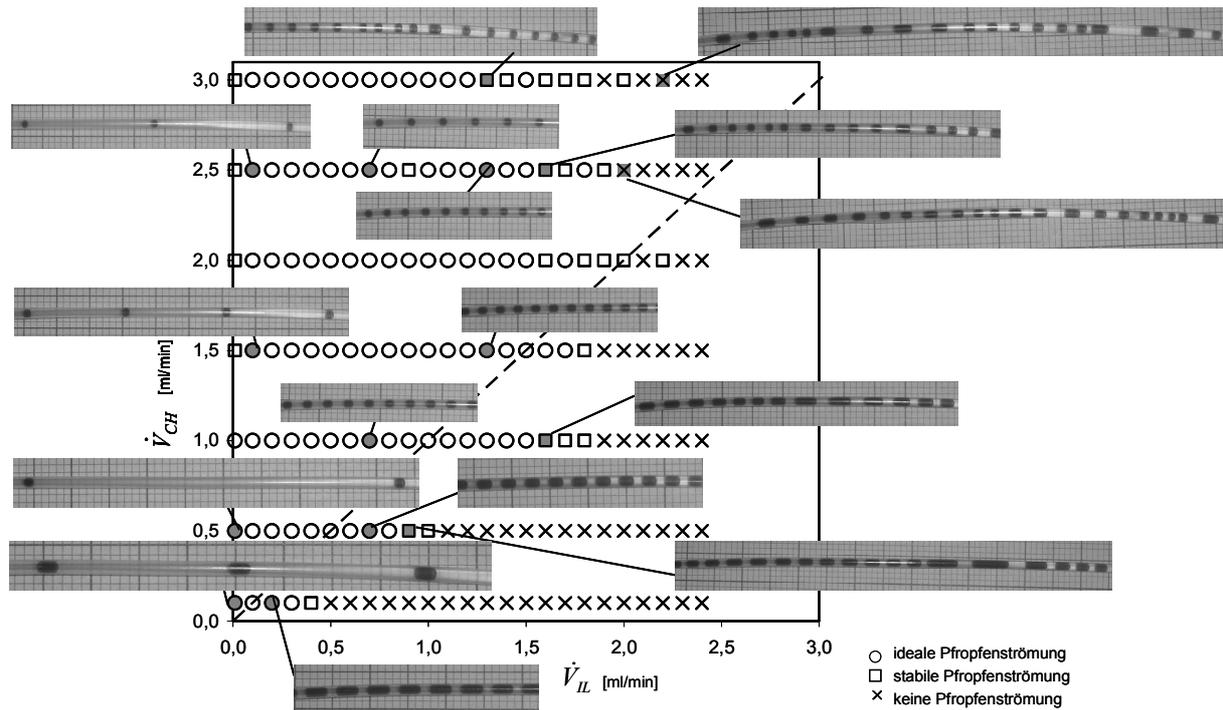


Abbildung 5-5: Flow-map [EMIM][EtSO₄] und Cyclohexan mit verschiedenen Strömungsbilder – Kapillar-Ø 1,0 mm

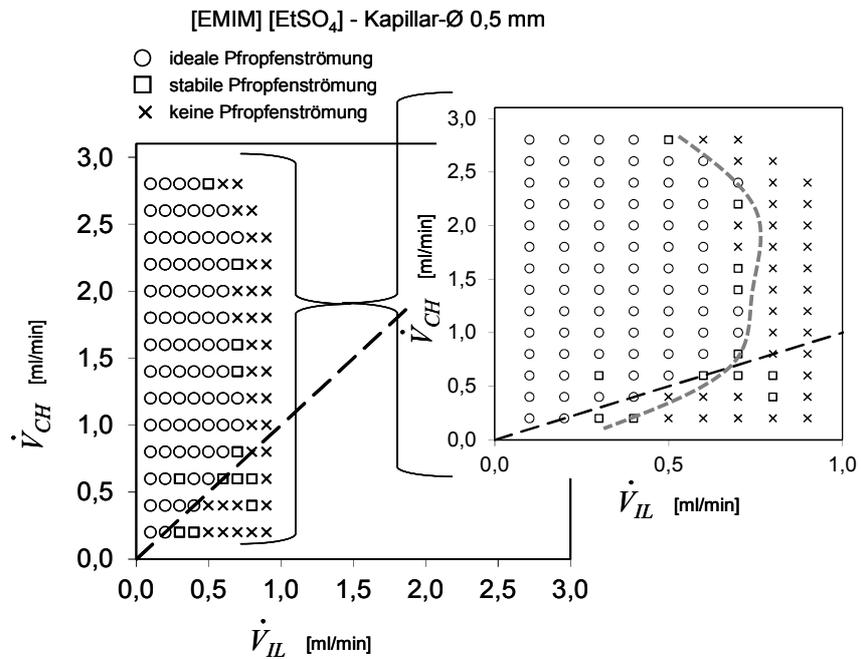


Abbildung 5-6: Flow-map [EMIM][EtSO₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm

Für das höherviskose Stoffsystem [EMIM][BuSO₄] und Cyclohexan sind die Flow-maps der beiden Kapillardurchmesser in Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 dargestellt. Die Form des Bereichs der stabilen Pfropfenströmung ist ähnlich zu dem System mit dem Ethylsulfatanion. Es zeigen sich jedoch geringere Werte für den maximalen Volumenstrom der IL von 0,7 bzw. 0,35 ml/min für die Kapillare mit 1,0 bzw. 0,5 mm Innendurchmesser. Zudem zeigt sich für den größeren Kapillardurchmesser, dass die Ausdehnung des Pfropfenströmungsbereiches ebenfalls nach oben, d.h. zu höheren Cyclohexanströmen, eingeschränkt wird.

Die Pfropfenströmungen für die Systeme aus Cyclohexan und [EMIM][EtSO₄] bzw. [BuSO₄] bei einem Phasenverhältnis von $\lambda_{IL:CH} = 1 : 1$ und einem jeweiligen Volumenstrom von 0,5 ml/min bleiben auch in 5 m langen Kapillaren stabil.

Aufgrund der höheren Viskosität der ILs bei längerer Alkylkette am Anion ergeben sich für die Stoffsysteme mit [EMIM][HexSO₄] und [EMIM][OcSO₄] nur noch sehr kleine Bereiche in denen eine stabile Pfropfenströmung auftritt. Daher wird lediglich für [EMIM][HexSO₄] mit Cyclohexan in einer 1,0 mm Kapillare eine Flow-map in Abbildung 5-9 erstellt. Da der Pfropfenströmungsbereich mit leichten Unregelmäßigkeiten gegenüber dem [EMIM][EtSO₄]-System deutlich erweitert ist, ist die zuvor beobachtete, typisch geformte Abgrenzung zu instabilen Strömungen weniger scharf ausgeprägt.

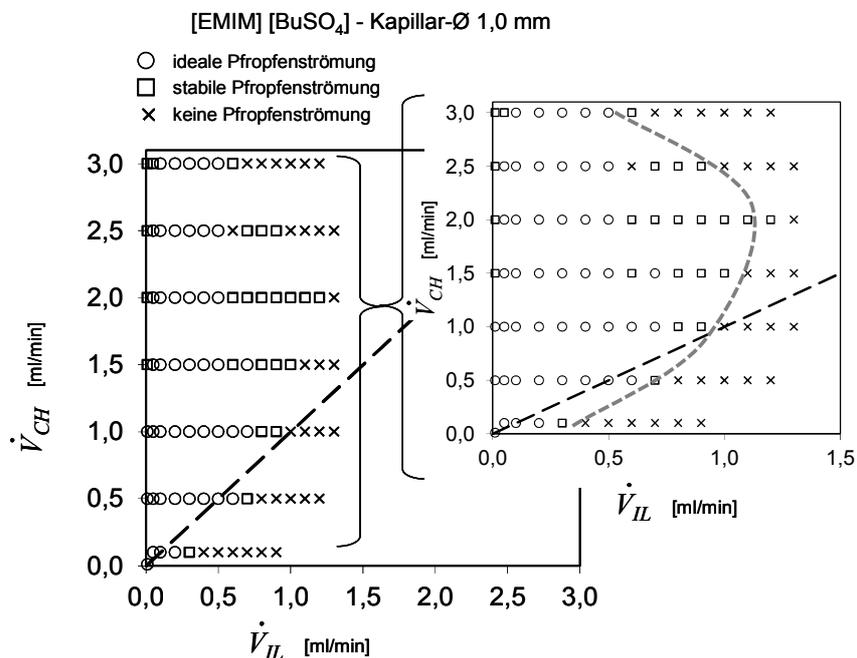


Abbildung 5-7: Flow-map [EMIM][BuSO₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm

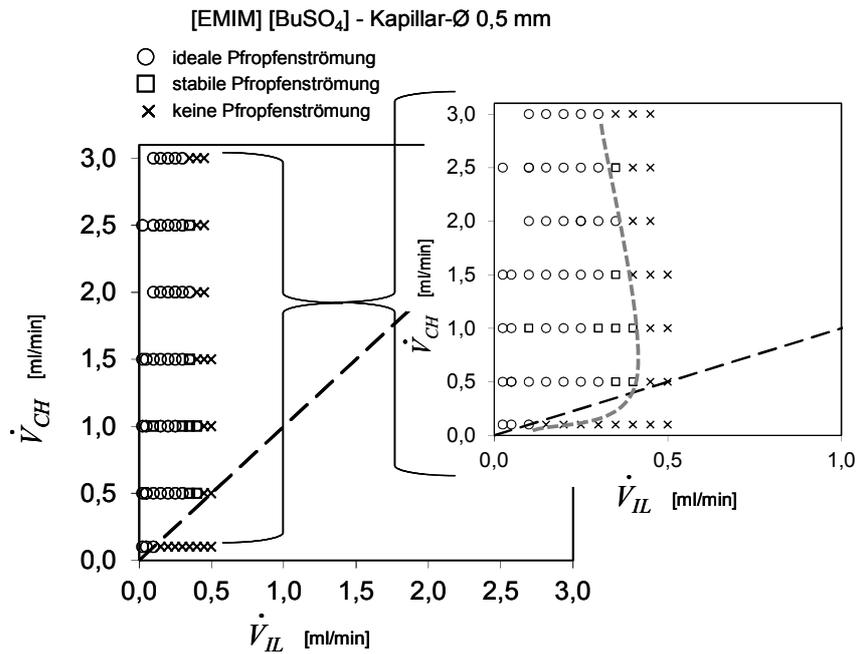


Abbildung 5-8: Flow-map [EMIM][BuSO₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm

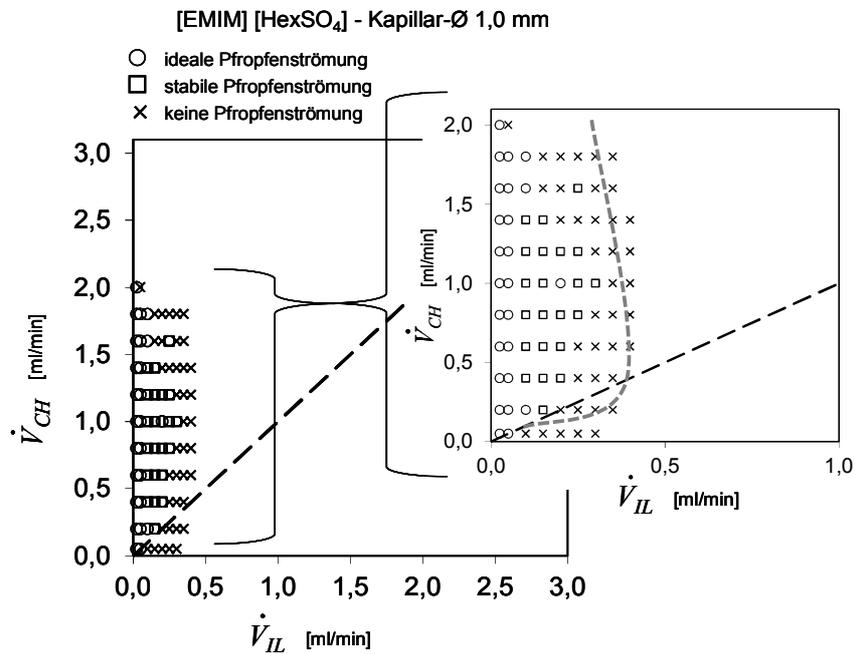


Abbildung 5-9: Flow-map [EMIM][HexSO₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm

5.4 Pfropfenströmungen der [Alkyl-3-methylimidazolium] [NTf₂]-Gruppe und [OMA][NTf₂] mit Cyclohexan

In den untersuchten zweiphasigen Systemen stellt Cyclohexan in den PTFE-Kapillaren die wandbenetzende, kontinuierliche Phase da.

Die Auftragungen der beobachteten Pfropfenströmung mit [EMIM][NTf₂] bzw. [BMIM][NTf₂] und Cyclohexan für die Kapillarinne Durchmesser von 1,0 und 0,5 mm sind in Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 bzw. Abbildung 5-12 und Abbildung 5-13 wiedergegeben. Die Flow-map von [HMIM][NTf₂] in der dünneren Kapillare ist in Abbildung 5-14 dargestellt. Die Bereiche der stabilen Pfropfenströmungen in den aufgetragenen Systemen entspricht in Ausdehnung und Gestalt den Zweiphasengemischen aus dem vorherigen Abschnitt.

Aus dem Vergleich der Flow-maps von [EMIM][NTf₂] in Abbildung 5-10 und [EMIM][EtSO₄] in Abbildung 5-5 aus dem vorherigen Abschnitt ist zu erkennen, dass für die Kapillare mit Innendurchmesser 1,0 mm die stabilen Bereiche weitestgehend einander entsprechen. Jedoch ist dieser Bereich im System mit [NTf₂] als Anion in der dünneren Kapillare gegenüber dem [EtSO₄]-System zu höheren Volumenströmen der IL ausgedehnt. In einer PTFE-Kapillare mit dem Innendurchmesser von 1,0 mm wird ab einem Volumenstrom der IL von ca. 2,0 ml/min keine Pfropfenströmung mehr erhalten. In der dünneren Kapillare erstreckt sich der stabile Pfropfenströmungsbereich bis zu einem Volumenstrom von $V_{IL} = 0,9$ ml/min an [EMIM][NTf₂].

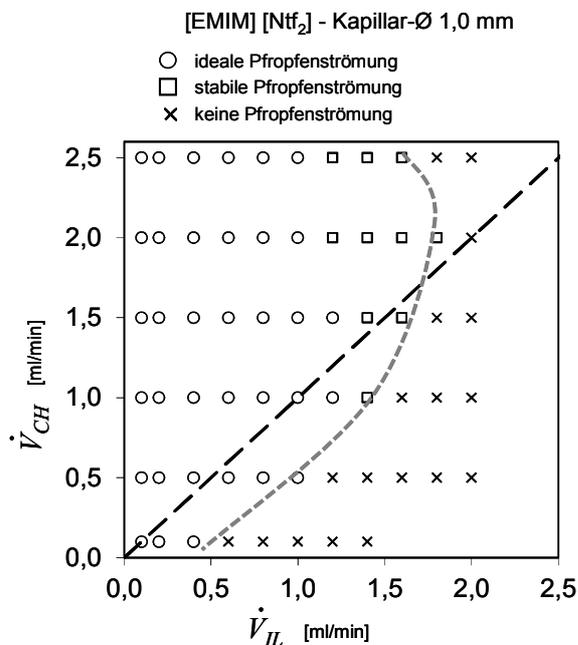


Abbildung 5-10: Flow-map [EMIM][NTf₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm

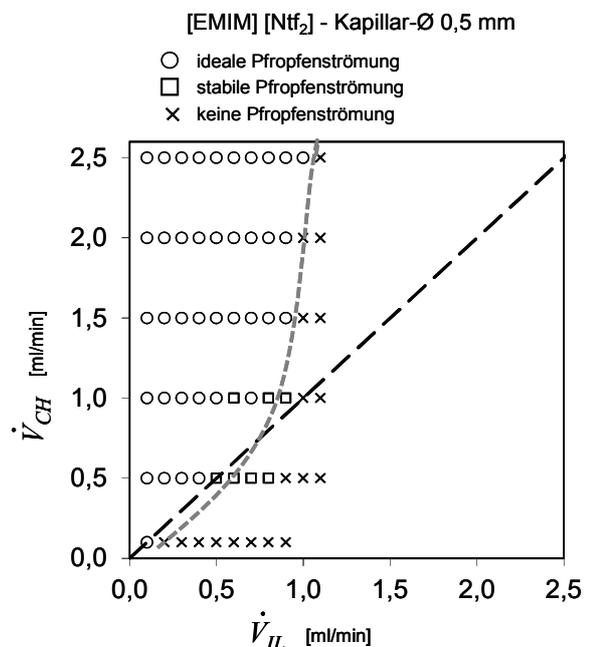


Abbildung 5-11: Flow-map [EMIM][NTf₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm

Wie in den bereits diskutierten Stoffsystemen ergeben sich für [BMIM][NTf₂] stabile Pfropfenströmungen für beide Kapillardurchmesser, nur wenn der Volumenstrom der IL kleiner als der Volumenstrom von Cyclohexan ist. Bei der dünneren Kapillare ist der stabile Pfropfenströmungsbereich im stärkeren Ausmaß als zuvor beobachtet auch durch die Größe des Volumenstroms des Cyclohexan begrenzt. So ist unabhängig vom Volumenstrom der IL keine stabile Pfropfenströmung oberhalb eines Cyclohexanstroms von $V_{CH} = 2,0$ ml/min möglich.

Stabile Pfropfenströmung für das Stoffsystem [HMIM][NTf₂]-Cyclohexan werden nur in einem schmalen Bereich in der 0,5 mm Kapillare erhalten. Hierbei ist ein maximaler Volumenstrom an [HMIM][NTf₂] von 1,5 ml/min möglich. Für die dickere Kapillare ergeben sich stabile Pfropfenströmungen nur für einige wenige Punkte im selben Bereich, daher wird auf ein Anlegen eines Diagramms verzichtet.

Für das Zweiphasensystem aus [OMA][NTf₂] und Cyclohexan konnten im Messbereich keine stabilen, reproduzierbaren Pfropfenströmungen beobachtet werden. [OMA][NTf₂] weist in etwa dieselbe Dichte und Viskosität von [EMIM][HexSO₄] auf, welches wie im vorherigen Abschnitt gezeigt auch lediglich für maximale Ströme von unter $V_{IL} = 0,1$ ml/min stabile Pfropfenströmungen zeigt.

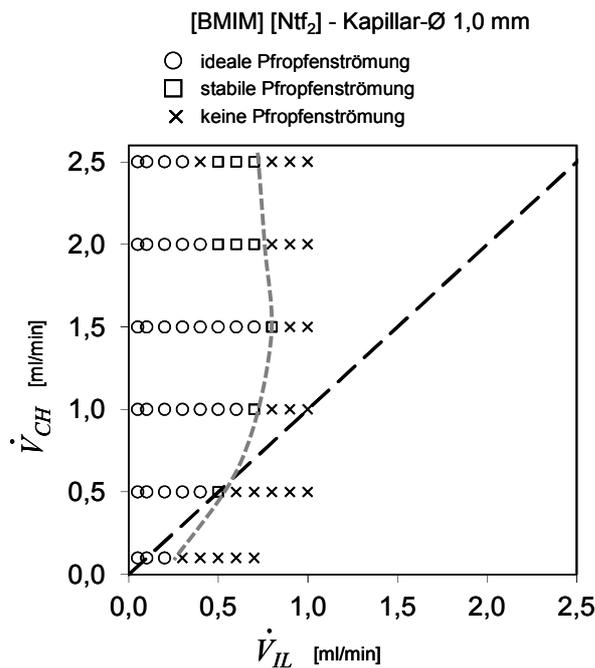


Abbildung 5-12: Flow-map [BMIM][NTf₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm

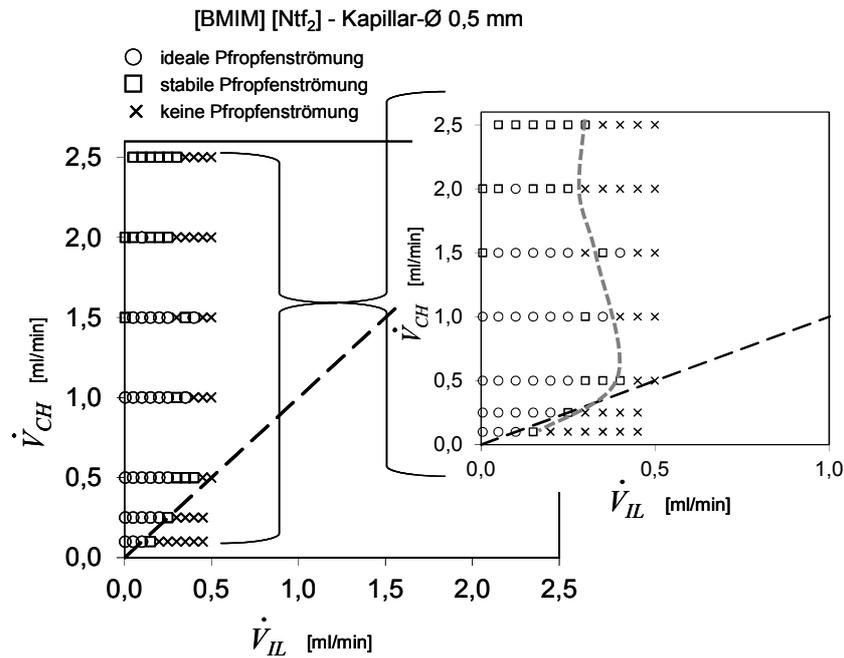


Abbildung 5-13: Flow-map [BMIM][Ntf₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm

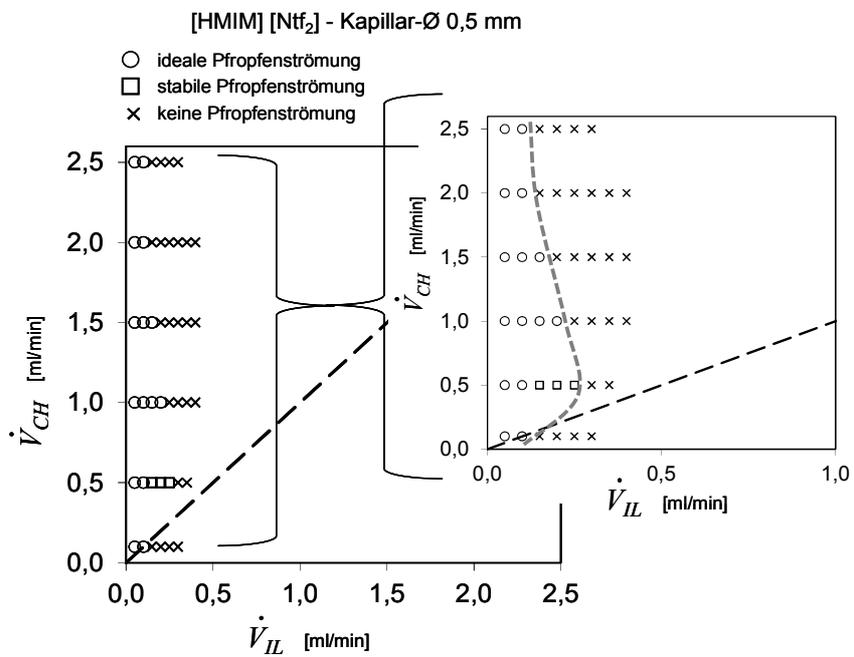


Abbildung 5-14: Flow-map [HMIM][Ntf₂] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 0,5 mm

5.5 Pfropfenströmungen der [Alkyl-3-methylimidazolium] [NTf₂]-Gruppe und [OMA][NTf₂] mit Wasser

Für die Stoffsysteme mit NTf₂-Anionen und Wasser bilden sich im untersuchten Messbereich lediglich starke Ringströmung aus. Dieses Strömungsregim ergibt sich für beide Kapillarinne Durchmesser von 0,5 bzw. 1,0 mm. Da in der hydrophoben PTFE-Kapillare bei diesem zweiphasigen System jeweils die IL die wandbenetzende, kontinuierliche Phase darstellt, wurde die PTFE-Kapillare gegen eine hydrophile Glaskapillare ausgetauscht. Hierdurch sollte eine Phasenumkehr hin zu einer kontinuierlichen wässrigen Phase mit dispersen Pfropfen der IL erreicht werden. Jedoch zeigte sich auch nach dem Wechsel des Kapillarmaterials keine Pfropfenströmung.

5.6 Innere Zirkulationsströmung

Die Erfassung der Zirkulation innerhalb der IL-Pfropfen erfolgt mit der in Abschnitt 5.2.2 erläuterten Methode. Die Bildfolge in Abbildung 5-15 zeigt beispielhaft die Aufnahmen eines [EMIM][EtSO₄]-Pfropfens, der sich mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 8,49 mm/s von links nach rechts bewegt. Anhand des markierten Aluminiumoxidpartikels ist zu erkennen, dass sich die Zirkulation über ca. 50 % des vorderen Teils vom Pfropfen ausbreitet. Im hinteren Bereich des Pfropfens findet hingegen eine wesentlich langsamere Zirkulation statt, was an der geringen Bewegung des Aluminiumoxidpartikelhaufens in diesem Teil beobachtet wird.

Der Anteil des stark zirkulierenden Bereichs im vorderen Teil des [EMIM][EtSO₄]-Pfropfen ist für unterschiedliche Pfropfenlängen und bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten in Abbildung 5-16 dargestellt. Der gezeigte Anteil berechnet sich aus dem Verhältnis der axialen Ausdehnung des Wirbels zur Pfropfenlänge. Aus der Auftragung ergibt sich, dass die Geschwindigkeit des Pfropfens nur einen geringen Einfluss auf die Größe des Zirkulationswirbels hat. Des Weiteren wird ein proportionaler Zuwachs des zirkulierenden Anteils mit steigender Pfropfenlänge beobachtet. Während die Ausdehnungen der Zirkulationswirbel für Pfropfen von 2 – 3 mm Länge bei ca. 40 % liegen, beträgt der Anteil der Zirkulationswirbel ca. 65 % am Pfropfen der Länge von 5 mm.

Für das zweite untersuchte System aus [EMIM][BuSO₄] ergibt sich dasselbe Verhalten (siehe Abbildung 5-17). Jedoch ist der Anstieg der Zirkulationswirbelgröße mit der Pfropfenlänge weniger stark. Hingegen ist der Anteil des zirkulierenden Bereiches mit 70 – 90 % im Vergleich allerdings deutlich größer.

Die Auftragung der Zirkulationsgeschwindigkeit im Pfropfen gegen die Pfropfengeschwindigkeit ist in Abbildung 5-18 wiedergegeben. Für die beiden ILs steigt erwartungsgemäß die Zirkulationsgeschwindigkeit mit zunehmender Pfropfengeschwindigkeit. Die Zirkulationsgeschwindigkeit in dem weniger viskosen [EMIM][EtSO₄]-Pfropfen ist höher und zeigt einen größeren Anstieg mit der Strömungsgeschwindigkeit

gegenüber den [EMIM][BuSO₄]-Pfropfen. Der Anstieg der Zirkulationsgeschwindigkeit wird hingegen mit steigender Pfropfengeschwindigkeit für beide ILs geringer.

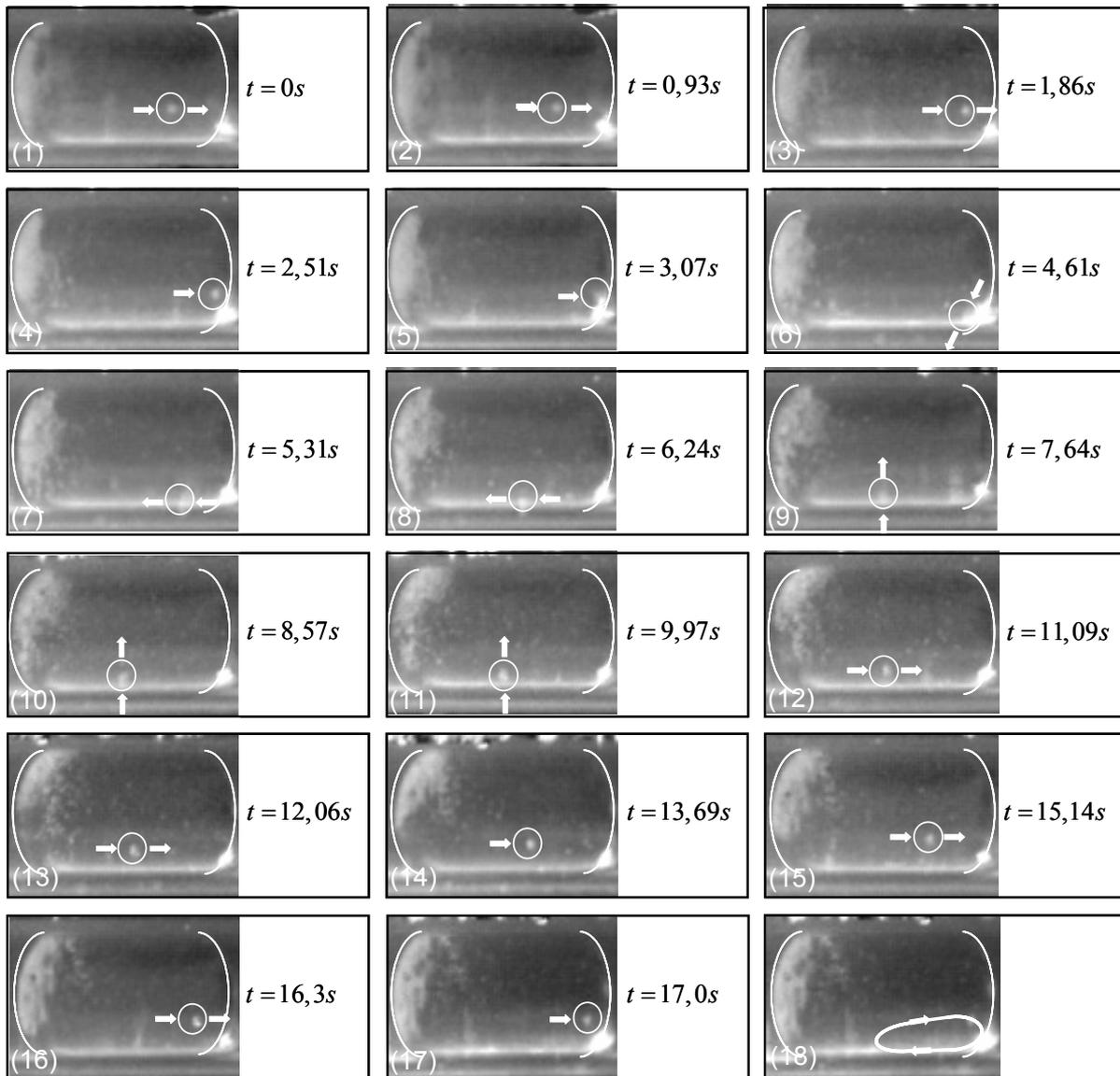


Abbildung 5-15: Zirkulationsbewegung von Aluminiumoxidpartikeln suspendiert in [EMIM][EtSO₄] mit Cyclohexan – Kapillar-Ø 1,0 mm. Strömungsrichtung von links nach rechts.

Die dimensionslosen Zirkulationszeiten für [EMIM][EtSO₄] und [EMIM][BuSO₄], wie sie sich aus Formel (2-1) ergeben, sind ebenfalls in Abbildung 5-18 gegen die Pfropfengeschwindigkeiten aufgetragen. Das viskosere [EMIM][BuSO₄] weist hierbei wesentlich höhere dimensionslose Zirkulationszeiten von 12 - 60 für Pfropfenströmungsgeschwindigkeit von 4,24 - 42,44 mm/s auf. Am Beispiel für einen Pfropfen bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 21,22 mm ergibt sich, dass der Pfropfen das 37-fache der eigenen Länge zurücklegen muss, bis sich in der gleichen Zeit ein Element im Pfropfen von einem Ende bis zum anderen Ende des Zirkulationswirbels bewegt hat. Da die Pfropfenlänge

im gewählten Fall bei ca. 3,3 mm liegt, entspricht dies einer Strecke von knapp 10 cm. Für [EMIM][EtSO₄] ergeben sich in diesem Geschwindigkeitsbereich lediglich Werte von 6 - 25.

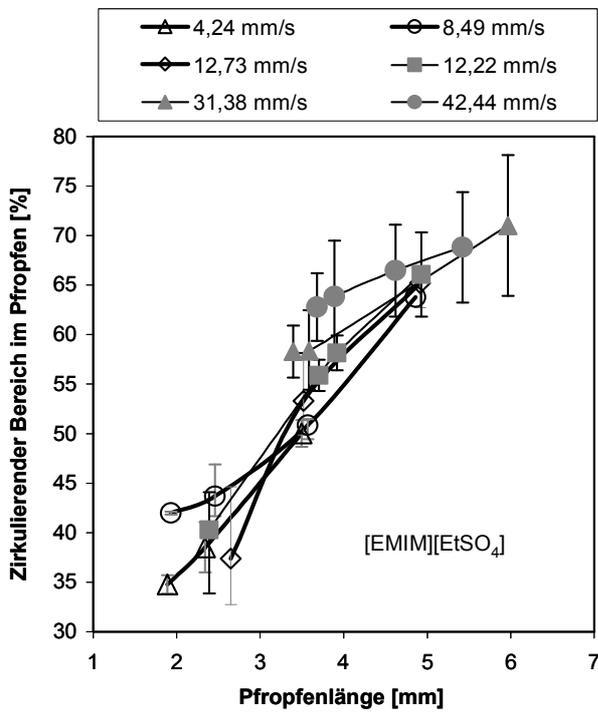


Abbildung 5-16: Anteil des zirkulierenden Bereichs im Verhältnis zur Pfropfenlänge von [EMIM][EtSO₄] – Kapillar-Ø 1,0 mm

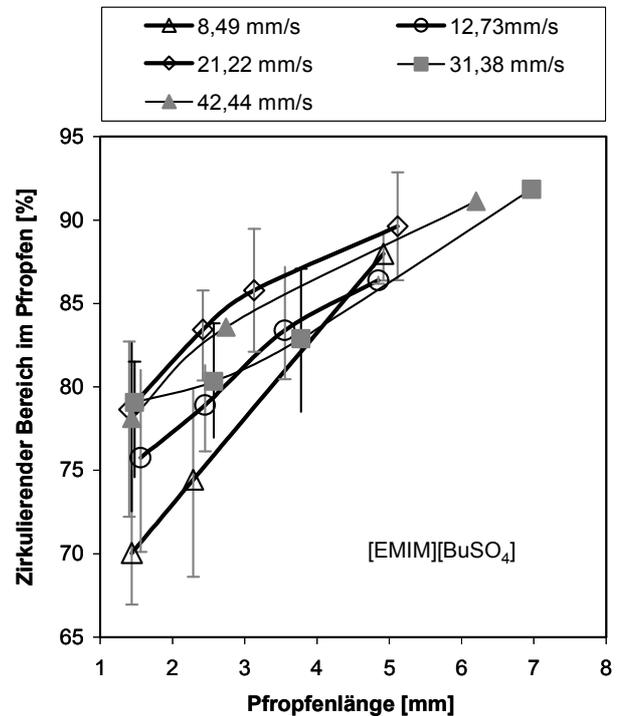


Abbildung 5-17: Anteil des zirkulierenden Bereichs im Verhältnis zur Pfropfenlänge von [EMIM][BuSO₄] – Kapillar-Ø 1,0 mm

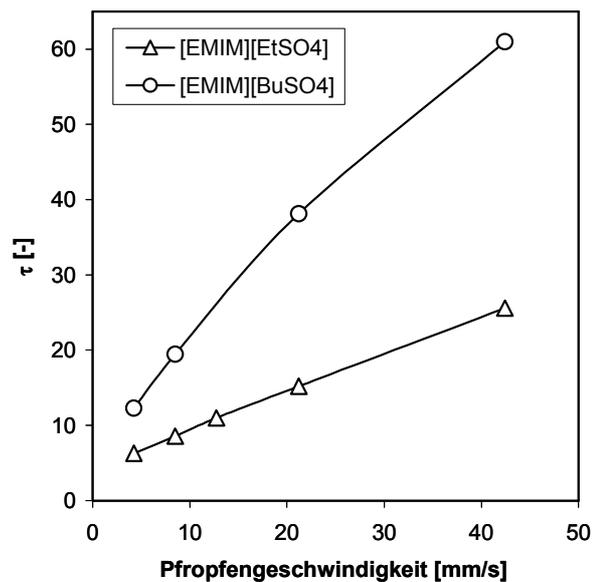
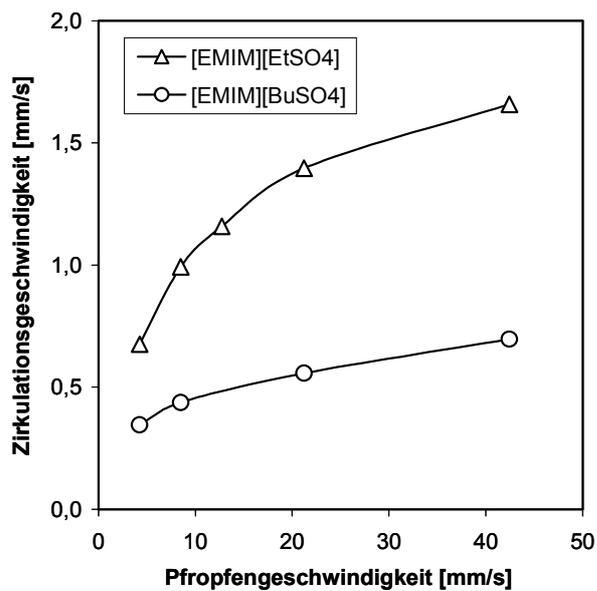


Abbildung 5-18: Zirkulationsgeschwindigkeit und Zirkulationszeit abhängig von der Pfropfengeschwindigkeit in [EMIM][EtSO₄] und [EMIM][BuSO₄] – Kapillar-Ø 1,0 mm

5.7 Phasentrennung

In Tabelle 5-4 sind die qualitativen Ergebnisse der Phasentrennung aufgelistet. Experimentell konnte keine stabile Trennung der Pfropfenströmung in die organische Cyclohexan-Phase und die IL mit Hilfe der Y-förmigen Splitter beobachtet werden. Die Triebkraft für die Phasentrennung in den verwendeten Y-Splitttern beruht auf den Benetzungseigenschaften bezüglich der verschiedenen Wandmaterialien. Der wiederum hierauf beruhende Laplace-Druck (vgl. Kapitel 3.3) ist jedoch im Vergleich zum spezifischen Druckverlust der Strömung für die hochviskosen ILs klein. Eine Vergrößerung der spezifischen Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Wand durch eine Reduzierung des Strömungsquerschnittes, um den Laplace-Druck für ein gegebenes Materialsystem zu erhöhen, wirkt sich jedoch auch auf den Druckverlust verstärkend aus. Da diese Triebkraft zur Trennung im Y-Splitter somit nicht verstärkt werden kann, kommt der präzisen Einstellung des gleichen Druckverlustes in den beiden Ausgängen höchste Bedeutung zu. Die hierbei zulässige Toleranz muss kleiner als der Laplace-Druck sein. Dieser Druckverlust kann durch Variation von Kapillarlänge oder -durchmesser der Auslasskapillaren beeinflusst werden. Aufgrund der stark unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der beiden Flüssigkeiten konnte diese Präzision jedoch praktisch nicht erreicht werden. Da der Druckverlust zudem vom Volumenanteil und der Pfropfengröße der beiden Phasen abhängt, liegt ein sehr dynamisches System vor und ein Erreichen eines stationären Zustandes ist äußerst komplex.

Beim Blocksplitter werden bei geringen Volumenströmen gute Trennergebnisse erzielt, wenn die metallische Seite nach unten angeordnet ist. Die IL gelangt wie zu erwarten über den metallischen Auslass und das organische Medium über die Kunststoffkapillare in die Produktgefäße. Einerseits wird der auf den Benetzungseigenschaften basierende Trenneffekt durch die größere Kontaktfläche zwischen Wand und Flüssigkeit im Zulauf verstärkt. So soll im Zulauf die Pfropfenströmung in eine Schichtenströmung umgewandelt werden, die anschließend leichter zu trennen ist. Andererseits wird bei dieser Anordnung die Trennung massiv durch den gravimetrischen Einfluss unterstützt. Wird die metallische Seite nach oben oder beide Abflüsse horizontal angeordnet, wird keine zufriedenstellende Phasentrennung erreicht. Bei höheren Volumenströmen kommt es aufgrund des stark erhöhten Druckverlustes zu Verstopfungen im Trennapparat. Durch die Erwärmung des IL-Teils des Blocksplitters im Wasserbad zur Verringerung der Viskosität wird keine deutliche Verbesserung des Trennergebnisses erzielt.

In dem Dekanter wird wegen des klaren Dichteunterschiedes zwischen den beiden Flüssigkeiten eine stabile, gravimetrische Phasentrennung erzielt. Bei höheren Volumenströmen ergibt sich jedoch erneut die Problematik, dass die IL aufgrund des Druckverlustes in der Auslasskapillare nicht ausreichend schnell aus dem Dekanter abfließt. Da nicht die einzelnen Pfropfen abfließen, sondern die im Dekantervolumen getrennt vorliegenden Phasen, könnte eine Pumpe verwendet werden, um einen kontinuierlichen Austrag der IL auch bei höheren Volumenströmen zu gewährleisten.

Tabelle 5-4: Phasentrennung von ionischen Flüssigkeiten und Toluol

	Gesamtvolumenstrom [ml/min]	Y-Splitter $\alpha = 60^\circ$ bzw. 90°	Blocksplitter	Dekanter
[EMIM] [EtSO₄]	1,5	--	++	++
	3,6	--	+	++
	7,2	--	+	+
	10,8	--	-	-
	14,4	--	--	--
[EMIM] [BuSO₄]	1,5	--	++	++
	3,6	--	+	+
	7,2	--	--	+
	10,8	--	--	--
	14,4	--	--	--

„++“ = Querkontamination: Phase 1 = 0%, Phase 2 < 5%

„-“ = Phase 1 < 5%, Phase 2 < 25%

„+“ = Phase 1 < 5%, Phase 2 < 5%

„--“ = keine klare Phasentrennung

5.8 Ergebnisse und Diskussion

Aus den Flow-maps der Stoffsysteme aus Cyclohexan mit den ILs in PTFE-Kapillaren mit einem Durchmesser von 1,0 und 0,5 mm ergibt sich insgesamt ein Bereich mit stabilen Pfropfenströmungen, der folgende Charakteristiken aufweist:

- Unabhängig von der IL werden stabile Pfropfenströmungen hauptsächlich für ein Volumenstromverhältnis vorgefunden, in dem die IL den kleineren Phasenanteil aufweist bzw. Cyclohexan im Überschuss vorliegt ($\lambda_{IL:CH} < 1$).
- Abhängig von der Viskosität der IL und dem Kapillardurchmesser ergibt sich ein charakteristischer maximaler Volumenstrom der IL, bis zu welchem eine stabile Pfropfenströmung möglich ist. Mit zunehmender Viskosität bzw. kleineren Querschnitten nimmt dieser Maximalwert von ca. 2,2 ml/min für [EMIM][EtSO₄] bei 1,0 mm Kapillardurchmesser zu ca. 0,2 ml/min für [EMIM][HexSO₄] ab. Für die [NTf₂]-Gruppe entsprechend von ca. 1,6 ml/min für [EMIM][NTf₂] bei 1,0 mm Kapillardurchmesser zu ca. 0,2 ml/min für [HMIM][NTf₂] bei 0,5 mm Kapillardurchmesser. Der Maximalwert wird zudem bei Volumenstromverhältnis zum Cyclohexan von ungefähr eins erreicht ($\lambda_{IL:CH} \approx 1$).

Aus dem Vergleich mit dem Pfropfenströmungsbereich für das System aus Cyclohexan und Wasser von [Kashid, Agar 2007] in Abbildung 5-19 ist ersichtlich, dass verglichen mit niederviskosen Systemen lediglich bei geringeren Volumenströmen stabile Pfropfenströmungen erhalten werden. Zudem ergibt sich aus Abbildung 5-20, dass das Gebiet mit stabiler Pfropfenströmung für die [NTf₂]-Anionen-Gruppe trotz deutlich geringerer Viskosität im Vergleich zur [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe ungefähr denselben Bereich wie diese abdeckt. Ferner konnte z.B. für [OMA][NTf₂], welches ungefähr die gleiche Viskosität und Dichte wie [EMIM][HexSO₄] aufweist, keine stabile Pfropfenströmung erhalten werden. Dies ist wahrscheinlich auf eine geringere Oberflächenspannungen der [NTf₂]-Anionen-Gruppe mit Cyclohexan zurückzuführen, da die aus der Literatur beschriebene Abhängigkeit der Pfropfenströmung von der Kapillar-Zahl und der Weber-Zahl auch für die ionischen Flüssigkeiten gefunden wurde. Leider liegen keine Werte zur Oberflächenspannungen der [NTf₂]-Anionen-Gruppe mit Cyclohexan vor oder konnten ermittelt werden.

In Abbildung 5-21 werden die Kapillar-Zahlen Ca für die stabilen und instabilen Pfropfenströmungen gegenüber dem volumetrischen Phasenanteil der ILs x_{IL} für den Kapillardurchmesser von 1,0 mm aufgetragen. Ferner zeigen die Abbildung 5-22 und Abbildung 5-23 die beiden IL-Gruppen im Kapillardurchmesser von 0,5 mm. Zur Berechnung der Kapillar-Zahl wird die Viskosität der kontinuierlichen Phase, also der des Cyclohexans, sowie die Strömungsgeschwindigkeit des Gesamtvolumenstroms verwendet.

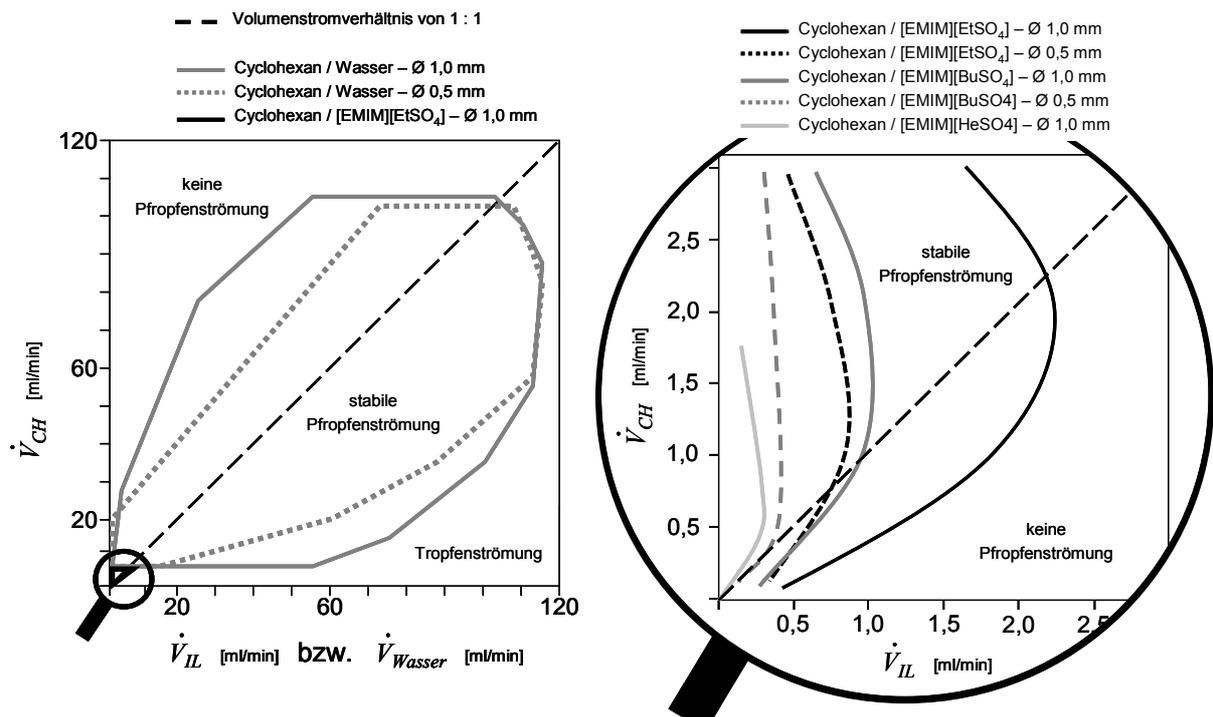


Abbildung 5-19: Übersicht der Bereiche mit stabiler Pfropfenströmung. Rechts: Vergleich mit Messungen für Cyclohexan/Wasser nach [Kashid, Agar 2007]; Links: Vergrößerung des für ionische Flüssigkeiten relevanten Bereichs

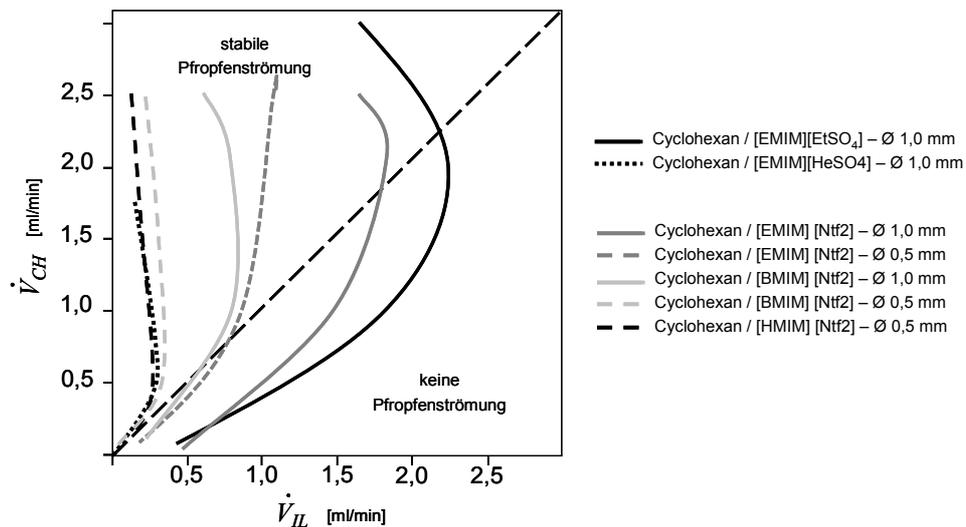


Abbildung 5-20: Übersicht der Bereiche mit stabiler Pfropfenströmung der [NTf₂]-Anionen-Gruppe

Analog zur Literatur und den Auftragungen von Tice et al. ($7,0 \cdot 10^{-4} < Ca < 8,2 \cdot 10^{-2}$) liegen die stabilen Pfropfenströmung im Bereich kleiner Kapillar-Zahlen. Mit abnehmendem Anteil der dispersen viskosen Phase stiegen die Kapillar-Zahlen für stabile Pfropfen an.

- Für die Kapillare mit 1,0 mm Durchmesser liegen die Werte für stabile Pfropfen für alle dargestellten ILs zwischen $Ca = 1,0 \cdot 10^{-3}$ bei $x_{IL} = 0,6$ und $Ca = 6,8 \cdot 10^{-3}$ bei $x_{IL} = 0,01$. Während die Abgrenzung zum instabilen Bereich für die meisten ILs linear zwischen diesen Punkten verläuft, ist diese für [EMIM][HeSO₄] zu kleineren Ca Werten verengt.
- Entsprechend den Flow-maps werden bei einem Phasenanteil der IL von $x_{IL} > 0,6$ weitestgehend instabile Pfropfen beobachtet.
- Für die Kapillare mit 0,5 mm Durchmesser liegen die stabilen Pfropfenströmungen für [EMIM][EtSO₄] und [EMIM][BuSO₄] bei deutlich höher Werten: $Ca = 4,5 \cdot 10^{-3}$ bei $x_{IL} = 0,5$ und $Ca = 2,4 \cdot 10^{-2}$ bei $x_{IL} = 0,05$. Hingegen sind die Werte für die [NTf₂]-Anionen-Gruppe annähernd identisch zu denen von [EMIM][HeSO₄] in der großen Kapillare.

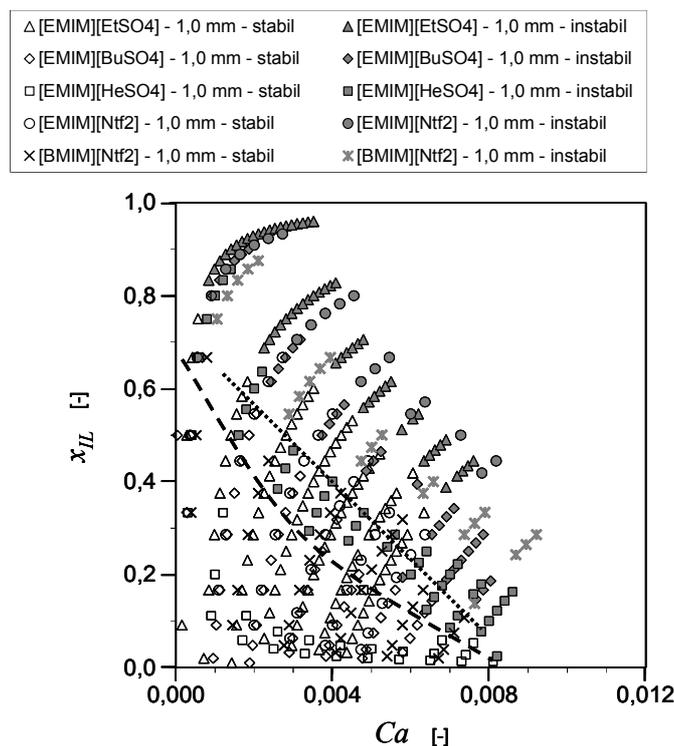


Abbildung 5-21: Kapillar-Zahlen Ca für [EMIM][Alkylsulfat]- bzw. [NTf₂]-Anionen-Gruppe mit Cyclohexan gegen volumetrischen Phasenanteil der ILs in PTFE-Kapillaren mit 1,0 mm Durchmesser; gestrichelte Kurve grenzt Bereich mit stabiler Pfropfenströmung für alle ILs ab, gepunktete Gerade für alle ILs ohne [EMIM][HeSO₄]

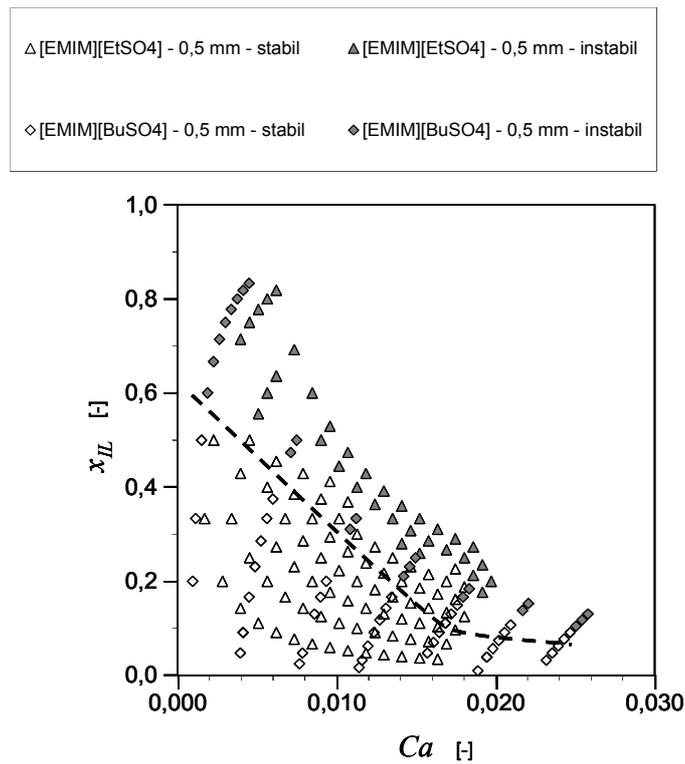


Abbildung 5-22: Kapillar-Zahlen Ca für [EMIM][EtSO₄] und [EMIM][BuSO₄] mit Cyclohexan gegen volumetrischen Phasenanteil der ILs in PTFE-Kapillaren mit 0,5 mm Durchmesser

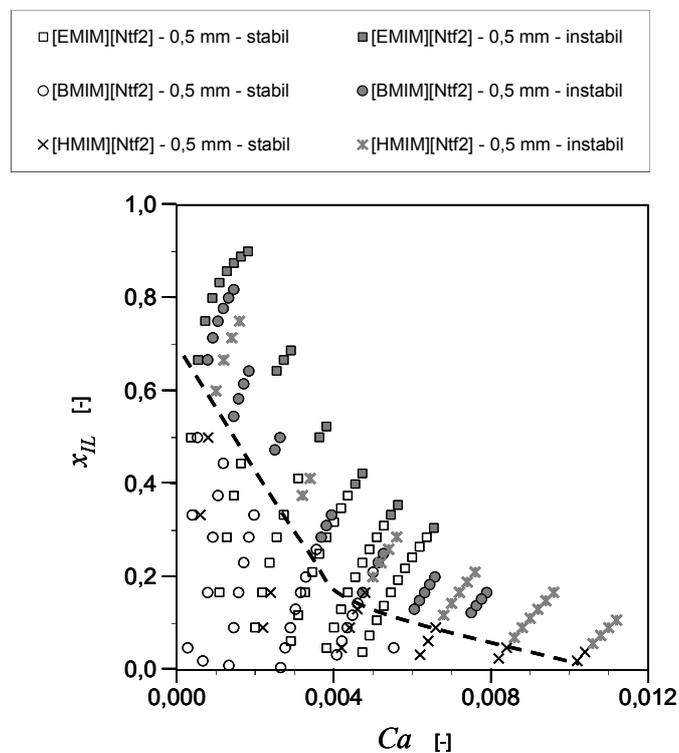


Abbildung 5-23: Kapillar-Zahlen Ca für die [Ntf₂]-Anionen-Gruppe mit Cyclohexan gegen volumetrischen Phasenanteil der ILs in PTFE-Kapillaren mit 0,5 mm Durchmesser

Werden die Kapillar-Zahlen für die jeweilige Phase anhand der Formel (5-1) einzeln berechnet und gegeneinander aufgetragen, erhält man eine dimensionslose Darstellung der Flow-maps (s. Abbildung 5-24 und Abbildung 5-25), wie sie auch von [Cubaud, Mason 2008] verwendet wird. Innerhalb der [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe bzw. der [NTf₂]-Anionen-Gruppe ist der Bereich der stabilen Pfropfenströmungen für jede IL der Gruppe und beide Kapillardurchmesser in etwa identisch.

- Für die [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe werden stabile Pfropfenströmungen im Bereich $Ca_{IL} < 2,8 \cdot 10^{-1}$ bei $Ca_{CH} > 1,0 \cdot 10^{-3}$ vorgefunden, wobei keine gesonderte Unterscheidung zur Tropfenströmung vorgenommen wurde.
- Für die [NTf₂]-Anionen-Gruppe werden stabile Pfropfenströmungen bei deutlich kleineren Kapillar-Zahlen der IL im Bereich $Ca_{IL} < 4,2 \cdot 10^{-2}$ bei $1,0 \cdot 10^{-3} < Ca_{CH} < 1,0 \cdot 10^{-2}$ vorgefunden.

Der Unterschied zwischen den beiden IL-Gruppen liegt in den verschiedenen Viskositätsbereichen der Gruppen bei ähnlichen Oberflächenspannungen begründet.

Die identifizierten Bereiche für die ILs stimmen mit jenen von [Cubaud, Mason 2008] angegebenen Räumen für Pfropfenströmungen ($1,0 \cdot 10^{-2} < Ca_{dispers} < 1,0 \cdot 10^{-1}$; hier: Ca_{IL}) bzw. Tropfenströmungen ($1,0 \cdot 10^{-1} < Ca_{dispers} < 4,0 \cdot 10^{-1}$) bei Kapillar-Zahlen der kontinuierlichen Phase von $1,0 \cdot 10^{-3} < Ca_{konti} < 1,0 \cdot 10^{-1}$ (hier: Ca_{CH}) überein.

△ [EMIM][EtSO ₄] - 1,0 mm - stabil	▲ [EMIM][EtSO ₄] - 1,0 mm - instabil
◇ [EMIM][EtSO ₄] - 0,5 mm - stabil	◆ [EMIM][EtSO ₄] - 0,5 mm - instabil
□ [EMIM][BuSO ₄] - 1,0 mm - stabil	■ [EMIM][BuSO ₄] - 1,0 mm - instabil
○ [EMIM][BuSO ₄] - 0,5 mm - stabil	● [EMIM][BuSO ₄] - 0,5 mm - instabil
× [EMIM][HeSO ₄] - 1,0 mm - stabil	× [EMIM][HeSO ₄] - 1,0 mm - instabil

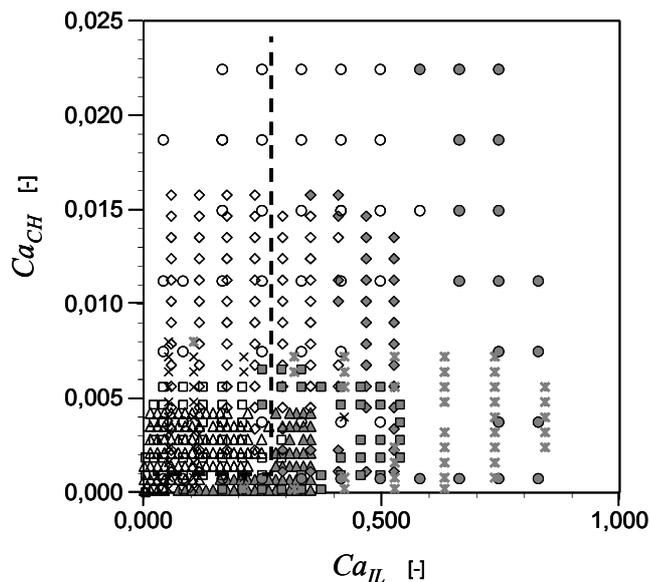


Abbildung 5-24: Gegenüberstellung der Kapillar-Zahlen Ca für die [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe und Cyclohexan in PTFE-Kapillaren; gestrichelte Linien grenzen Bereich mit stabiler Pfropfenströmung ab

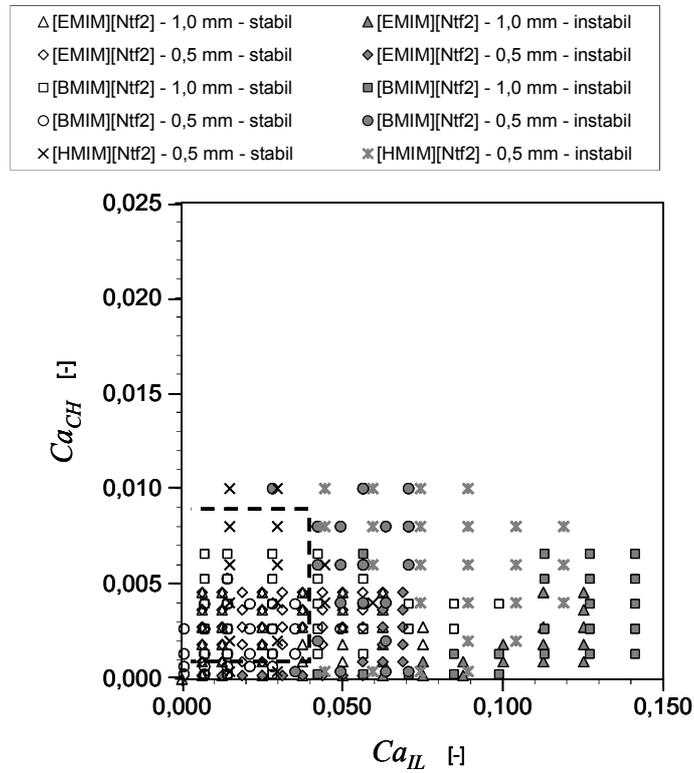


Abbildung 5-25: Gegenüberstellung der Kapillar-Zahlen Ca für die [NTf₂]-Anionen-Gruppe und Cyclohexan in PTFE-Kapillaren

$$Ca_{IL} = \frac{\eta_{IL} \cdot u_{IL}}{\sigma_{CH/IL}} \quad \text{bzw.} \quad Ca_{CH} = \frac{\eta_{CH} \cdot u_{CH}}{\sigma_{CH/IL}} = \frac{\eta_{CH} \cdot \dot{V}_{CH}}{\sigma_{CH/IL} \cdot \pi \cdot \frac{1}{4} \cdot d_H^2} \quad (5-1)$$

$$We_{IL} = \frac{\rho_{IL} \cdot u_{IL}^2 \cdot d}{\sigma_{CH/IL}} \quad \text{bzw.} \quad We_{CH} = \frac{\rho_{CH} \cdot u_{CH}^2 \cdot d}{\sigma_{CH/IL}} \quad (5-2)$$

In Abbildung 5-26 sind die Weber-Zahlen der jeweiligen Phasen für die stabilen und instabilen Pfropfenströmungen der [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe gegeneinander aufgetragen. Die Berechnung erfolgt nach Formel (5-2) übereinstimmend mit [Zhao et al. 2006]. Die Gegenüberstellung der Weber-Zahlen für die [NTf₂]-Anionen-Gruppe ist der Abbildung 5-27 zu entnehmen.

Alle Weber-Zahlen der ILs mit stabiler Pfropfenströmung liegen bei Werten von $We_{IL} \ll 1$. Die Weber-Zahlen fürs Cyclohexan nehmen bei [EMIM][EtSO₄] und [EMIM][BuSO₄] auch Werten von $We_{CH} > 1$ an, liegen ansonsten aber darunter. Der Volumenstrom von Cyclohexan wurde jedoch nicht über 3,0 ml/min varriert, sodass das Fehlen höherer Weber-Zahlen im experimentellen Vorgehen begründet ist. Zudem werden bei hohen Weber-Zahlen fürs Cyclohexan vorrangig Tropfenströmungen erhalten.

- Für alle ILs der [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe werden immer stabile Pfropfenströmungen im Bereich $We_{IL} < 4,2 \cdot 10^{-3}$ bei $2,0 \cdot 10^{-4} < We_{CH} < 1,4 \cdot 10^{-1}$ vorgefunden. Mit Ausnahme der Werte für [EMIM][HeSO₄] werden im Gebiet $3,0 \cdot 10^{-3} < We_{CH} < 1,4 \cdot 10^{-1}$ auch stabile Pfropfenströmungen für Werte von $We_{IL} < 2,5 \cdot 10^{-2}$ erzielt.
- Für die [NTf₂]-Anionen-Gruppe werden immer stabile Pfropfenströmungen im Bereich $We_{IL} < 2,8 \cdot 10^{-2}$ bei $We_{CH} > 5,0 \cdot 10^{-4}$ vorgefunden.

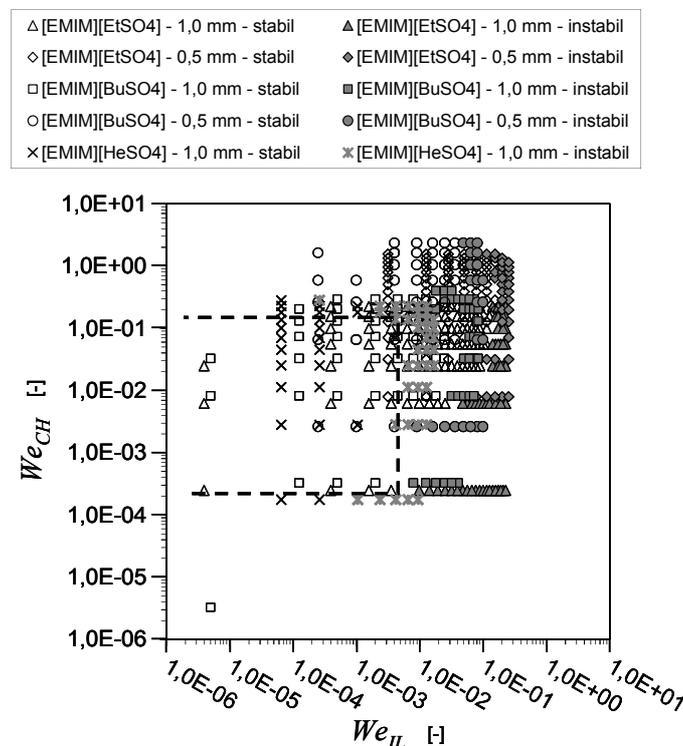


Abbildung 5-26: Gegenüberstellung der Weber-Zahlen We für die [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe und Cyclohexan in PTFE-Kapillaren; gestrichelte Linien grenzen Bereich mit stabiler Pfropfenströmung ab

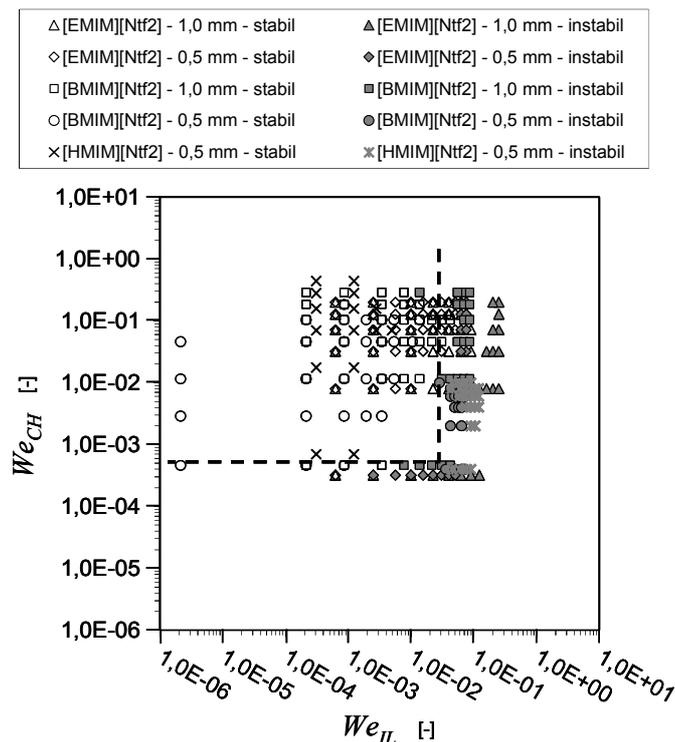


Abbildung 5-27: Gegenüberstellung der Weber-Zahlen We für die $[NTf_2]$ -Anionen-Gruppe und Cyclohexan in PTFE-Kapillaren

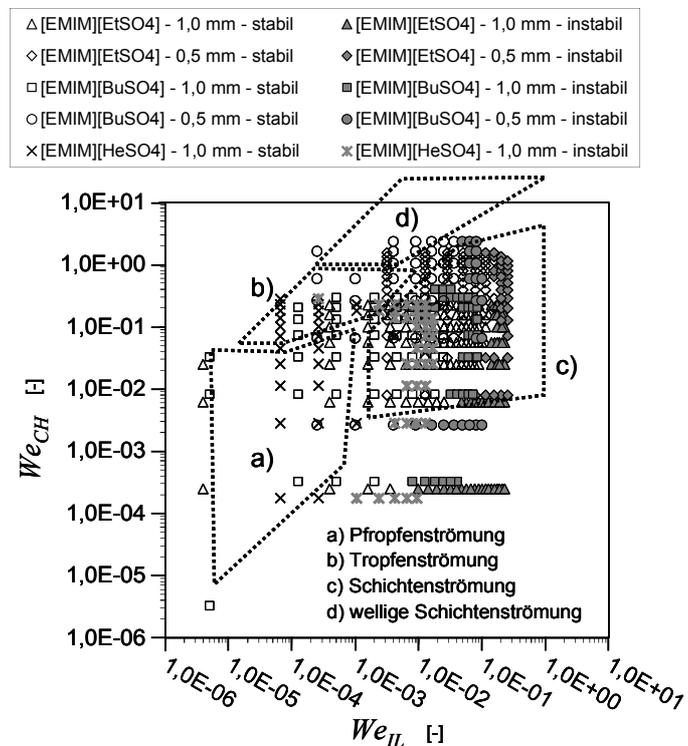


Abbildung 5-28: Vergleich der Bereiche mit stabiler Pfropfenströmung mit Messungen für Wasser/ Petroleum nach [Zhao et al. 2006] (gepunktete Gebiete)

Zhao et al. haben anhand des Stoffsystem Wasser/ Petroleum in rechteckigen PMMA-Kanälen mit T-förmigem Mischer den Raum für Pfropfenströmungen bei Weber-Zahlen der dispersen Phase $We_{dispers}$ von $10^{-6} < We_{Petroleum} < 10^{-4}$ bzw. der kontinuierlichen Phase We_{konti} von $10^{-6} < We_{Wasser} < 10^{-2}$ bestimmt. Dieser Bereich deckt sich teilweise mit den hier ermittelten Werten. In Abbildung 5-28 sind die in der Literatur identifizierten Strömungsregime der Auftragung für die [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe hinzugefügt. Da die Pfropfenströmungen mit ILs hauptsächlich bei einem deutlichen Überschuss der organischen, kontinuierlichen Phase beobachtet wird, fällt der Bereich stabiler Strömungen entsprechend auch mit dem angegebenen Übergang zu monodispersen Tropfen bei $5,0 \cdot 10^{-2} < We_{konti} < 1$ zusammen. Allerdings weisen fast alle ILs auch bei deutlich großen Weber-Zahlen der dispersen Phase $We_{dispers}$ stabile Pfropfenströmungen auf ($We_{IL} < 10^{-3} - 10^{-2}$), während Zhao et al. hier Schichtenströmungen ausmachen. Es ist davon auszugehen, dass die Abweichungen sich aus den Unterschieden im Versuchsaufbau wie z.B. Kanal- und Mischergeometrie, oder Benetzungseigenschaften mit dem Wandmaterial ergeben [Zhao et al. 2006].

Für [EMIM][EtSO₄] und [EMIM][BuSO₄] mit Cyclohexan werden in PTFE-Kapillaren mit dem Innendurchmesser von 1,0 mm typische Zirkulationsströmungen innerhalb der dispersen, ionischen Pfropfen beobachtet. Hierbei findet sich ein ausgeprägtes Wirbelpaar im vorderen Teil des Pfropfens. Der zirkulierende Anteil des Pfropfens beträgt 35 – 90 % der gesamten Pfropfenlänge und nimmt mit steigender Pfropfenlänge zu. Die Strömungsgeschwindigkeit hat nur einen geringen Einfluss auf die Größe des Zirkulationswirbels. Dieses Ergebnis weicht von dem Verhalten des bekannten Systems aus Ethylacetat / Wasser ab, für welches ein prägnanter linearer Zusammenhang zwischen der Größe der Zirkulationswirbel und der Pfropfengeschwindigkeit angegeben ist [Ufer et al. 2011]. Zudem ist der Anstieg der Zirkulationsgeschwindigkeit mit steigender Geschwindigkeit für beide ILs gering. Dies äußert sich auch in den dimensionslosen Zirkulationszeiten als reziprokes Verhältnis der Zirkulationsgeschwindigkeit zur Strömungsgeschwindigkeit, welche Werte von 6 - 60 aufweisen und mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ansteigen. Als Erklärung für den verminderten Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit könnte ein größerer „Slip“ der viskosen Pfropfen herangezogen werden. Dabei ist die effektive Geschwindigkeit des dispersen Pfropfens geringer als die der gesamten Strömung und es wirken nur geringe Scherkräfte auf den dispersen Pfropfen ein. Für das bekannte Vergleichsstoffsystem aus Cyclohexan / Wasser gibt Kashid et al. unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit Zirkulationszeiten zwischen 3 und 4 an [Kashid et al. 2005]. Der Einfluss der Viskosität auf die Zirkulationsgeschwindigkeit und –zeit ist daher klar zu erkennen.

Im Gegensatz zu dieser Arbeit haben Scheiff et al. für [EMIM][EtSO₄] mit n-Heptan in FED-Kapillaren immer eine Ausdehnung der Zirkulationswirbel über den gesamten Pfropfen beobachtet. In beiden Systemen ist die Grenzflächenspannung zur organischen Phase in etwa gleich groß (n-Heptan 0,0146 N/m; Cyclohexan 0,0142 N/m;). Jedoch ist die Dichte und Viskosität von Cyclohexan höher (n-Heptan $\rho = 0,68$ g/ml; $\eta = 4,3 \cdot 10^{-4}$ Pa·s), wodurch Kapillar- und Weber-Zahl im vorliegenden System höher sind. Da die Wandfilmdicke mit

zunehmender Kapillar-Zahl wächst [Ghaini 2011] und somit die Scherkräfte am dispersen Pfropfen abnehmen, ist die geringere Ausdehnung der Zirkulationsströmung damit zu erklären. Übereinstimmend werden erhöhte dimensionslose Zirkulationszeiten von 3 – 30 gemessen. Ebenso nimmt die Zirkulationszeit mit höherer Strömungsgeschwindigkeit zu, wobei längere Pfropfen höhere Zeiten aufweisen [Scheiff et al. 2013].

Im Gegensatz zum gewählten Versuchsaufbau in dieser Arbeit werden Pfropfenströmung von [BMIM][NTf₂] und Wasser in Glaskapillaren von 100 µm Durchmesser bei Strömungsgeschwindigkeiten von 2,8 – 67,4 mm/s von Tsaoulidis et al. beschrieben [Dore et al. 2012; Tsaoulidis et al. 2012]. Die Kapillar-Zahlen dabei liegen im Bereich von $Ca = 5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ (Grenzflächenspannung 0,032 N/m), was mit dem erwarteten Bereich für Ca aus der Literatur und dieser Arbeit übereinstimmt. Im vorliegenden System würden bei Volumenströmen der IL und Wasser von jeweils 0,1 ml/min eine Kapillar-Zahl von $Ca = 4,7 \cdot 10^{-4}$ erhalten werden, bei welcher eine Pfropfenströmung also erwartet werden kann. Das Ausbleiben der Pfropfenströmung ist somit auf die dynamischen Prozesse bei der Pfropfenbildung im Mischer zurückzuführen. Hierbei sind die Unterschiede hinsichtlich Geometrie – größere Kapillare, Y-förmiger Zulauf statt T-Mischer – und Material – hier PTFE-Mischer und anschließend Glaskapillare statt Mischer und Kapillare aus Glas – entscheidend.

5.9 Zusammenfassung

Für verschiedene ionische Flüssigkeiten aus der [EMIM]-Alkylsulfat-Gruppe und der Alkyl-3-methylimidazolium-[NTf₂]-Gruppe mit Cyclohexan als organische, kontinuierliche zweite Flüssigphase wird der Bereich mit stabiler flüssig-flüssig Pfropfenströmung in PTFE-Kapillaren bestimmt. Dieser Bereich ist hinsichtlich der maximalen Volumenströme im Vergleich zum Referenzsystem aus Wasser / Cyclohexan deutlich kleiner. Zudem wird überwiegend ein Überschuss der organischen Phase benötigt. Für die Stoffsysteme aus der Alkyl-3-methylimidazolium-[NTf₂]-Gruppe mit Wasser werden keine stabilen Pfropfenströmungen erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass der Bereich der Pfropfenströmung abhängig von der Viskosität der ionischen Flüssigkeit und dem Kapillardurchmesser ist und mithilfe der Kapillar-Zahl und Weber-Zahl in Übereinstimmung mit der Literatur charakterisiert werden kann.

Die Existenz einer inneren Zirkulationsströmung in den Pfropfen der ionischen Flüssigkeiten konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Verglichen mit niederviskosen organisch-wässrigen Stoffsystemen ist diese jedoch deutlich verlangsamt und weniger stark mit der Strömungsgeschwindigkeit korreliert. Aus dem limitierten Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich zudem, dass gegenüber organisch-wässrigen Systemen der Stofftransport in extraktiven oder reaktiven Pfropfenströmungen mit ionischen Flüssigkeiten voraussichtlich nur im begrenzten Maße durch eine Steigerung der Pfropfengeschwindigkeit verbessert werden kann.

Aufgrund des hohen Dichteunterschieds konnten die ionischen Flüssigkeiten von der organischen Phase effektiv gravimetrisch getrennt werden. Die untersuchten Phasentrenner, die nach dem Prinzip der verschiedenen Benetzbarkeiten funktionieren, sind nicht geeignet, da aufgrund der stark unterschiedlichen Viskositäten und Volumenverhältnisse der beiden Flüssigphasen kein ausreichender Laplace-Druck zur Trennung erzeugt werden kann.

6 Nitrierung im Gegenstrom

Nitrierungsreaktionen sind aufgrund ihrer starken Exothermie und der Sensitivität gegenüber dem Stoffübergang ein häufig genutztes Benchmarksystem für flüssig-flüssig Reaktionen in Reaktoren und Mikroreaktoren. Die bisherigen Untersuchungen zur Nitrierung in mikrostrukturierten Reaktoren sind im Gegensatz zu dieser Arbeit auf eine einfache Reaktionsführung im Gleichstrom beschränkt. Jedoch ist die Realisierung einer Führung im Gegen- und Kreuzstrom aus verfahrenstechnischer Sicht für Nitrierungen von Interesse, da hierdurch zusätzlich auch die Konzentrationsführung positiv beeinflusst wird.

In vorangegangenen Arbeiten konnte für die Nitrierung von Benzol unter Ausnutzung der intensivierenden Eigenschaften eines Kapillarreaktors die Bildung der stark toxischen und ökotoxischen Nebenprodukte genauer geklärt und durch eine gezielte Temperaturführung reduziert werden [Dummann et al. 2003]. Das berechnete Temperaturprofil, welches die Nebenprodukte minimiert, ist jedoch komplex. Ferner sind die bisherigen Messungen mit Pfropfenströmungen in Kapillarmikroreaktoren auf sehr kurze Reaktionszeiten und damit relativ geringe Umsätze von unter 60 % beschränkt, da hier lediglich kinetische Informationen – im stark stofftransportlimitierten Bereich zu Beginn der Reaktion – erhalten werden sollten [Burns, Ramshaw 2002; Dummann 2007]. Zudem werden Benzol im Überschuss bzw. stark konzentrierte Nitriersäuren verwendet.

Vorangegangene Arbeiten zur Gegenstromverschaltung von μ Mixer-Settlern mit Pfropfenströmungen, welche von Ghaini et al. durchgeführt wurden, umfassen lediglich ein extraktives Stoffsystem aus Natronlauge / Essigsäure / Petroleum zur Untersuchung des effektiven Stofftransportes [Ghaini et al. 2010]. Ebenso demonstrieren Holbach und Kockmann lediglich die Machbarkeit einer Gegenstromverschaltung von μ Mixer-Settlern mit einer wässrig-organischen Tropfenströmung [Holbach, Kockmann 2013].

Daher wird in der vorliegenden Arbeit das Potenzial einer geänderten Konzentrationsführung auf den Umsatz und die Ausbeute eines Reaktionssystems untersucht. Hierzu wird das Prinzip von Mischer-Abscheider-Kaskaden (engl.: mixer-settler) zur indirekten Umsetzung eines Gegenstroms aufgegriffen, wie es in Kapitel 0 beschrieben ist. Neben der Durchführung von einzelnen Reaktionsschritten mit Zwischenabtrennung im Gleichstrom werden somit auch Stromführungen mit Kreuz- und Gegenstromverschaltung von mehrerer μ Mixer-Settler Stufen realisiert. Zudem kann jede Mikroreaktorstufe bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. Das über mehrere Stufen aufgeprägte Temperaturprofil ermöglicht dabei, einen vollständigen Umsatz bei hoher Selektivität der Einfachnitrierung zu erzielen. Hierbei wird auf den typischerweise verwendeten 10 %igen Überschuss an Benzol verzichtet, welcher industriell eingesetzt wird, um die Bildung der Nebenprodukte zu reduzieren.

Zur Versuchs- und Verfahrensplanung der Nitrierung in μ Mixer-Settler wird ein einfaches numerisches Modell verwendet, welches eine leicht modifizierte Version des Codes von Dummann darstellt [Dummann 2007]. Das Modell basiert auf der Beschreibung einer

Einheitszelle der Pfropfenströmung und erlaubt die Verschaltung mehrere μ Mixer-Settler in beliebiger Kombination.

Messungen zur Anpassung des numerisches Modells sowie der Trennung des Reaktionssystem, wie sie in Anhang A zusammengefasst sind, wurden von Rodermund in Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit durchgeführt [Rodermund 2008]. Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse beruhen auf Messung und Simulationen, die von Janßen-Weez im Rahmen einer Diplomarbeit ausgeführt wurden [Janßen-Weez 2009] und deren Ergebnisse bereits in der Literatur veröffentlicht sind [Ufer et al. 2010a].

6.1 Messprinzip und Versuchsaufbau

Die Versuchapparatur besteht aus einem Kapillarreaktor, welcher durch einen mikrostrukturierten Phasenscheider ergänzt wird. In Analogie zu den makroskopischen Apparaten wird sie als μ Mixer-Settler bezeichnet (siehe Abbildung 6-1.b.I). Die Edukte Benzol und Nitriersäure werden dem Y-förmigen Mischer mit zwei kontinuierlich arbeitenden Präzisionspumpen¹⁷ und einem konstanten Gesamtvolumenstrom von 27 ml/h in Verhältnissen von $\lambda_{\text{aq:org}} = 4 - 9 : 1$ zugeführt. Als Reaktionsraum wird eine PTFE-Kapillare¹⁸ mit einem Innendurchmesser von 1,0 mm verwendet. Die beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten bilden im Kapillarreaktor eine Pfropfenströmung aus, deren wesentliche Parameter in Tabelle 6-1 zusammengefasst sind.

Tabelle 6-1: Eigenschaften der verwendeten Pfropfenströmung

Phasenverhältnis $\lambda_{\text{aq:org}}$	4 : 1	9 : 1
mittlere Pfropfenlänge [mm]	2 : 8	2 : 18
mittleres Volumen [μ l]	1,57 : 6,28	1,57 : 14,14
mittlere spezifische Oberfläche [m^2/m^3]	211,52	105,76
mittlere Geschwindigkeit [mm/s]	9,55	
Kapillar-Zahl Ca (Nitrierung) [-]	$1,7 \cdot 10^{-4}$	
Weber-Zahl $We_{\text{aq}} : We_{\text{org}}$ [-]	$6,2 \cdot 10^{-3} : 6,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3} : 2,4 \cdot 10^{-1}$

Annahmen: $\rho_{\text{Benzol}} = 880 \text{ kg/m}^3$; $\rho_{\text{Säure}} = 1455 \text{ kg/m}^3$; $\sigma_{\text{Benzol:Wasser}} = 33,7 \text{ mN/m}$;
 $d_{\text{H}} = 1,0 \text{ mm}$; $\eta_{\text{Benzol}} = 0,601 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; $\eta_{\text{Säure}} = 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (abgeschätzt)

Die anschließende Phasentrennung basiert auf dem Prinzip unterschiedlicher Benetzungseigenschaften von Flüssigkeiten bezüglich verschiedener Oberflächen (vgl.

¹⁷ Kolbenpumpe BHS-Labotron LDP-5 mit Glaszylindern 16,0 mm ID (Labortechnik Heinz Sewald); FFKM O-Ringdichtungen, PTFE-Kapillaren 1,0 mm ID (Alwin Höfert KG)

¹⁸ PTFE-Schlauch 1/16" AD, 1,0 mm ID (CS - Chromatographie Service GmbH); ETFE-Verbindungsschrauben mit PEEK-Ferrule 1/8" bzw. 1/16" (Upchurch Scientific)

Kapitel 3.3). An dem mit Edelstahl ausgekleideten Ausgang des Y-förmigen Separators¹⁹ (vgl. Abbildung 5-3) wird die wässrige Säure entnommen. Die beiden Ausgänge werden mittels Feinregelventil²⁰ angedrosselt, um die Trennung zu verbessern. Bei einem empirisch ermittelten Winkel zwischen den beiden Ausgängen von 150 ° wurde für das Testsystem Wasser / Cyclohexan bei einem Volumenverhältnis von wässriger zu organischer Phase von $\lambda_{\text{aq:org}} = 8 : 1$ eine Querkontamination von weniger als 3 % zwischen den beiden Flüssigphasen erzielt.

Ein μ Mixer-Settler bildet jeweils eine Stufe des zweistufigen Versuchsaufbaus, wobei die Stufen sukzessive durchgeführt werden. Durch die geschickte Verschaltung der Ein- und Ausgänge von zwei μ Mixer-Settlern wird eine zweistufige Kreuzstromführung bzw. eine indirekte Gegenstromführung erhalten (siehe Abbildung 6-1, vgl. Kapitel 0). Die Verweilzeit in den einzelnen Stufen wird anhand der Länge der verwendeten Kapillare eingestellt. Für beide Stufen wird eine Gesamtverweilzeit von 1350 s festgelegt.

Die Nitriersäure setzt sich aus 65 Gew.-% Schwefelsäure²¹ als Katalysator, 30 Gew.-% Wasser²² und 5 Gew.-% Salpetersäure²³ zusammen. Für die Experimente im Gleich- und Gegenstrom ergibt sich aus der stöchiometrischen Zusammensetzung von Benzol²⁴ und Salpetersäure ein festes Volumenverhältnis von wässriger zu organischer Phase von $\lambda_{\text{aq:org}} = 9 : 1$, während im Kreuzstrom auch unterstöchiometrische Verhältnisse eingesetzt werden.

Die Temperierung des Kapillarreaktors erfolgt im Ölbad²⁵ auf zunächst 120 °C, wobei der Druck im Reaktor auf 5 bar eingestellt wird. Die organischen Proben werden mit n-Decan²⁶ als internen Standard versetzt und mittels Gaschromatographie²⁷ analysiert (siehe Anhang B). Die Nebenprodukte werden mit einer Genauigkeit von ± 100 ppm bestimmt.

Um die Nebenproduktbildung im Gegenstrom zu reduzieren, wird in weiteren Messungen die Reaktions-temperatur der zweiten Stufe auf 100 °C bzw. 80 °C abgesenkt. Da die Folge- und Parallelreaktionen höhere Aktivierungsenergien aufweisen als die Reaktion zu Nitrobenzol, wird eine stärkere Absenkung der Reaktions-geschwindigkeit bezüglich der unerwünschten Produkte erwartet. Hierbei ist jedoch auch ein verminderter Umsatz von Benzol zu bewerten.

¹⁹ PTFE und 1.4301 Stahl, 30 mm AD, 1,0 mm Kanaldurchmesser, Winkel α 150°, ¼“ UNF-Gewindeanschlüsse (Werkstätten BCI TU Dortmund)

²⁰ PEEK Micro-Metering Valve, Typ P-445 (Upchurch Scientific)

²¹ CAS Nummer 7664-93-9, Ph.Eur., Schwefelsäure 96% (VWR BDH Prolabo)

²² Bidestilliert (eigene Herstellung)

²³ CAS Nummer 7697-37-2, EMSURE® zur Analyse, Salpetersäure 65% (Merck Millipore)

²⁴ CAS Nummer 71-43-2, ACS puriss $\geq 99,5\%$ (Fluka - Sigma-Aldrich)

²⁵ Thermostatbad Typ K"2 - 0 ca. 5 l Inhalt mit Kontaktthermometer (Messgeräte-Werk Lauda); Badflüssigkeit Baysilon M100, Fassware (Bayer AG)

²⁶ CAS Nummer 124-18-5, zur Synthese (Merck Millipore)

²⁷ Gaschromatograph HP 6890 Series GC System mit Flammenionisationsdetektor FID (Hewlett Packard); Polyphenylmethylsiloxan-Trennsäule CP-SIL8CB (Chrompack)

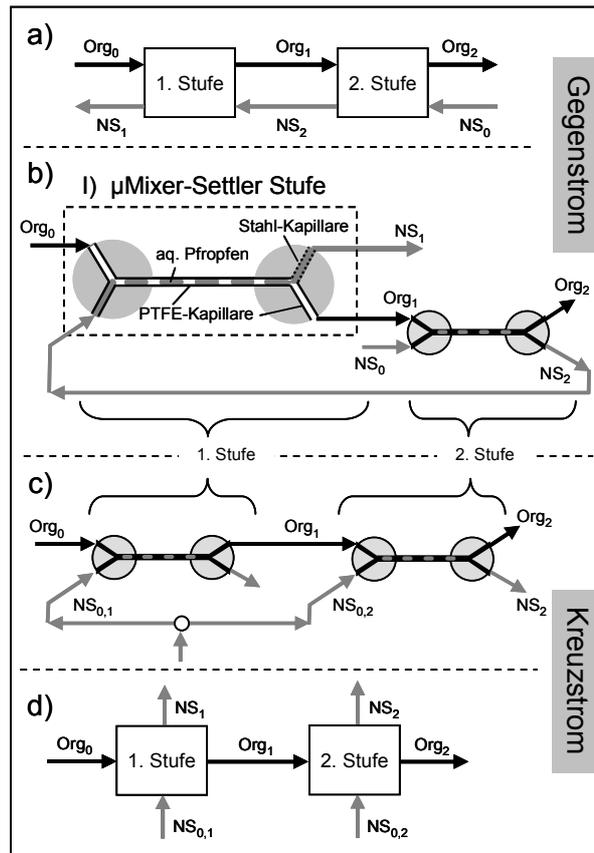


Abbildung 6-1: Schematische Verknüpfung der organischen Phase (Org) und Nitriersäure (NS) im Gegen- und Kreuzstrom; a) Gegenstrom-fahrweise im Blockfließbild; b) Gegenstrom mit zwei μ Mixer-Settler-Stufen. b, I) Aufbau des Kapillarreaktors mit Mischer und Phasentrenner; c) und d) Kreuzstromfahrweise im μ Mixer-Settler und im Blockfließbild.

6.2 Versuchsplanung

Basierend auf Modellrechnungen wird eine zweistufige μ Mixer-Settler Kaskade für Kreuz- und Gegenstrom ausgelegt; für den Gleichstrom wird lediglich eine Stufe benötigt. Hierzu wird für den Kreuzstrom der Anteil der Nitriersäure (NS) pro Stufe in Schritten von 10 % verändert. Anhand der Simulation ergeben sich die benötigten Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz der Säure. Im Falle des Gegenstroms wird der Anteil der Verweilzeit pro Stufe variiert. Durch die Verarmung der Nitriersäure in der ersten Stufe, hängt der hier erzielte Benzolumsatz von der Eingangskonzentration der Säure ab. Während in der zweiten Stufe aufgrund des Überschusses an frischer Nitriersäure bei ausreichender Verweilzeit vollständiger Umsatz des teilumgesetzten Benzols erzielt wird. Da die Reaktion in der ersten Stufe zum Erliegen kommt, wird der Anteil der Verweilzeit hier begrenzt.

Das Modell besteht aufgrund der kurzen internen Zirkulationszeit der Pfropfen gegenüber der Verweilzeit aus zwei idealen Rührkesseln, zwischen denen Stoffaustausch nach dem Filmmmodell von Lewis und Whitman stattfindet. Die Rührkessel repräsentieren den organischen Pfropfen bzw. die zwei benachbarten halben Säurepfropfen, wie es aus der

Tabelle 6-2: Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Nitrierung von Aromaten

	rel. Reaktionsgeschwindigkeit [Sainsbury 1995]
Phenol	1000
Benzol	1
Nitrobenzol	$6 \cdot 10^{-8}$

Symmetriebetrachtung der Pfropfenströmung ersichtlich ist (vgl. Abbildung 6-2). Die Haupt- und Nebenreaktionen findet in der wässrigen Phase nach einer homogenen Reaktionskinetik 2. Ordnung statt. Zur Vereinfachung wird die Konzentration der Nitroniumionen durch die der Salpetersäure ersetzt und die Aktivierungsenergien als Funktion des

Schwefelsäureanteils angenommen (vgl. Gleichung (6-1)). Aufgrund der um einen Faktor 1000 höheren Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrierung von Phenol gegenüber dem Benzol (vgl. Tabelle 6-2), wird diese durch die geschwindigkeitsbestimmende Bildung des Phenols aus Benzol ersetzt. Die Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase wird nach [Zaldivar et al. 1995] berechnet und der Diffusionskoeffizient wird nach [Hanson, Ismail 1976] vereinfachend für die gesamte Reaktion konstant gehalten.

$$r_{NB} = k_1 \cdot c_{Benzol} \cdot c_{NO_2^+} = k'_{1,0} \cdot e^{\left\{ \frac{-E_{A,1}(w_{H_2SO_4})}{R \cdot T} \right\}} \cdot c_{Benzol} \cdot c_{HNO_3} \quad (6-1)$$

$$r_{DNB} = k_2 \cdot c_{NB} \cdot c_{NO_2^+} = k'_2 \cdot c_{Benzol} \cdot c_{HNO_3} \quad (6-2)$$

$$r_{NP} = k_3 \cdot c_{Phenol} \cdot c_{NO_2^+} = k'_3 \cdot c_{Benzol} \cdot c_{HNO_3} \quad (6-3)$$

Eine genauere Beschreibung des verwendeten Modells findet sich in Anhang C und in [Janßen-Weetz 2009; La Rotta 2009].

Das Paritätsdiagramm in Abbildung 6-3 stellt die gemessenen und simulierten Konzentrationen von Benzol und Nitrobenzol für verschiedene Vorversuche gegenüber. Die experimentellen Daten hierfür wurden in zweistufigen Verschaltungen bei Temperaturen von 60, 80, 100, 120 °C in 2 bzw. 4 m kurzen Kapillaren ermittelt. Aufgrund der Vereinfachungen im Modell hinsichtlich der Durchmischung und des einheitlichen Stofftransports über die gesamte Phasengrenzfläche ist der Umsatz in den Simulationen systematisch höher.

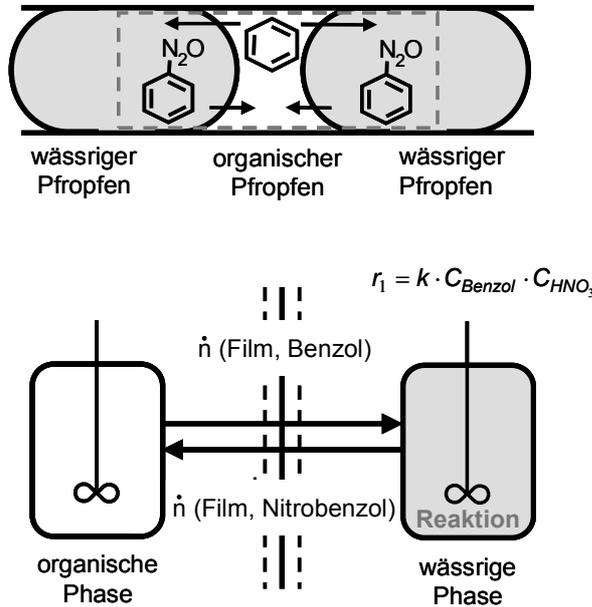


Abbildung 6-2: Symmetriebetrachtung von organischem und benachbartem wässrigem Pfropfen, sowie Umsetzung im Modell als ideale Rührkessel

Entsprechend werden geringere Benzolkonzentrationen und höhere Nitrobenzolkonzentrationen berechnet. Um das Modell dem realen System anzunähern wird die spezifische Phasengrenzfläche auf 58,73 mm²/mm³ verringert. Das Modell ist hinreichend genau, um die Verweilzeiten in den einzelnen Stufen des Gegen- und Kreuzstromes zu ermitteln, bei denen ein praktisch vollständiger Umsatz der unterstöchiometrisch eingesetzten Komponente erzielt wird.

Abbildung 6-4 zeigt die simulierten Konzentrationsverläufe für den Gleichstrom in der organischen Phase. Die Konzentrationen des Eduktes Benzol und des Hauptproduktes Nitrobenzols sind auf der vertikalen Primärachse abzulesen und in vollen Kurven dargestellt. Die gestrichelten Kurven für die Nebenprodukte Nitrophenol und Dinitrobenzol beziehen sich auf die sekundäre Ordinate.

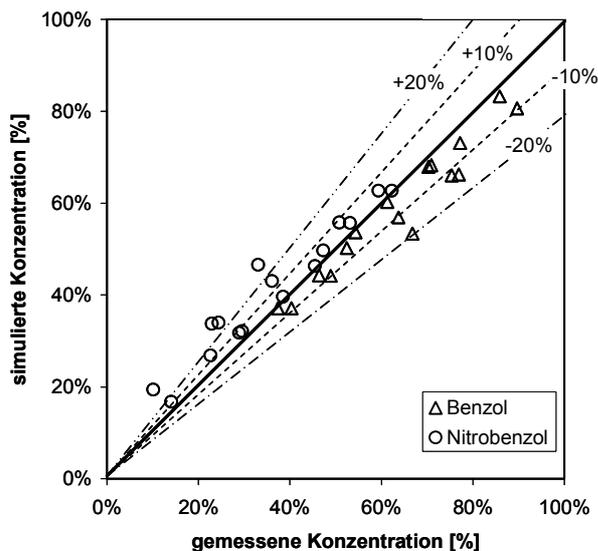


Abbildung 6-3: Vergleich der gemessenen und simulierten Produktkonzentrationen von Benzol und Nitrobenzol im Produkt

Die Konzentrationen des Eduktes Benzol und des Hauptproduktes Nitrobenzols sind auf der vertikalen Primärachse abzulesen und in vollen Kurven dargestellt. Die gestrichelten Kurven für die Nebenprodukte Nitrophenol und Dinitrobenzol beziehen sich auf die sekundäre Ordinate. Da das Modell nicht zwischen o-, m- und p-Dinitrobenzol unterscheidet, sind die drei Isomere als Dinitrobenzol zusammengefasst. Aufgrund der idealen Durchmischung werden die Produkte entsprechend dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zueinander gebildet. Die Nitriersäure stellt für alle Reaktionen den limitierenden Faktor dar.

Aus der Simulation ergeben sich bezüglich Umsatz und Nebenproduktbildung lediglich geringe Unterschiede innerhalb der jeweiligen Gestaltungsmöglichkeiten der Kreuz- und Gegenstromführung. Da das Modell die Folge- und Parallelreaktionen nur grob abbildet, werden hierfür lediglich qualitative Aussagen erhalten. Abbildung 6-5 gibt beispielhaft die berechneten Konzentrationsverläufe von Dinitrobenzol gegenüber dem Benzolumsatz in verschiedenen Kreuzstromvarianten wieder. Durch den jeweiligen Benzol-überschuss am Ende der ersten Stufe bei einer schnelleren Verarmung an Salpetersäure ergeben sich gegenüber dem Gleichstrom Vorteile. Diese werden durch die nachteiligen Reaktionsbedingungen mit hohem Nitrobenzol- und Säurekonzentrationen zu Beginn der zweiten Stufe jedoch wieder eingegrenzt. Für die günstigste Aufteilung der Nitriersäure von 60 % in der ersten und 40 % in der zweiten Stufe sind die Konzentrationen in der organischen Phase in Abbildung 6-6 gezeigt.

In entsprechenden Simulationsstudien für den Gegenstrom wird eine Aufteilung der Verweilzeit von 25 % bzw. 75 % auf die erste bzw. zweite Stufe als vorteilhaft identifiziert. Statt des asymptotischen Verlaufs der Nebenproduktkonzentrationen zeigen diese einen linearen Anstieg in der zweiten Stufe (siehe Abbildung 6-7), da durch die Führung der Nitriersäure im Gegenstrom diese in der zweiten Stufe im Überschuss vorhanden ist.

Der Vergleich der verschiedenen Simulationen in Tabelle 6-3 zeigt, dass sich für den Kreuzstrom gegenüber dem Gleichstrom ein praktisch gleicher Umsatz bei leicht verringerter Bildung der dinitrierten Folgeprodukte ergibt. Hinsichtlich des Gegenstroms ist ein geringer Anstieg des Umsatzes einhergehend mit einer starken Zunahme aller Nebenprodukte zu beobachten, was auf die hohe Nitriersäurekonzentration bei hohem Benzolumsatz zurückzuführen ist. Beispielhaft für den Gegenstrom ist zusätzlich der Einfluss von verschiedenen Temperaturen in den Stufen angegeben. So bewirkt die Absenkung der Temperatur in der zweiten Stufe eine signifikante Reduzierung der Nebenprodukte bei moderatem Rückgang des Umsatzes. Alternativ wird der Stoffübergangskoeffizienten im Modell variiert. Erwartungsgemäß wird die Dinitrobenzolbildung bei doppeltem Koeffizient vermindert. Jedoch ist der Rückgang beim Gegenstrom mit 32 % gegenüber ca. 46 % im Gleich- und Kreuzstrom geringer. Zudem ist die experimentelle Umsetzung aufgrund der nötigen Kapillarlängen nur schwer zugänglich.

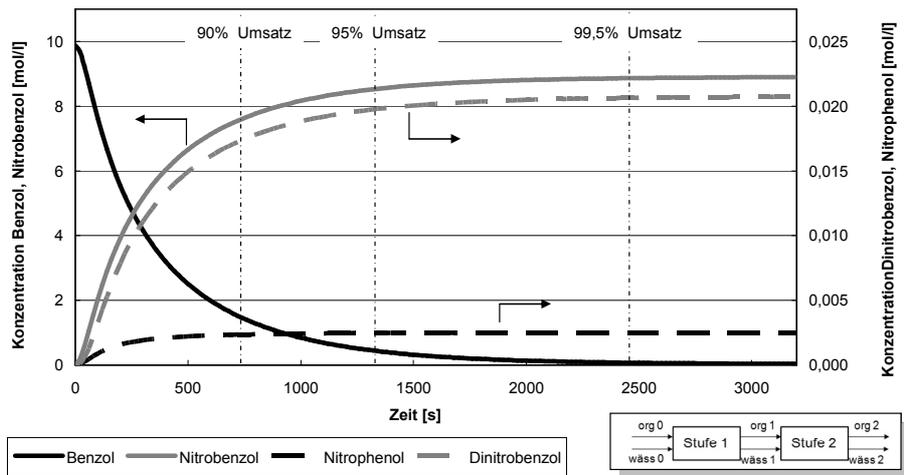


Abbildung 6-4: Simulierter Konzentrationsverlauf von Benzol, Nitrobenzol, Nitrophenol und Dinitrobenzol in der organischen Phase im Gleichstrom

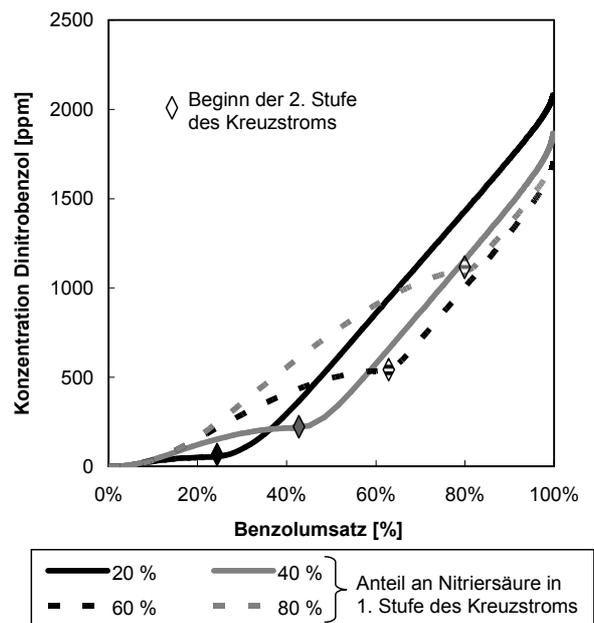


Abbildung 6-5: Simulierter Konzentrationsverlauf von Dinitrobenzol in der organischen Phase in verschiedenen zweistufigen Kreuzstromvarianten

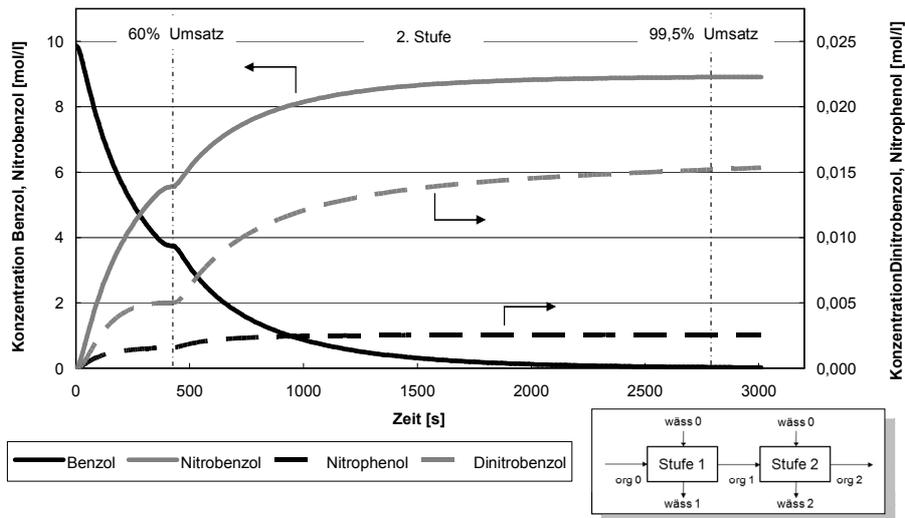


Abbildung 6-6: Simulierter Konzentrationsverlauf von Benzol, Nitrobenzol, Nitrophenol und Dinitrobenzol in der organischen Phase im Kreuzstrom mit 60 % der Nitriersäure in der ersten Stufe

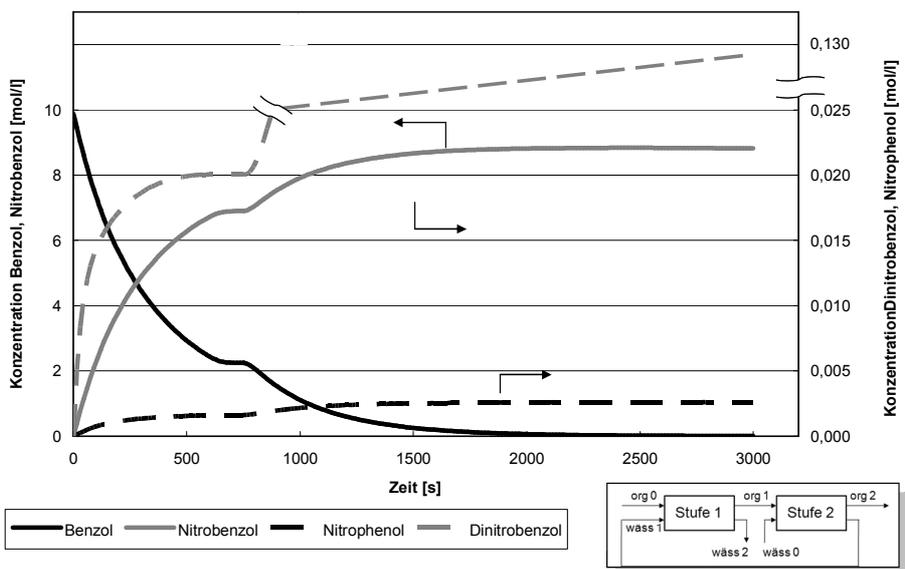


Abbildung 6-7: Simulierter Konzentrationsverlauf von Benzol, Nitrobenzol, Nitrophenol und Dinitrobenzol in der organischen Phase im Gegenstrom mit 25 % der Verweilzeit in der ersten Stufe

Tabelle 6-3: Simulationsergebnisse für Umsatz, entstandene Dinitrobenzole (DNB) und Nitrophenole (NP) im Gleichstrom, Kreuzstrom mit 60% der Nitriersäuremenge (NS) bzw. Gegenstrom mit 25% der gesamten VWZ in der ersten Stufe

Reaktionszeit 1350 s (bzw. 3000s)	Umsatz Benzol	DNB - Konz. [ppm]	NP - Konz. [ppm]
Gleichstrom mit konst. 120 °C	95,6 % (99,58%)	2.205 (2.313)	275 (280)
Kreuzstrom 60% NS mit konst. 120 °C	95,6 % (99,75%)	1.490 (1.717)	280 (286)
Gegenstrom 25% VWZ mit konst. 120 °C	97,2 % (99,80)	5.999 (11.515)	282 (291)
mit 100 °C in 2. Stufe	95,8 %	1.695	235
mit 80 °C in 2. Stufe	93,3 %	976	203

6.3 Ergebnisse und Diskussion

In der ersten Stufe wird für alle Stromführungen ein schneller und bezüglich des Kreuz- und Gegenstroms auch vollständiger Umsatz der eingesetzten Nitriersäure erzielt.

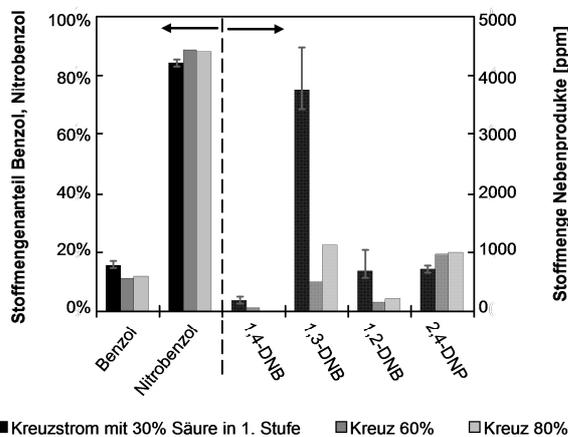


Abbildung 6-8: Zusammensetzung der organischen Phase am Ende der zweiten Stufe für Gleich- und Gegenstrom. Bei den beiden Gegenstromvarianten entfallen 25 % bzw. 40 % der gesamten Verweilzeit von 1350 s auf die erste Stufe, in welcher die Nitriersäure aus der zweiten Stufe mit frischem Benzol reagiert.

Aufgrund des hohen Benzolüberschusses in diesen Stufen sind die gebildeten Mengen an unerwünschten Nebenprodukten gering. Die Messwerte für Benzolumsatz, aufsummierte Menge der Dinitrobenzole (DNB), Menge von 2,4-Dinitrophenol (DNP) für alle Experimente nach der letzten Stufe sind in Abbildung 6-8 und Abbildung 6-9 gegenübergestellt und in Tabelle 6-4 zusammengefasst.

In den ersten Stufen des Gegenstroms, auf welche 25 % bzw. 40 % der Gesamtverweilzeit (VWZ) entfallen, sind bereits 68 % bzw. 82 % der eingesetzten Benzolmenge hauptsächlich zu Nitrobenzol umgesetzt.

Dieses Gemisch wird in der zweiten Stufe mit unverbrauchter Nitriersäure erneut zur Reaktion gebracht. Aus dem Benzolumsatz ergibt sich, dass für die Gegenstromverschaltung, bei der 40 % VWZ auf die erste Stufe entfallen, gegenüber dem

Gleichstrom eine Steigerung um ca. 7 Prozentpunkte erzielt wird. Jedoch wird eine Vervierfachung der akkumulierten Dinitrobenzole und gar eine Steigerung des 2,4-Dinitrophenols um den Faktor 9,7 beobachtet. Es konnte nicht wie angestrebt ein nahezu vollständiger Umsatz des Benzols erzielt werden. Dies ist mitunter darin begründet, dass die gezeigte Verschaltung von zwei Kapillarreaktorstufen lediglich eine Annäherung an einen idealen Gegenstrom darstellt, wobei allerdings eine stabile und definierte Strömung in der Mikrostruktur erzielt wird. Durch Erhöhung der Stufenanzahl wird eine stärkere Angleichung bei höherem apparativen Aufwand erreicht.

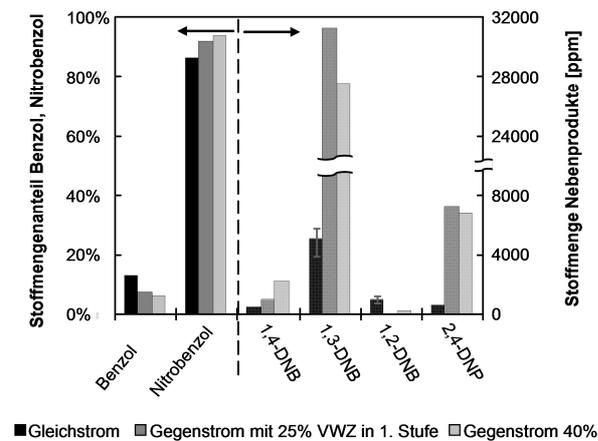


Abbildung 6-9: Zusammensetzung der organischen Phase am Ende der zweiten Stufe für Gleich- und Gegenstrom. Bei den beiden Gegenstromvarianten entfallen 25 % bzw. 40 % der gesamten Verweilzeit von 1350 s auf die erste Stufe, in welcher die Nitriersäure aus der zweiten Stufe mit frischem Benzol reagiert.

werden, dass Nitrophenol analytisch nicht erfasst werden konnten und im Gegenstrom eine verstärkte Sekundärnitrierung stattfindet.

Des Weiteren sind Tabelle 6-4 die Ergebnisse für den Gegenstrom bei verschiedenen Reaktionstemperaturen in der zweiten Stufe zu entnehmen. Gegenüber der Reaktion bei 120 °C ist eine deutliche Verminderung der Dinitrobenzole und -phenole zu erkennen. Die akkumulierte Menge an Dinitrobenzol ist bei 100 °C um ca. Faktor 11 reduziert und erzielt Werte unterhalb der Referenzmessung im Gleichstrom bei 120 °C. Gleichzeitig fällt der Benzolumsatz geringfügig von 92,4 % auf 90,8 % ab. Da die Umsätze der Nitriersäure in der zweiten Stufe des Gegenstroms vergleichbar sind, werden in der ersten Stufe mit 120 °C für die drei Varianten praktisch gleiche Ergebnisse erzielt.

Die Messgenauigkeit wird durch auftretende Koaleszenz in den bis zu 13 m langen Kapillaren verfälscht, da ein Verschmelzen von mehreren Pfropfen die Stoffaustauschfläche und die interne Zirkulation negativ beeinflusst. Des Weiteren wird bei der Phasentrennung ein Schlupf der Nitriersäure in die organische Phase von bis zu 10 % festgestellt. Daher wird die

Für die Kreuzströme ergeben sich Umsätze im Bereich des Gleichstroms, wobei der Anteil der Dinitrobenzole teilweise deutlich reduziert wird. Dagegen finden sich bezüglich des Dinitrophenols leicht erhöhte Werte einhergehend mit einer geringen Umsatzsteigerung des Benzols. Die Beobachtung des simultanen Anstiegs von Nitrobenzol und Dinitrophenol im Kreuzstrom legt den Schluss nahe, dass die Parallelreaktion zu den phenolischen Nebenprodukten ähnlichen Mechanismen unterworfen ist wie die Nitrierung von Benzol [Dummann et al. 2003]. Bezüglich der im Gegenstrom überproportionalen Bildung des Dinitrophenols in Bezug zur Umsatzerhöhung muss berücksichtigt

restliche Nitriersäure in der aufgefangenen organischen Phase durch Vorlage von 20 ml Wasser verdünnt, um die Reaktion zu stoppen.

Tabelle 6-4: Zusammensetzung der organischen Phase am Ende der zweiten Stufe

	Umsatz Benzol	DNB - Konz. [ppm]	NP - Konz. [ppm]
Gleichstrom	86,9 %	6.487	697
Kreuzstrom 30% NS	84,4 %	5.679	720
Kreuzstrom 60% NS	87,9 %	714	958
Kreuzstrom 80% NS	88,3 %	1.368	1.003
Gegenstrom 40% VWZ	94,1 %	27.505	6.757
alle mit konst. 120 °C			
Gegenstrom 25% VWZ			
mit konst. 120 °C	92,4 %	31.234	7.245
mit 100 °C in 2. Stufe	90,8 %	2.690	655
mit 80 °C in 2. Stufe	90,3 %	840	638

6.4 Zusammenfassung

Für die Nitrierung von Benzol werden verschiedene Stromführungen in einem zweistufigen Kapillarreaktor mit Zwischenabtrennung experimentell untersucht. Aufgrund der im Vergleich zum Gleichstrom veränderten Konzentrationsverhältnisse während der Reaktion kann sowohl Einfluss auf den Umsatz als auch auf die Nebenproduktbildung genommen werden. So wird die Bildung der Dinitrobenzole im Kreuzstrom teils erheblich gesenkt, während 2,4-Dinitrophenol sich proportional zum Umsatz von Benzol entwickelt. Zudem wird gezeigt, dass den nachteiligen Effekten der Gegenstromführung auf die Entstehung der Nebenprodukte durch eine Anpassung des Temperaturprofils bei gleichzeitig höherem Umsatz an Benzol entgegen gewirkt werden kann.

Das gezeigte Prinzip der Verschaltung mehrerer Kapillarreaktorstufen im Kreuz- und Gegenstrom erlaubt eine an die Reaktion angepasste Temperatur- und Konzentrationsführung und erweitert somit die Intensivierungsmöglichkeiten in mikrostrukturierten Reaktoren. Jedoch konnten diese Vorteile nur teilweise auf das gewählte Reaktionssystem übertragen werden.

7 Hydrodynamik von flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung

Flüssig-flüssig Pfropfenströmungen, in denen eine der beiden Phasen einen suspendierten Katalysator mitführt, sind ein neuartiger Ansatz zur Durchführung heterogenkatalysierten Reaktionen in Mikroreaktoren. Wie in Kapitel 4.3.3 erläutert, lässt die Verwendung der Pfropfenströmung eine sichere Handhabung von partikelbehafteten Strömungen in mikrostrukturierten Apparaten ohne Abrieb oder Ablagerung erwarten. Zudem sollte durch die innere Zirkulationsströmung eine gute Durchmischung des Reaktionsgemisches und des Katalysators erreicht werden. Um diesen alternativen Ansatz zu Mikrofestbettreaktoren bzw. mit Katalysatoren beschichteten Mikrostrukturen bewerten und eventuell erschließen zu können, werden Kenntnisse zum Betriebsbereich und zur Zugänglichkeit der Katalysatorpartikel für die Reaktionspartner benötigt. Hierzu ist zunächst die Darstellbarkeit einer stabilen flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung festzustellen. Danach ist sowohl die Fluidodynamik der im Kapillarreaktor vorherrschenden Pfropfenströmung als auch der Stofftransport in und zwischen den einzelnen flüssigen Phasen zu erfassen. Darüber hinaus ist ein Verständnis der Partikelbewegung in der Katalysatorträgerphase sowie deren Einfluss auf die Strömungsverhältnisse und den Stoffdurch- bzw. -übergang erforderlich.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Hydrodynamik von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen mit suspendierten Partikeln wiedergegeben. Die Evaluation des Ansatzes für reaktive Systeme wird in Kapitel 8 am Beispiel einer katalytischen Transferhydrierung durchgeführt.

Die Integration von Feststoffpartikeln in die bisher weitestgehend von fluiden Stoffen dominierte Mikrokapillartechnik stellt neue apparative und operative Anforderungen. Die Problemstellung gliedern sich in die beiden Punkte: 1) Herstellung einer Suspension aus einer der beiden Phasen mit den Feststoffpartikeln und deren Förderung; 2) Erzeugung der Pfropfenströmung aus der Suspension mit der zweiten flüssigen Phase und die gleichförmige Förderung durch den Reaktionsraum.

Die Beschaffenheit der Pfropfenströmung für verschiedene Kapillardurchmesser und -materialien sowie Partikel und deren Konzentration wird in Abschnitt 7.3 und 7.4 untersucht.

Abhängig von den verwendeten Systemen und den Betriebsbedingungen werden unterschiedliche Partikelverteilungen in der beladenen Phase erwartet. Abbildung 7-1 zeigt die unterschiedlichen Partikelverteilungen und -bewegungen für die beladene kontinuierliche Phase schematisch als Längsschnitt durch eine Kapillare auf. Wie in Kapitel 2.2 gezeigt, kann in der kontinuierlichen Phase von einem vollständig ausgebildeten Wirbelpaar ausgegangen werden, weshalb eine gute Durchmischung und Verteilung der suspendierten Partikel über den gesamten Tropfen erzielt werden sollte.

Die ideale Verteilung (a) der Partikel besteht aus einer homogenen Suspension in der organischen (stark benetzenden) Phase, welche sich entlang der Wirbel, wie sie in rein flüssiger Pfropfenströmung entstehen, bewegen. Aufgrund der höheren Dichte der

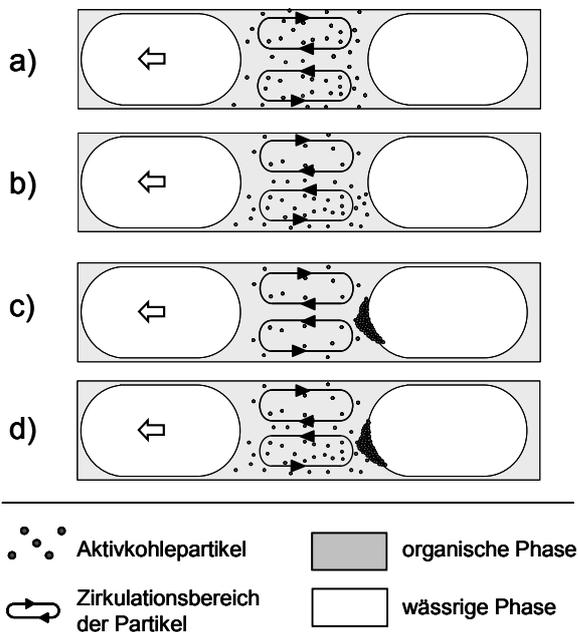


Abbildung 7-1: Schema der erwarteten Partikelverteilung

Feststoffpartikel im Vergleich zur Flüssigkeit werden die Partikel zum Boden der Strömung sedimentieren (b) und in dem unteren Wirbel konzentriert auftreten, da keine Vermischung innerhalb des Pfropfens über die Symmetrieachse erfolgt. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten oder nicht exakt gleichmäßiger Strömung werden sich die Partikel trägheitsbedingt an der hinteren Phasengrenzfläche ansammeln (c). Diese Ansammlung sinkt nicht zum Boden, sondern wird von der Verwirbelung in der benetzenden Phase in Schwebelage gehalten. Schließlich werden sich beide Effekte überlagern (d). Die reale Partikelverteilung wird zwischen diesen Grenzfällen erwartet. Die innere

Zirkulation in der dispersen Phase weist ein komplexeres Verhalten aus Taylor-Wirbeln und kleineren sekundär Wirbeln auf (vgl. Kapitel 2.2). Analog zu den Überlegungen zur Partikelverteilung in der kontinuierlichen Phase werden entsprechende Zustände in der dispersen Phase mit mehreren Zirkulationsströmungen in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit erwartet.

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse beruhen größtenteils auf Ergebnissen von Sudhoff und einzelnen Messungen von Schmidt, die jeweils innerhalb einer vom Autor betreuten Studienarbeiten ausgeführt wurden [Schmidt 2010; Sudhoff 2009]. Die Ergebnisse sind teilweise in [Ufer et al. 2011] veröffentlicht. Im Anschluss an die erstmalige Präsentation dieser Idee durch den Autor haben auch jüngst Olivon und Sarrazin die Hydrodynamik von Zeolite-Partikeln und Katalysatorpartikel mit Palladium auf Aktivkohle mit Partikeldurchmessern von $\sim 10 \mu\text{m}$ und Feststoffbeladungen bis 5 g/L in flüssig-flüssig-fest Pfropfen- und Tropfenströmungen untersucht. Die kontinuierliche, ölige Flüssigphase in den Kapillaren mit $2,2 \text{ mm}$ Innendurchmesser ist hierbei inert. Die Pfropfenströmung dient der Testung von Katalysatoren für die Alkylierung von Anisol [Olivon, Sarrazin 2013]. Ferner betrachtet Scheiff in nachfolgenden Arbeiten die Hydrodynamik von Aluminiumoxid- und Siliziumdioxid-Partikeln mit Partikeldurchmessern von 40 bzw. $10 \mu\text{m}$ in Wasser / Paraffinöl Pfropfenströmungen in FEP-Kapillaren mit $1,0 \text{ mm}$ Innendurchmesser [Scheiff 2015]. Zusammen mit Agar werden zudem die auf die Partikel wirkenden Kräfte detailliert beschrieben [Scheiff, Agar 2013].

7.1 Experimentelle Durchführungen

Zur Untersuchung des Strömungsverhaltens von flüssig-flüssig Pfpfenströmungen mit suspendierten Partikeln werden mehrere Stoffsysteme ausgewählt. Zudem werden die Erzeugung solcher Strömungen in verschiedenen Apparatekonfigurationen sowie die Stabilität der Strömung dargestellt.

7.1.1 Stoffsysteme

In Bezug auf das verwendete Reaktionssystem im nachfolgenden Kapitel 8 wird die Partikelbewegung und Hydrodynamik von Partikeln in einer Pfpfenströmung aus wässrigen Phasen und Toluol untersucht. Die Partikel bestehen aus Suspensionskatalysatoren oder für heterogene Katalysatoren typische Trägermaterialien mit unterschiedlichen Dichten und Benetzungseigenschaften.

Die typischerweise verwendeten PTFE-Kapillaren und der PTFE-Mischer weisen hydrophobe Eigenschaften auf. Toluol²⁸ stellt somit die kontinuierliche Phase dar und die wässrigen Phasen liegen als Pfpfen dispergiert vor. Die Systeme werden so gewählt, dass die Suspensionen sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase untersucht werden können.

Als wässrige Phasen werden sowohl bidestilliertes Wasser²⁹ als auch eine 11 molare Kaliumformiatlösung³⁰ verwendet. Für die Untersuchung der Hydrodynamik wird in diesem Kapitel auf den Zusatz des Eduktes m-Nitrotoluol³¹ in der organischen Phase verzichtet, da die Substanz gesundheitlich nicht unbedenklich ist und so zusätzlich die hier unmaßgebliche Reaktion unterbunden wird.

Hydrophobe Partikel aus Aktivkohle³² werden sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase suspendiert. Zusätzlich werden Katalysatorpartikel mit 10 Gew.-% bzw. 1 Gew.-% Palladium auf Aktivkohle³³ untersucht. Für die Partikelgrößenverteilungen kann abgeschätzt werden, dass diese im Bereich von 20 - 50 μm liegt. Die Hydrodynamik von hydrophilen Partikeln wird mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumdioxid (SiO_2)³⁴ sowie Katalysatorpartikel mit 10 Gew.-% Palladium auf Aluminiumoxid³⁵ untersucht. Die Partikel der beiden Katalysatorträgermaterialien Al_2O_3 und SiO_2 werden der Siebfraction unterhalb eines 100 μm Siebes entnommen. Die Partikelfractionen entstammen aus gemörserten, größeren Formkörpern aus den jeweiligen Materialien.

²⁸ CAS Nummer 108-88-3, $\geq 99,9\%$ zur Analyse (Merck Millipore)

²⁹ Bidestilliert (eigene Herstellung)

³⁰ CAS Nummer 530-29-4, Kaliumformiatpulver 90,0 % (Sigma Aldrich)

³¹ CAS Nummer 99-08-1, 99,0 % zur Synthese (Sigma Aldrich)

³² CAS Nummer 7440-44-0, zur Synthese (Merck Millipore)

³³ CAS Nummer 7440-44-0 (C), 7440-05-3 (Pd), trocken, 10 % Pd (Alfa Aesar); 1 % Pd (Sigma Aldrich)

³⁴ CAS Nummer 1344-28-1 (Al_2O_3) bzw. 60676-86-0 (SiO_2), Pellets Patinal® (Merck Millipore)

³⁵ CAS Nummer 1344-28-1 (Al_2O_3), 7440-05-3 (Pd), trocken, reduziert (Sigma Aldrich)

Die Untersuchungen zur Partikelverteilung und -bewegung werden mit Feststoffbeladungen zwischen 0,5 – 10 g/L durchgeführt. In den nachfolgenden Abschnitten wird auf unterschiedlich hohe Beladungszustände eingegangen. Hierbei gilt:

- geringe Beladung: $x_{\text{Par}} < 2 \text{ g/l}$
- mittlere Beladung: $2 \text{ g/L} < x_{\text{Par}} < 5 \text{ g/l}$
- hohe Beladung: $5 \text{ g/L} < x_{\text{Par}} < 10 \text{ g/l}$ (entspricht der maximal pneumatisch förderbaren Beladung).

Das Dichteverhältnis der Metalloxidpartikel zur wässrigen Phase beträgt für Al_2O_3 ca. 3,9 bzw. für SiO_2 2,3, während die aktivkohlebasierten Partikel ein Dichteverhältnis von ca. 2 aufweisen.

7.1.2 Erzeugung und Förderung der Suspension und Pfropfenströmung

Für die Erzeugung und Förderung der Suspension werden zwei verschiedenen Systeme verwendet. Das im Folgenden vorgestellte pneumatische Fördersystem wird weitestgehend für die Untersuchungen der Hydrodynamik verwendet. Hingegen wird die Förderung mit Spritzenpumpen für die Untersuchungen mit dem reaktiven System in Kapitel 8 bevorzugt.

Die Suspension sowie die zweite, klare Flüssigphase werden in einen PTFE-Mischer³⁶ gefördert, indem sich die Pfropfenströmung ausbildet. Dieser in den Werkstätten des BCI gefertigte Mischer besteht aus einem T-förmigen Kanalgang mit 1,6 mm Innendurchmesser mit zwei Eingangs- und einem Ausgangsanschluss. Die durchgehende Bohrung wird, wie in Abbildung 7-2 gezeigt, senkrecht angeordnet. Das obere Ende bildet den Eingang für die Suspension und das unter Ende den Auslass für die Pfropfenströmung. Durch den orthogonal angeordneten Kanal wird die zweite, klare Flüssigkeit eingeleitet. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass lediglich diese Mischeranordnung und -geometrie einen stabilen Betrieb erlauben (siehe Anhang D).

Die aus dem Mischer austretende flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung wird in den angeschlossenen Kapillarreaktor geleitet. Als Reaktionsraum werden verschieden lange PTFE-Kapillaren³⁷ mit einem Innendurchmesser von 1,6 mm verwendet. Die Kapillaren sind leicht gewickelt, wobei ab einer Kapillarlänge von über 4 m ein quaderförmiges Metallgestell – Länge 30 cm, Breite 10 cm – als Stativ dient. Darüber hinaus werden auch PTFE-Kapillaren³⁸ mit 1,0 mm Innendurchmesser sowie ein gewickelter 7 m langer Glaskapillarreaktor³⁹ mit 1,6 mm Innendurchmesser verwendet. Ebenso werden Glaskapillare mit einer

³⁶ PTFE, 30 mm AD, 1,6 mm Kanaldurchmesser, Winkel α 90° und β 180°, ¼“ UNF-Gewindeanschlüsse (Werkstätten BCI TU Dortmund)

³⁷ PTFE-Schlauch 1/8“ AD, 1,6 mm ID (CS - Chromatographie Service GmbH); PEEK-Verbindungsschrauben mit PEEK-Ferrule 1/8“ (Upchurch Scientific)

³⁸ PTFE-Schlauch 1/16“ AD (CS - Chromatographie Service GmbH); PEEK-Verbindungsschrauben mit PEEK-Ferrule 1/16“ (Upchurch Scientific)

³⁹ Glas, 1,6 mm ID, zusammengesetzt und gewickelt aus Glaskapillaren (Werkstätten BCI TU Dortmund)

Länge von 0,1 m und verschiedenen Innendurchmessern (0,8; 1,0; 1,6; 2,0 mm) in Kombination mit 1,6 mm PTFE-Kapillaren verwendet.

Zur Analyse der Partikelverteilung und -bewegung in der flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung werden optische Aufnahmen mit einer Kamera⁴⁰ angefertigt.

7.1.2.1 Pneumatische Förderung der Suspension aus einem Vorlagegefäß

In diesem Fördersystem wird die Suspension aus einem gerührten Vorlagegefäß durch Beaufschlagung mit einem konstanten Gasdruck ausgetragen. Als Vorlagegefäße dienen verschiedene Rundkolben aus Glas mit Volumen von 50, 100 und 300 ml, die eine Öffnung mit einem GL14 Glasgewinde aufweisen. In den Rundkolben wird die Suspension aus Partikeln und Lösungsmittel mit Hilfe eines Magnetrührers erzeugt und aufrechterhalten. Über einen Aufsatz aus PTFE⁴¹, welcher in den Werkstätten des BCI gefertigt wurde und in Abbildung 7-2 dargestellt ist, erfolgen der Anschluss der Förderkapillare und der Druckleitung. Der Austrag der Suspension erfolgt über eine PTFE-Kapillare mit 1,6 mm Innendurchmesser, die zentral bis auf ca. 0,5 cm an den Kolbenboden in die Suspension eintaucht. Die Apparatur ist seitlich geneigt und der Magnetrührer exzentrisch angeordnet, wodurch einerseits eine Behinderung des Magnetrührstabes durch die Förderleitung und andererseits ein Beladungsgradient durch den Radialrührer an der Entnahmestelle minimiert werden. Versuche mit dieser Anordnung zeigen im stationären Zustand gleichmäßige und zeitunabhängige Feststoffbeladungen der Suspensionen.

Der zum Austrag benötigte Druck wird unter Verwendung einer Mikrozahnringpumpe⁴² bzw. einer Spritzenpumpe⁴³ in einer Druckvorlage erzeugt. Hierfür wird Wasser von der Pumpe in eine zur Atmosphäre abgeschlossene, 100 bzw. 300 ml große Druckvorlage gefördert, welche über eine Kapillare mit dem Aufsatz der Suspensionsvorlage verbunden ist. Durch das eingepumpte Wasser wird die Luft im Behälter komprimiert und erzeugt den benötigten Förderdruck. Abhängig von der Fördergeschwindigkeit des Wassers ergibt sich der Volumenstrom der Suspension. Da das Gasvolumen bei der Änderung des Betriebszustandes nicht unmittelbar auf den neuen Förderdruck komprimiert wird, unterliegt das System einer zeitlichen Trägheit. Der zur Ausförderung der Suspension notwendige Überdruck innerhalb der Vorlage beträgt je nach Betriebsbedingung lediglich 100 – 300 mbar, sodass auf eine ausreichende Dichtheit gegen Leckageströme geachtet wird.

Um den hydrostatischen Einfluss auf die Volumenströme zu verringern, muss sich der Mischer auf einer horizontalen Ebene mit dem Vorlagegefäß (genauer: mit dem Flüssigkeitsspiegel der Suspension in der Vorlage) befinden. Ebenso muss der Ausgang der Reaktionskapillare in diesem System von kommunizierenden Gefäßen auf derselben Ebene liegen. Ist

⁴⁰ Motic Moticom1000, Auflösung: 1280*1084, max. Bildrate: ca. 50 Hz (Motic)

⁴¹ PTFE, 1,0 mm bzw. 1,6 mm Kanaldurchmesser, 1/4“ UNF-Gewindeanschlüsse (Werkstätten BCI TU Dortmund)

⁴² Mikrozahnringpumpe mZR-4622 (hnp Mikrosystems)

⁴³ NEMESYS Starter (cetoni GmbH)

die Suspensionsvorlage oberhalb angeordnet, ergibt sich eine verringerte Förderung, während im umgekehrten Fall ein unerwünschtes Ausaugen der Suspensionslösung erfolgt.

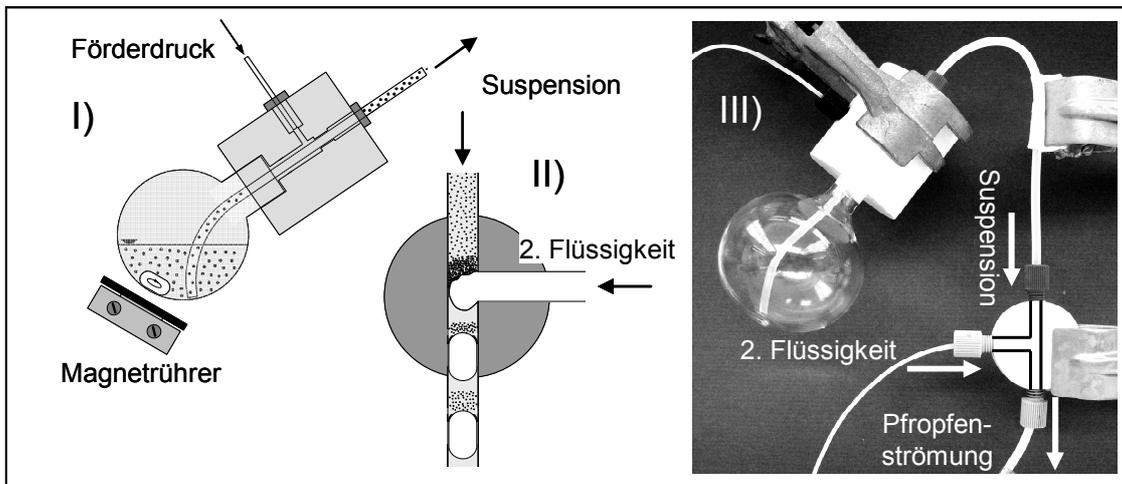


Abbildung 7-2: Pneumatisches Fördersystem zum Eintrag der Suspension - I) Schema des Vorlagegefäß mit PTFE-Aufsatz; II) Schema des T-Mischers; III) Prinzipieller Versuchsaufbau

7.1.2.2 Förderung der Suspension mit einer Spritzepumpe

In diesem System erfolgt die Suspendierung der Partikel im Lösungsmittel zunächst mit Hilfe eines Magnetrührers in einem Becherglas. Die kontinuierlich gerührte Suspension wird durch eine PTFE-Kapillare in eine Einmalspritze⁴⁴ mit 50 ml Volumen gesaugt. In das Spritzenvolumen wird zuvor ein Magnetrührstäbchen eingesetzt, welches von außen mit einem Magnetrührer angetrieben wird. Hierdurch wird die Sedimentation der Partikeln verhindert und ein Austrag mit gleichmäßiger Partikelbeladung gewährleistet. Die Spritze wird über eine Halterung mit dem Förderkolben einer Präzisionskolbenpumpe⁴⁵ verbunden. Die Suspension kann direkt durch den Vorschub der Pumpe angesteuert und entsprechend dosiert werden (vgl. Abbildung 7-3).

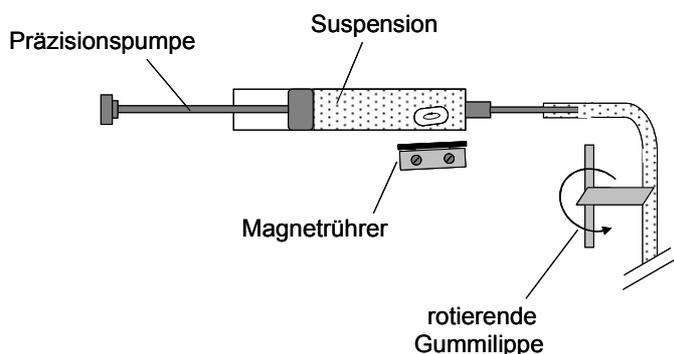


Abbildung 7-3: Schema des spritzenpumpenbasierten Fördersystem zum Eintrag der Suspension

Die Suspension wird zum T-Mischer gefördert, wo sie mit der zweiten Flüssigphase in Kontakt gebracht wird. Die Suspension wird dem Mischer vertikal fallend zugeführt, um eine möglichst gute Suspendierung der Partikel vor dem Mischer zu gewährleisten. Um zusätzlich die Ablagerung der Partikel bzw. den Übergang zu einer Dichtstromförderung zu vermeiden,

⁴⁴ Einmalspritze 50 ml (Terumo)

⁴⁵ Kolbenpumpe BHS-Labotron LDP-5 (Labortechnik Heinz Sewald)

wird eine zyklische Unruhe in die Kapillare eingetragen. Eine auf einer Welle sitzende, etwa 4 cm lange Gummilippe schlägt dabei periodisch in Abhängigkeit von der gewählten Drehzahl von außen gegen die Kapillare und verhindert effektiv eine Verstopfung bei hochbeladenen Strömungen.

7.1.2.3 Trennung der Pfropfenströmung

Zur Trennung der Suspensionslösung von der zweiten klaren Flüssigkeit werden die in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Y-förmigen Splitter, Blocksplitters sowie Dekanter verwendet. Zusätzlich wird ein Y-förmiger Splitter mit 90° Winkel und Kanälen mit einem Innendurchmesser von 1,6 mm eingesetzt. Die zu trennenden Pfropfenströmungen weisen ein Phasenverhältnis von ca. $\lambda_{\text{aq:org}} = 1 : 1$ aus Wasser : Toluol auf und liegt in einer PTFE-Kapillare mit dem Innendurchmesser von 1,6 mm bei einem Gesamtvolumenstrom von 1,33 ml/min vor. Die Feststoffbeladungen betragen 2, 4 und 6 g/l.

Das Trennergebnis setzt sich aus der Trennschärfe der beiden Flüssigkeiten sowie dem gleichmäßigen Austrag des Feststoffes zusammen. Die Trennschärfe wird mittels der Querkontamination, d.h. dem Anteil der „falschen“ Flüssigphase im Austrag der zweiten Flüssigphase, beurteilt. Ein Querkontamination von weniger als 5 %, wobei eine Phase keine Kontamination aufweist, wird als sehr gute – „++“ – Trennschärfe ausgewiesen. Ein Querkontamination von weniger als 5 % in beiden Phasen wird mit „+“ ausgezeichnet. Größere Verunreinigungen bis 25 % werden als „-“ gekennzeichnet. Ist keine klare Phasentrennung ersichtlich, wird dies mit „--“ bezeichnet. Keine klare Phasentrennung liegt z.B. vor, wenn an einem Ausgang kein Fluss mehr beobachtet wird oder mehrere Segmente der Pfropfenströmung abwechselnd die beiden Ausgänge des Splitters verlassen.

7.2 Untersuchung des Betriebsbereiches des Systems

Bei hohen Beladungen hat die zusätzliche feste Phase einen Einfluss auf das Verhalten der in der Kapillare erzeugten Pfropfenströmung. Die beiden entscheidenden Parameter für die Grenzbelastung des Systems sind die maximale mögliche Beladung mit Partikeln und der minimal notwendige Volumenstrom zur Förderung der Suspension. Die für die verschiedenen Systeme ermittelten Grenzbelastungen sind in Tabelle 7-1 aufgelistet.

Während der minimale Förderstrom bei pneumatischer Förderung des unbeladenen Systems 0,05 ml/min beträgt, erhöht sich dieser für Suspensionen auf mindestens 0,75 ml/min. Um Ablagerungen in den Kapillaren zu vermeiden, muss die Strömungsgeschwindigkeit bei höheren Beladungen höher sein. Zudem werden bei der pneumatischen Förderung anfänglich höhere Geschwindigkeiten benötigt, um Sedimentationseffekte in der Steigleitung beim Anfahren zu vermeiden. Für das System aus Aktivkohlepartikeln / Toluol als kontinuierliche Phase und Wasser wird beim minimalen Förderstrom eine maximale Beladung von 5,0 g/l erzielt. Ab einem Förderstrom von 5 ml/min kann eine Beladung von 10 g/l gefördert werden. Die generelle maximale Beladung des Systems beträgt 100 g/l, welche ab einem Förderstrom von 30 ml/min mit Hilfe des Aufbaus aus Spritzenpumpen gefördert werden kann. Bei

höheren Beladungen erfolgt eine Verstopfung an der Einlauföffnung der Reaktionskapillare am Ausgang des Mischers. Bei der Suspension der Aktivkohlepartikel in Wasser werden bei den jeweiligen Volumenströmen leicht höhere Konzentrationen erzielt.

Für das System aus Al₂O₃-Partikeln / Wasser als disperse Phase und Toluol ergibt sich beim minimalen Förderstrom eine maximale Beladung von 3,0 g/l. Die Abweichung zum Aktivkohlesystem liegt in der größeren Partikelgröße und dem höheren Dichteunterschied begründet. Aufgrund der geringern Agglomerationsneigung der Aluminiumoxidpartikel kann eine Beladung von 20 g/l ab einem Förderstrom von 12 ml/min bzw. eine maximale Beladung von 600 g/l ab 45 ml/min erreicht werden.

Als theoretischer Vergleich wird die Dicke einer katalytischen Wandschicht berechnet für den Fall, dass der in der Pfropfenströmung suspendierte Katalysator alternativ als solcher vorliegen würde. Es ergibt sich bei einem Phasendurchsatzverhältnis $\lambda = 1$ in einer Kapillare mit 1,6 mm Innendurchmesser bei 100 g/l eine hypothetische Wandstärke von 17 μm bei einer Dichte des Katalysators von 3,94 g/cm³ und einer Dichte der Wandschicht von 1,18 g/cm³.

Bei moderaten Bereichen des Phasendurchsatzverhältnis zwischen den beiden Phasen von $\lambda = 2 - 5$ wird die Ausbildung und Beladung der Pfropfenströmung nicht negativ beeinflusst. Aufgrund der Ergebnisse für die Aktivkohlepartikel werden die in Abschnitt 7.1.1 genannten Beladungsbereiche gewählt.

Tabelle 7-1: Arbeitsbereich der verschiedenen Stoffsysteme und Fördersysteme – notwendiger minimaler Volumenstrom bei gegebener Partikelbeladung

s-I-I System	Pneumatische Förderung		Spritzenpumpe
	\dot{V}_{\min} : X _{Par}	\dot{V} : X _{Par,max}	\dot{V} : X _{Par,max}
Aktivkohle/Toluol // Wasser	0,75 ml/min : 5 g/l	5,0 ml/min : 10 g/l	30 ml/min : 100g/l
Aktivkohle/Wasser // Toluol	0,75 ml/min : 5 g/l	5,0 ml/min : 11 g/l	27 ml/min : 130 g/l
Al₂O₃/Wasser // Toluol	0,75 ml/min : 3 g/l	12 ml/min : 20 g/l	45 ml/min : 600 g/l

7.3 Hydrodynamik von Partikeln in wässriger Phase

Unter Verwendung von natürlich hydrophilen Partikeln aus Aluminiumoxid und Siliziumdioxid wird die Hydrodynamik von suspendierten Partikeln in der wässrigen Phase untersucht. In den PTFE-Kapillaren stellt die wässrige die dispergierte Flüssigphase dar. Beim Einsatz einer hydrophilen Glaskapillare wird das Verhalten des Systems analysiert, bei dem die wässrige Phase kontinuierlich vorliegt. Zudem wird bei der Verwendung der Glaskapillare auf die Besonderheit hinsichtlich der Entstehung der Pfropfenströmung

eingegangen. Zusätzlich wird das Verhalten von hydrophoben Aktivkohlepartikeln, die zuvor in der wässrigen Phase suspendiert wurden, in der Pfropfenströmung betrachtet.

7.3.1 Partikelverhalten in dispersen Pfropfen

Die in der dispersen Phase suspendierten Partikel aus hydrophilen Katalysatorträgermaterialien bleiben über die gesamte Kapillarlänge in dem Pfropfen suspendiert und folgen ungefähr den Stromlinien der inneren Zirkulation. Es wird kein Übertreten von einzelnen Partikeln in die organische Phase beobachtet. In Abhängigkeit der Beladung werden verschiedene Wirbelmuster des Pfropfens beobachtet, während der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit im untersuchten Bereich lediglich auf die Zirkulationsgeschwindigkeit beschränkt ist.

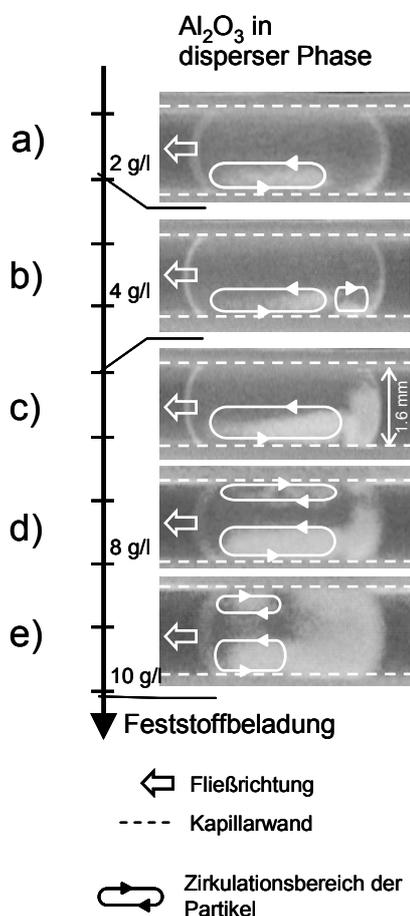


Abbildung 7-4: Verteilung von Al_2O_3 -Partikeln im wässrigen, dispersen Pfropfen mit zunehmender Beladung

In Abbildung 7-4 sind Momentaufnahmen von den beobachteten Strömungsprofilen mit zunehmender Beladung an Al_2O_3 -Partikel bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit dargestellt. Zusätzlich zu den Aufnahmen sind die Bahnlinien der Partikel im Pfropfen angedeutet. Die suspendierten Partikel bewegen sich nicht exakt entlang der inneren Zirkulationsströmung des unbeladenen Zustandes, sondern bilden abhängig von der Beladung verschiedene Wirbel aus. Aufgrund der Gravitation sedimentieren die Teilchen. Zudem tendieren die Partikel aufgrund der Trägheitskräfte sich am hinteren Bereich der inneren Wirbel und des Pfropfens anzusammeln, wodurch hier eine höhere Partikeldichte beobachtet wird. Für geringe Beladungen bewegen sich die Feststoffteilchen entlang des ausgeprägten Wirbels im vorderen unteren Bereich des dispersen Pfropfens (a). Mit zunehmender Beladung nimmt in dieser Zone ebenfalls die Beladung zu bis sich ein paar Partikel herauslösen und wegen ihrer Trägheit am Ende des Pfropfens aufstauen (b). Diese Partikel im hinteren

Bereich des Pfropfens bewegen sich entlang eines schwächeren gegenläufigen Wirbels, welcher sich aufgrund der Scherkräfte zwischen den beiden Fluiden ausbildet. Wird die Beladung weiter gesteigert, erlischt die Partikelbewegung in dieser Zone (c). Dennoch ist ein kontinuierlicher Übergang von Partikeln zwischen der hinteren stagnierenden und der

mittleren Zone zu beobachten. Bei größeren Beladungen bewegen sich ebenfalls Partikel entlang der oberen vorderen Zirkulation des Wirbelpaares (d). Wird die Beladung noch weiter gesteigert, so nimmt die hintere Zone, in der sich die Partikel aufstauen, zu und die Ausdehnung der prägnanten Wirbel im vorderen Bereich des Pfropfens nimmt ab (e).

Analog zu den in Kapitel 2.2 beschriebenen Beobachtungen zur inneren Zirkulationsströmung in flüssig-flüssig Systemen ohne Partikel finden sich mehrere, unterschiedlich stark ausgeprägte Wirbelpaare. Die verringerte Ausdehnung des Wirbels im vorderen Bereich des Pfropfens sowie die Vergrößerung der stagnierenden hinteren Zone mit zunehmender Partikelbeladung entsprechen den Beobachtungen für steigende Viskositäten der Flüssigkeiten im unbeladenen Fall.

Für die untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten verursacht eine Erhöhung der Geschwindigkeit lediglich eine schnellere Partikelbewegung. Sie hat jedoch keinen Einfluss auf die Partikelverteilung innerhalb der Pfropfen.

7.3.2 Partikelverhalten in kontinuierlichen Pfropfen

In hydrophilen Glaskapillaren stellt die wässrige Suspensionslösung die kontinuierliche Phase dar. Die Partikelverteilung und -bewegung von Al_2O_3 -Partikeln ist stark von der inneren Zirkulationsströmung abhängig. Da in der kontinuierlichen Phase die Taylor-Wirbel dominieren, findet sich auch mit steigender Beladung über den Pfropfen ausgedehnte Kreisbewegungen der Partikel. Aufgrund der Prämissen hinsichtlich Sedimentation und Trägheit ist die Partikelkonzentration im unteren und hinteren Teil des wässrigen Segmentes erhöht. Die Partikel werden zudem vollständig mit dem Pfropfen mitgeführt und es findet kein Übertritt der Partikel entlang des Wandfilmes in nachfolgende Pfropfen statt.

7.3.3 Einfluss der Partikeleigenschaften

Zu den vorherigen Abschnitten analoge Untersuchungen mit SiO_2 in Wasser bzw. wässriger Kaliumformiatlösung zeigen kaum abweichende Ergebnisse. Die geringere Dichte der SiO_2 -Partikel im Vergleich zu den Al_2O_3 -Partikeln erzeugt eine geringfügig gleichmäßigere Verteilung der Partikel in den Wirbeln, da die Sedimentation geringer ausfällt. Ansonsten ist die beschriebene Hydrodynamik auf dieses System zu übertragen. Eine Segregation von Partikelfraktionen mit unterschiedlichen Größen in den Wirbel konnte nicht beobachtet werden.

Wird anstelle der hydrophilen Partikel Aktivkohle, welches einen hydrophoben Charakter aufweist, in den wässrigen Phasen suspendiert und anschließend mit Toluol in einer Pfropfenströmung kontaktiert, finden sich die Partikel nach kurzer Zeit an der flüssig-flüssig Phasengrenzfläche verteilt wieder. Es wird ein Erscheinungsbild ähnlich der im folgenden Abschnitt 7.4.1 beschriebenen Feststoffkappe erhalten. Jedoch sind die Partikel gleichmäßiger über die Phasengrenzfläche verteilt.

7.4 Hydrodynamik von Partikeln in organischer Phase

Die organische Phase ist in der Versuchsanordnung mit einer PTFE-Kapillare die kontinuierliche, stark benetzende Phase. Entsprechend liegt sie in einer Glaskapillare als disperse Phase vor.

Die Hydrodynamik wird exemplarisch für Aktivkohlepartikel gezeigt, während auf die Abweichungen der anderen eingesetzten Partikel in Abschnitt 7.4.4 eingegangen wird.

7.4.1 Partikelverhalten in kontinuierlichen Pfropfen

Die beobachteten Feststoffverteilungen des Systems aus Aktivkohlepartikeln in der organischen, wandbenetzenden Phase zeichnen sich durch die Anlagerung der Partikel in die flüssig-flüssig Phasengrenzfläche aus. Die am Anfang des Kapitels aufgezeigten theoretischen Grenzzustände werden daher von der Ausbildung eines Partikelrings bzw. einer Feststoffkappe am vorderen Ende der organischen Phase überlagert.

In Abbildung 7-5 ist der Verlauf der Partikelverteilung von Aktivkohle dargestellt. Den Fotoaufnahmen der Pfropfen bei verschiedenen Beladungszuständen sind schematische

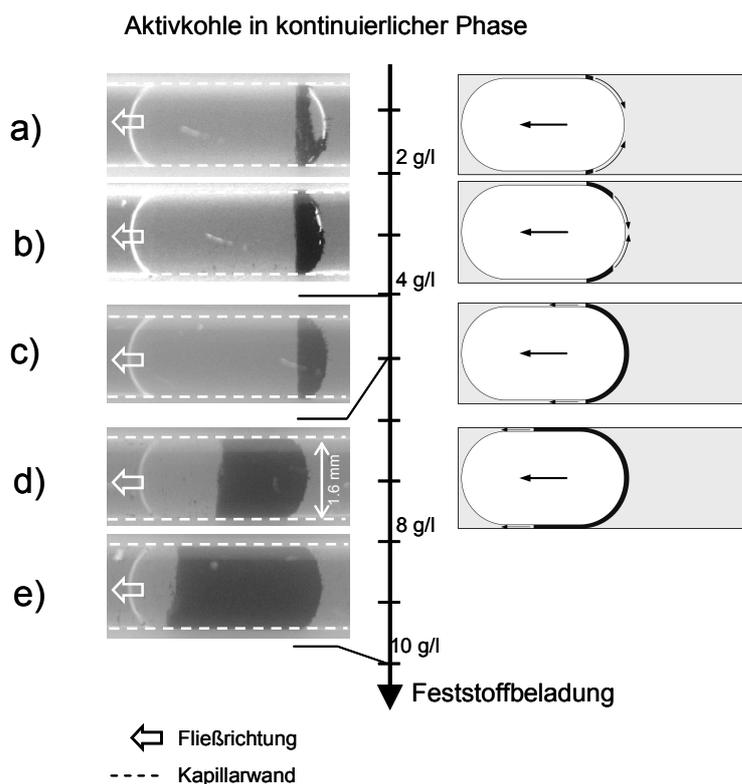


Abbildung 7-5: Verteilung von Aktivkohle-Partikeln im organischen, kontinuierlichen Pfropfen mit zunehmender Beladung

dieser ‚Ansammlung‘ sich in stetiger Bewegung zueinander befinden, während die gesamte Kappe selber axial rotiert. Dies ist besonders deutlich an noch offenen Feststoffkappen zu erkennen, wie die zwei Aufnahmen desselben Einzelpfropfens im Abstand von 1,5 s in

Längsschnitte durch die Kapillare gegenübergestellt. Bei niedrigen Beladungen entsteht um das hintere Ende des wässrigen Pfropfens ein an der Kapillarwand aufliegender Ring aus Partikeln (a). Dieser Partikelring schließt sich mit zunehmender Beladung von außen nach innen (b), bis eine Kappe um das hintere Ende geformt ist (c). Bei höheren Beladungen wächst diese Kappe in Strömungsrichtung um den wässrigen Pfropfen (d), bis dieser fast vollständig von den Partikeln umgeben ist (e).

Untersuchungen der Feststoffkappe in der Kapillare zeigen, dass die Partikel innerhalb

Abbildung 7-6 zeigen. Eine deutliche Veränderung der Kappe ist zu beobachten, was zum einen auf die Rotation und die radiale Bewegung der Kappe, zum anderen auf eine Relativbewegung der Partikel in der Kappe zueinander zurückzuführen ist. Ursache für diese Bewegung ist die Beeinflussung der Phasengrenzfläche, an der sich die Partikel befinden, durch die Scherkräfte. Der so eingebrachte Impuls wird von den Partikeln in eine entsprechende Bewegung übertragen. Entsprechend nimmt die Bewegung der Partikel in der Kappe mit zunehmender Fördergeschwindigkeit zu.

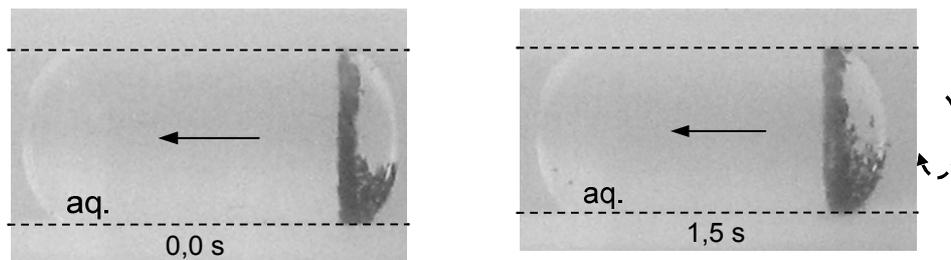


Abbildung 7-6: Rotationsbewegung der Feststoffkappe

Abgesehen von der Feststoffkappe bilden sich weitere instationäre Übergangszustände aus, die in Abbildung 7-7 schematisch dargestellt sind. Die Bewegung der Partikel, die nicht unmittelbar in die Feststoffkappe integriert sind, wird durch die ausgeprägte innere Zirkulationsströmung in der kontinuierlichen Phase bestimmt. Aufgrund der Trägheit und Agglomeration der Partikel stauen sich diese zudem am Pfropfenende auf. Bei offener bzw. geschlossener Feststoffkappe werden daher Zustände beobachtet, bei denen der gesamte

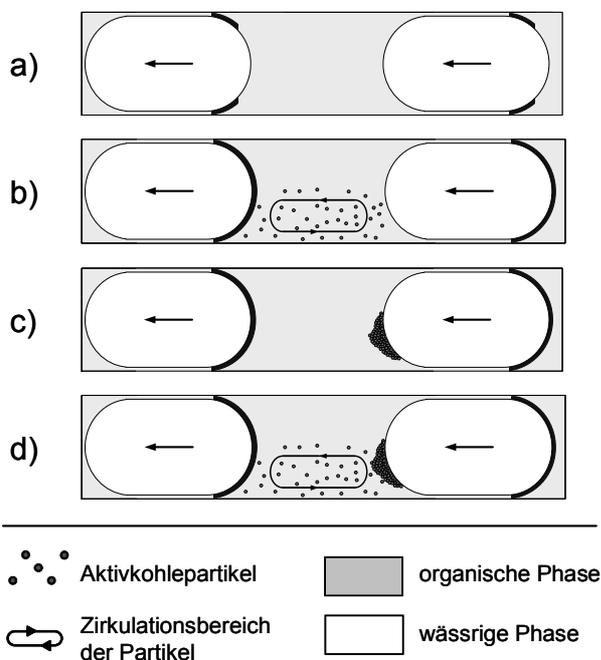


Abbildung 7-7: Schematische instationäre Verteilungen von Aktivkohle-Partikeln im organischen, kontinuierlichen Pfropfen

Feststoff in der Kappe gesammelt ist (a), ein Teil zusätzlich suspendiert (b) oder am hinteren Ende aufgestaut (c) ist und eine Kombination aus beidem (d). Die Verweilzeit von suspendierten freien Partikeln ist nur sehr gering. Unabhängig von den Strömungsbedingungen sind in einer PTFE-Kapillare mit 1,6 mm Innendurchmesser alle freien suspendierten Partikel nach 10 – 50 cm Kapillarlänge in die Kappe aufgenommen. Partikel im Agglomerat am vorderen Pfropfenende verweilen dort länger, sind jedoch ebenfalls nach 50 – 100 cm Kapillarlänge vollständig in der Kappe gebunden. Eine Rückvermischung der Partikel in die Suspension wird auch bei 20 m langen Kapillaren nicht beobachtet.

Eine Ausnahme zu den beschriebenen Zuständen stellen sehr hohe Beladungen dar. Ist der Zuwachs der Feststoffkappe bereits so weit vorangeschritten, dass die dispergierte Phase nahezu vollständig bedeckt ist (vgl. Abbildung 7-5.e), endet das Kappenwachstum. Die Partikel können sich nicht mehr weiter in der Kappe aufstauen und werden wieder von den Wirbeln in der Phase suspendiert. Um eine nahezu vollständige Bedeckung des dispergierten Pfropfens zu erreichen, muss die Beladung so hoch sein, dass Verstopfungsphänomene in der Aufgabe der Partikel oder im Mischer sehr wahrscheinlich sind.

Mit zunehmender Kapillarlänge wird zunehmende Koaleszenz der Einzelpfropfen zu längeren Pfropfen beobachtet. Allerdings sind weder die auftretende Durchmischung der Pfropfen während dieser Koaleszenz, noch andere Unregelmäßigkeiten wie Kapillareinschnürungen, spontane Änderung der Fördergeschwindigkeit oder von außen eingebrachte Stöße ausreichend, um eine Rückvermischung der Partikel zu erreichen. Die Feststoffkappe auf der Phasengrenzfläche kann somit als stabil betrachtet werden. Das Übertreten von einzelnen Partikeln von der organischen in die wässrige Phase wird nicht beobachtet.

7.4.1.1 Entstehung und Aufbau der Feststoffkappe

Die Eigenart dieser Feststoffkappe liegt darin, dass sie sich am vorderen Ende des organischen Pfropfens befindet, in welchem die Partikel ursprünglich vollständig suspendiert vorlagen. Ein Aufstauen am hinteren Ende der Phase entspräche den aufgrund von Trägheit erwarteten physikalischen Effekten. Jedoch ist die Entstehung am vorderen Ende mit der Ausbildung der Pfropfenströmung im Mischer und Oberflächeneffekten sowie der Hydrodynamik der flüssigen Pfropfen zu erklären.

Um im Mischer eine möglichst homogene Suspension zu erreichen, strömt die Suspension vertikal fallend dem Mischer zu. Bei der Einmündung des zweiten Strömungskanal wird eine der beiden Phasen kurzzeitig gestaut, während die andere durchfließt. In dem Zeitraum, in dem die Suspension aufgestaut wird, sedimentieren die Partikel vertikal zur aufgestauten Phasengrenzfläche. Eine schematische Momentaufnahme des Vorgangs als Längsschnitt durch den Mischer stellt Abbildung 7-8 dar. Hierbei steht der Flüssigkeitsanteil der

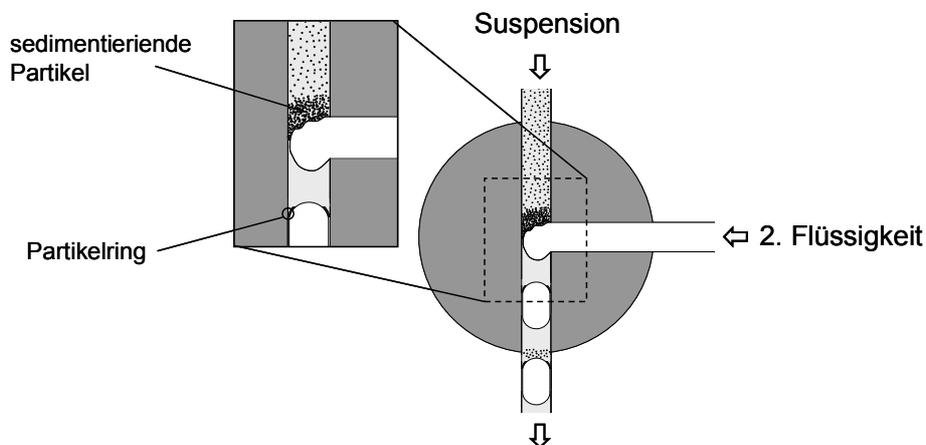


Abbildung 7-8: Bildung der Feststoffkappe in der kontinuierlichen Phase im Mischer

Suspension im oberen Zulauf still, sodass sich eine dünne Sedimentschicht an der Grenzfläche zur anderen Phase im Mischerzentrum ausbildet. Diese Grenzfläche bildet anschließend in der Pfropfenströmung das vordere Ende des organischen Pfropfens. Bei geringen und mittleren Feststoffbeladungen entsteht die Kappe so nahezu vollständig im Mischer. Nur ein geringer Teil der Partikel bleibt noch in der organischen Phase suspendiert. Bei höheren Beladungen entsteht die Kappe ebenfalls im Mischer, ist dort jedoch schon fast geschlossen. Zusätzlich bleiben noch erhebliche Mengen an Partikeln in der organischen Phase suspendiert oder werden am Pfropfenende aufgestaut. Freie Partikel werden mit zunehmender Kapillarlänge allerdings in die Kappe aufgenommen.

Der Mechanismus des Kappenwachstums ergibt sich aus der Integration der suspendierten Partikel aus dem vorderen Pfropfen. Abbildung 7-9 verdeutlicht diesen Prozess schematisch im Längsschnitt einer Kapillare. Die nach dem Mischer noch suspendierten Partikel bewegen sich zunächst entlang der inneren Zirkulationsströmung am unteren und oberen Rand der dispergierten Phase oder stauen sich am Ende der Phase zu einem Agglomerat auf.

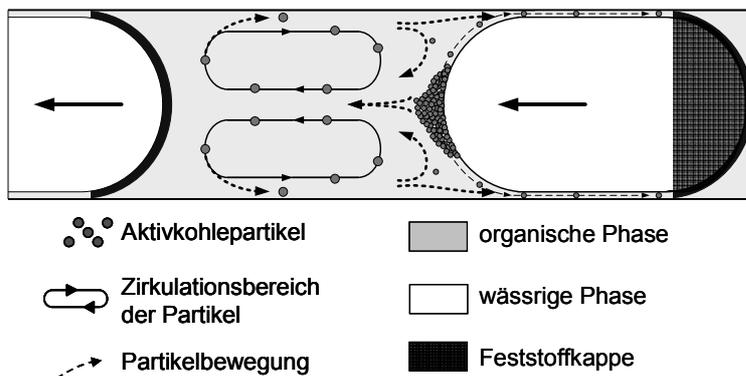


Abbildung 7-9: Aufbau der Feststoffkappe entlang der Strömungsrichtung

Die Partikel kommen zudem mit dem ruhenden Wandfilm in Kontakt. Hier können diese kurzzeitig verweilen bevor die Wirbelströmung sie wieder aufnehmen. Allerdings können die Partikel während dieser Kontaktzeit auch vom nachfolgenden wässrigen Pfropfen überholt werden. Diese Partikel geraten in den stationären Wandfilm um den

wässrigen Pfropfen und werden um diesen herum geleitet. Am Ende des Pfropfens befindet sich die Feststoffkappe bzw. der Partikelring, in welchen die Partikel integriert werden. Das aufgestaute Partikelagglomerat am hinteren Ende des kontinuierlichen Pfropfens wird durch die von außen nach innen gerichtete innere Zirkulation stabilisiert. Allerdings werden auch diese Partikel durch Ungleichmäßigkeiten im Agglomerat oder der Strömung nach außen getragen und werden so ebenfalls über den Wandfilm in die Kappe integriert.

Im Falle eines Ringes wird dieser durch den Massezuwachs und die starken Scherkräfte in Wandnähe nach innen zusammen geschoben und schließt sich allmählich zu einer geschlossenen Kappe. Eine bereits geschlossene Kappe staut das Partikel auf und vergrößert sich im Wandfilm in Strömungsrichtung, bis alle suspendierten Partikel in der Kappe aufgenommen sind. Dementsprechend wird das Wachstum der Kappe durch Partikel aus dem vorherigen Pfropfen gespeist.

Abbildung 7-10 zeigt in einer Fotofolge das Übergehen von Partikeln aus dem Agglomerat in die Feststoffkappe. Das eingekreiste Partikel bewegt sich zu Beginn mit dem Pfropfen mit, bis

es in den stationären Wandfilm gelangt ($t = 0,4$ s). Während der dispergierte Pfropfen an dem Partikel vorbei fließt, bewegt sich dieses nicht fort ($t = 0,4 - 1,0$ s). Erst danach wird es von der Kappe wieder bewegt

7.4.1.2 Einbindung der Partikel in die flüssig-flüssig Phasengrenzfläche

Die beobachtete Feststoffkappe weist eine hohe Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen auf. Zur Erklärung der Ansammlung und des Verbleibs der Partikel an der Grenzfläche zwischen den beiden nichtmischbaren Flüssigkeiten kann die Einbindung der Partikel in die Phasengrenzfläche herangezogen werden.

Der Einfluss der Agglomerations- und Flockungseigenschaften der verwendeten Aktivkohlepartikel auf das Strömungsbild wird bereits in den vorherigen Abschnitten verdeutlicht. Ein möglicher Ansatz zur Stabilität der Feststoffkappe wäre, dass ausgehend von der Sedimentationsschicht, welche sich bei der Pfropfenentstehung bildet, und der Neigung zur

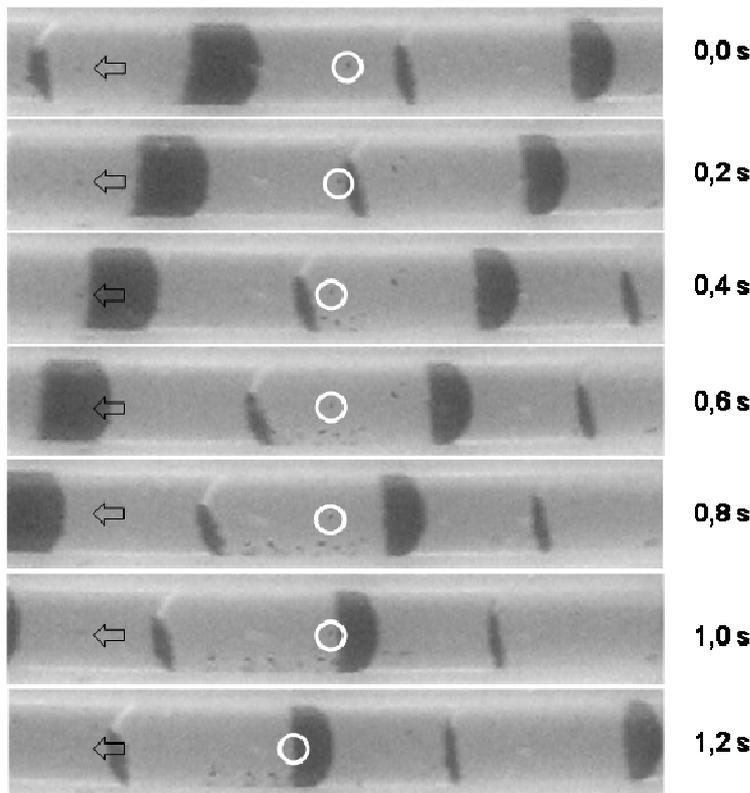


Abbildung 7-10: Anhaftung eines Partikel an Kapillarwand und anschließende Integration in Feststoffkappe

Agglomerationsbildung sich die Partikel zu einem relativ festen Agglomerat an der Phasengrenzfläche zusammenfügen könnten. Dieser Partikelschwarm ‚schwimmt‘ dabei auf der Grenzfläche und ist nur mit organischer Flüssigkeit benetzt. Die auftretenden Sekundärströmungen sind hierbei zu schwach, um Partikel aus diesem Agglomerat herauszulösen und zu re-suspendieren. Da die Aktivkohlepartikel jedoch in der Suspensionsvorlage keine derartig festen Agglomerate bilden und auch die Einwirken starker Kräfte auf die Feststoffkappe z.B. bei der

Koaleszenz der Pfropfen keine Rückvermischung bewirken, ist es unwahrscheinlich, dass die Partikel weiterhin dispers in der organischen Phase vorliegen.

Daher stellt die Einbindung der Partikel in eine flüssig-fest-flüssig Phasengrenzfläche, wie sie anhand eines einzelnen sphärischen Partikels in Abbildung 7-11 verdeutlicht wird, eine bessere Erklärung dar. Abhängig von der Anziehungskraft a , z.B. hinsichtlich der Polarisierbarkeit, der Dipolmomente oder der Masse, der beiden Flüssigphasen und des Feststoffes untereinander ergeben verschiedene Erscheinungsformen. Werden nur die Kräfte

zur Polarisierbarkeit betrachtet, ergeben sich für ein flüssig-flüssig-fest System nach Nelson die in Tabelle 7-2 aufgelisteten Erscheinungsformen [Nelson 1988].

Tabelle 7-2: Verhalten von flüssig-flüssig-fest Systemen nach Nelson 1988 – in Klammern: englische Original Beschreibung; fett hervorgehoben: beobachtetes Verhalten

System	Phase und Form		Verhalten, wenn diese Phase mittlerer Polarität hat
zwei disperse, eine kontin. Phase	disperse 1	Partikel	Partikel umschließt A (<i>P coats A</i>)
	disperse 2	Flüssigkeit A	A umschließt Partikel (<i>A coats P</i>)
	kontinuierliche	Flüssigkeit B	Partikel und A beide dispers (<i>both dispers</i>)
eine disperse, zwei kontin. Phasen	disperse	Partikel	Partikel sammeln sich zwischen A und B (<i>scum or „rag“ forms</i>)
	kontinuierliche 1	Flüssigkeit A	Partikel ist dispers in A (<i>P wets into A</i>)
	kontinuierliche 2	Flüssigkeit B	Partikel ist dispers in B (<i>P wets into B</i>)

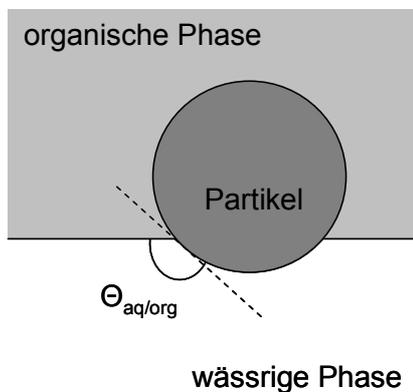


Abbildung 7-11: Einbindung eines dispersen Partikels in eine flüssig-fest-flüssig Phasengrenzfläche bei mittlerer Affinität des Feststoffes.

Hieraus ist zu erkennen, dass die Aktivkohle nur unzureichende hydrophobe Eigenschaften aufweist und die Anziehungskraft der Partikel zu beiden Flüssigkeiten größer ist, als die der zwei Flüssigkeiten zueinander. Somit findet sich der Feststoff zwischen den beiden Phasen. Um suspendierte Partikel in der Pfropfenströmung vorzufinden, müssten daher die Benetzungseigenschaften des Feststoffes von der organischen Phase erhöht bzw. die Grenzflächenspannung der beiden Flüssigkeiten verringert werden.

7.4.2 Partikelverhalten in dispersen Pfropfen

In hydrophilen Glaskapillaren stellt das organische Toluol die disperse Phase dar. Aktivkohlepartikel, die in der organischen Phase suspendiert sind, ordnen sich wie im inversen System an der flüssig-flüssig Phasengrenzfläche an. Obwohl das Erscheinungsbild dem der zuvor beschriebenen Feststoffkappe gleicht, gibt es Unterschiede bei der Entstehung und Ausprägung. Die Partikelansammlung befindet sich ebenfalls am hinteren Ende des dispersen Tropfens. Diese Phasengrenzfläche entspricht jedoch auch dem hinteren Ende des

Pfropfens, in welchem die Partikel originär suspendiert waren. Wie in zuvor beschrieben, lagern sich die Partikel durch Sedimentation im Mischer am vorderen Pfropfenende an. Auf der Phasengrenzfläche des hier dispersen Pfropfens wird dieser Partikelteppich aufgrund der Scherkräfte bzw. der inneren Zirkulation nach hinten transportiert. Bei gleicher Partikelbeladung ist in diesem System die Partikeldichte in der Feststoffkappe geringer und dementsprechend die Ausdehnung größer. Dies ist wahrscheinlich auf die geringeren Scherkräfte und damit auf die schwächere innere Zirkulation im dispersen organischen Pfropfen zurückzuführen. Des Weiteren werden die vorliegenden Partikel vollständig mit dem Pfropfen mitgeführt und es findet kein Übertritt der Partikel entlang des Wandfilmes in nachfolgende Pfropfen statt. Die nach dem Mischer noch suspendierten Partikel lagern sich wie zuvor nach einer Einlaufstrecke vollständig an der Phasengrenzfläche an.

7.4.3 Einfluss der Kapillare bei der Bildung der Pfropfenströmung

Die Erzeugung und Ausbildung der flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung erfolgt immer im hydrophoben PTFE-Mischer sowie einer kurzen PTFE-Kapillare. Entsprechend ist die organische Phase zunächst immer die wandbenetzende, kontinuierliche Phase. Beim Einsatz der hydrophilen Glaskapillare als Reaktionsraum findet beim Übergang zwischen der PTFE-Kapillare und Glaskapillare eine Phasenumkehr statt. Während auf die hydrophilen Al_2O_3 - und SiO_2 -Partikel keinerlei Einfluss beobachtet wird, hat die Inversion der Pfropfenströmung deutlichen Einfluss auf die Partikelverteilung der Aktivkohlepartikel.

Allen Partikelsystemen gemeinsam ist, dass diese im Mischer an das vordere Ende des Pfropfens sedimentieren (vgl. Abbildung 7-8). Die Verteilung der Al_2O_3 - und SiO_2 -Partikel wird im Wesentlichen nur von der Gravitation, der Trägheit und der inneren Zirkulationsströmung beeinflusst und interagieren nicht mit der Phasengrenzfläche. Entsprechend bilden sich die in den oberen Abschnitten beschriebenen stationären Partikelverteilungen unabhängig von der ursprünglichen Verteilung aus. Der Phasenwechsel bewirkt nur eine kurzzeitige Resuspendierung der Partikel.

Aufgrund der Anlagerung der Aktivkohlepartikel an die Phasengrenzfläche findet in diesen Systemen bei der Umlagerung der Pfropfenströmung nur eine teilweise Resuspendierung in die suspendierende Flüssigphase statt. In den Pfropfenströmungen mit der Suspension als disperse Phase bewirkt die innere Zirkulationsströmung am vorderen Ende des Pfropfens, dass die dort im Mischer angesammelten Aktivkohlepartikel entlang der Phasengrenzfläche nach hinten transportiert werden. Hierbei kommt es zunächst zu einer Entzerrung der Partikelagglomeration über die gesamte Pfropfenoberfläche und anschließend einer leichten Verdichtung am hinteren Pfropfenende. Entsprechend hat diese Feststoffkappe eine geringere Partikeldichte und nimmt einen größeren Teil der Pfropfenoberfläche ein. Ferner verbleiben alle Partikel im ursprünglichen Pfropfen. Eine ähnliche Partikelverteilung ist im wässrigen, kontinuierlichen Aktivkohlesystem zu beobachten. Jedoch verbleiben die Partikel, welche aus zwei hintereinander folgenden Suspensionspfropfen stammen, weitestgehend gleichmäßig im Wandfilm verteilt.

7.4.4 Einfluss der Partikeleigenschaften

Zu den vorherigen Abschnitten analoge Untersuchungen mit hydrophilem Al_2O_3 und SiO_2 in der organischen Phase zeigen kaum Abweichungen zu den Ergebnissen mit Wasser als suspendierende Phase. Anscheinend werden die Partikel beim Suspendieren von einem organischen Film umgeben und interagieren somit nicht mit der wässrigen Phase.

7.5 Phasentrennung

In Tabelle 7-3 sind die qualitativen Ergebnisse der Phasentrennung aufgelistet. Das Trennergebnis für den Y-förmigen Splitter und den Blocksplitter mit jeweils Kapillarinneindurchmessern von 1,0 mm konnte nur für geringe Beladungen bestimmt werden, da bei höheren Feststoffanteilen die Splitter verstopfen.

Die beobachteten Phasentrennungen mit Hilfe der Y-förmigen Splitter werden bei Feststoffbeladungen bis 4 g/l nicht wesentlich durch die Partikel beeinflusst. Die Anordnung der Aktivkohlepartikel an den Pfropfenenden beeinträchtigt die Interaktion der Wandmaterialien mit den Flüssigphasen offenbar nicht. Zudem sind die hydrophilen Al_2O_3 -Partikel in Wasser hinreichend gut suspendiert, sodass keine Beeinflussung der flüssig-flüssig bzw. flüssig-Wand Phasengrenzfläche stattfindet. Beim Übergang der Pfropfenströmung aus der 1,6 mm Kapillare in den Y-Splittern mit 1,0 mm Kanälen findet eine Dehnung und Beschleunigung der Pfropfen statt (vgl. Kapitel 8.3). Die höhere Strömungsgeschwindigkeit und die längeren Pfropfen verschlechtern das Trennergebnis. Ferner ist aufgrund der geringeren Phasengrenzfläche der Flüssigkeiten mit den verschiedenen Wandmaterialien die Trennleistung der beiden Flüssigkeiten im Splitter mit 1,6 mm Kanal-durchmesser gemindert. Da sich die Aktivkohlepartikel an der flüssig-flüssig Phasengrenze anordnen, wird vermutet, dass sich diese im Splitter an der permanenten Phasengrenze der Flüssigkeiten an der Gabelung der beiden Ausgänge anreichern. In Kombination mit der geringeren und schwankenden Strömungsgeschwindigkeit in den Ausgängen führt dies zur Verstopfung der Kapillare. Ebenfalls ergibt sich daraus ein unregelmäßiger Austrag des Feststoffes. So ist die Feststoffbeladung am Suspensionsausgang periodisch stark schwankend, was die Vermutung hinsichtlich der Feststoffanreicherung im Splitter unterstützt.

Beim Blocksplitter wird die Pfropfenströmung zur Phasentrennung in eine Schichtenströmung umgewandelt. Daher ist die stagnante flüssig-flüssig Phasengrenzfläche, an welcher sich die Aktivkohlepartikel anreichern, im Blocksplitter im Vergleich zum Y-förmigen Splitter größer. Hierin wird der Grund für die höhere Tendenz zum Verstopfen vermutet. Aufgrund des geringeren Flusses in der Schichtenströmung und der fehlenden inneren Zirkulationswirbel sedimentieren die Al_2O_3 -Partikel ebenfalls schneller zum Boden und führen so zum Verblocken des Kanals.

Im Dekanter wird wegen des klaren Dichteunterschieds zwischen den beiden Flüssigkeiten eine stabile, gravimetrische Phasentrennung erzielt. Die in Wasser suspendierten Al_2O_3 - und

SiO₂-Partikel werden ebenfalls aufgrund der Schwerkraft erfolgreich mit dem Wasser am unteren Auslass ausgetragen. Hinsichtlich der Aktivkohlepartikel ergibt sich dieselbe Problematik der Anreicherung an der flüssig-flüssig Phasengrenzfläche im Dekanter wie in den anderen Splittern. So akkumuliert sich der eingetragene Feststoff zunächst vollständig im Dekanter, bevor er diesen mit der Suspensionslösung verlässt. Im Falle der in Toluol suspendierten Partikel ist der Austrag am seitlichen Ausgang zudem periodisch, leicht durch Wasser kontaminiert und neigt bei längerem Betrieb zur Verstopfung.

Tabelle 7-3: Trennergebnis der flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung mit Flüssigphasenverhältnis von $\lambda_{\text{aq:org}} = 1 : 1$ und Volumenstrom von 1,33 ml/min

s-l System	Y-Splitter Ø 1,0 mm			Y-Splitter Ø 1,6 mm			Blocksplitter			Dekanter		
	X_{Par} [g/l]			X_{Par} [g/l]			X_{Par} [g/l]			X_{Par} [g/l]		
	2	4	6	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Aktivkohle/Toluol // Wasser	+ ¹⁾	+ ^{#)}		+ ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾	+ ^{#)}			+ ¹⁾	+ ¹⁾	-
Aktivkohle/Wasser // Toluol	+ ¹⁾	+ ^{#)}		+ ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾	+ ^{#)}			++	++	++
Al₂O₃/Wasser // Toluol	+	+	- ^{#)}	+	-	- ¹⁾	+ ^{#)}			++	++	++

¹⁾ periodischer Feststoffaustrag

^{#)} Splitter verstopft

„++“ = Querkontamination: Phase 1 = 0%, Phase 2 < 5%

„+“ = Phase 1 < 5%, Phase 2 < 5%

„-“ = Phase 1 < 5%, Phase 2 < 25%

„--“ = keine klare Phasentrennung

7.6 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 7-12 gibt eine Zusammenfassung der vorgefunden Partikelverteilung und inneren Zirkulationsströmung für die verschiedenen flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmungen wieder. Die Partikel aus Aluminium- und Siliziumoxid bleiben über die gesamte Kapillarlänge in dem wässrigen Pfropfen suspendiert und folgen ungefähr den Stromlinien der inneren Zirkulation. Aufgrund der Gravitation sedimentieren die Teilchen in den Pfropfen zur Unterseite. Zudem tendieren die Partikel bedingt durch die Trägheitskräfte sich am hinteren Bereich der inneren Wirbel und des Pfropfens anzusammeln, wodurch hier eine höhere Partikeldichte beobachtet wird. Während die Feststoffkonzentration die räumlichen Ausprägungen der Partikelverteilung und der inneren Zirkulation beeinflusst, führt die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit lediglich zu schnelleren Zirkulationsgeschwindigkeit. Die Partikel aus Aktivkohle lagern sich abhängig von der Feststoffbeladung als Partikelring bzw. als Feststoffkappe um den dispersen wässrigen Pfropfen an. Frei suspendierte Partikel folgen der ausgeprägten inneren Zirkulationsströmung in der kontinuierlichen Phase und werden allmählich in die Feststoffkappe integriert. Während die gesamte Feststoffkappe axial rotiert,

befinden sich die Partikel innerhalb dieser ‚Ansammlung‘ in stetiger Bewegung zueinander. Eine Rückvermischung der Partikel in die Suspension wird nicht beobachtet. Die Einbindung der Partikel in die Phasengrenzfläche wird dadurch erklärt, dass die Aktivkohle nur unzureichende hydrophobe Eigenschaften aufweist und die Anziehungskraft der Partikel zu beiden Flüssigkeiten größer ist, als die der zwei Flüssigphasen zueinander.

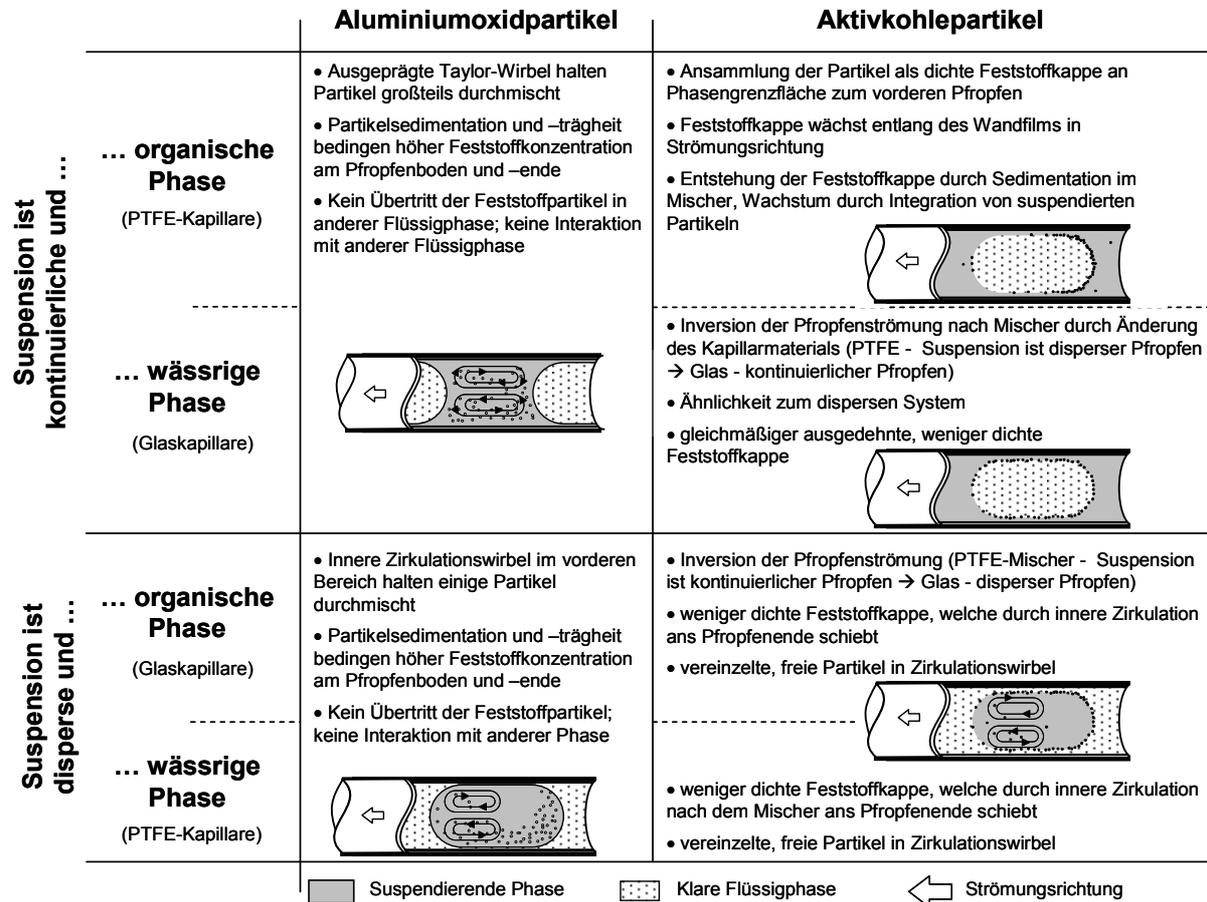


Abbildung 7-12: Übersicht der Partikelverteilungen in flüssig-flüssig-fest Pfpfropfenströmungen

Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Scheiff und Agar für Aluminium- und Siliziumoxid Partikeln in Wasser / Paraffinöl Pfpfropfenströmungen in FEP-Kapillaren überein [Scheiff, Agar 2013]. Ausgehend von einer umfassenden Kräftebilanz am suspendierten Partikel werden die dominierenden Einflüsse auf die Partikelverteilung hergeleitet. Die beiden

$$\text{Shields-Parameter} \quad \frac{\text{Schleppkraft}}{\text{Schwerkraft}} = \frac{9 \cdot \eta \cdot u_{\text{Pfpfropfen}}}{x_p^2 \cdot \Delta \rho \cdot g} \quad (7-1)$$

Annahmen: $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,3 \text{ kg/dm}^3$; $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,9 \text{ kg/dm}^3$;
 $\rho_{\text{Wasser}} = 1,0 \text{ kg/dm}^3$; $\rho_{\text{Toluol}} = 0,8 \text{ kg/dm}^3$; $\eta_{\text{Wasser}} = 1 \text{ m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$;
 $\eta_{\text{Toluol}} = 0,6 \text{ m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$; $x_p = 50\text{-}100 \text{ } \mu\text{m}$; $u_{\text{Pfpfropfen}} = 2\text{-}4 \text{ m/min}$

Autoren schlussfolgern, dass Schlepp- und Schwerkraft für die vorliegenden Systeme dominant sind. Ebenso aber geringeren Einfluss haben der Staudruck und die Zentrifugalkraft aufgrund der Partikelbeschleunigung in der

inneren Zirkulationsströmung. Daher kann die Partikelverteilung aus dem dimensionslosen Shields-Parameter abgeleitet werden, welcher Schlepp- und Schwerkraft am Partikel in Verhältnis setzt. So befinden sich die Partikel bei kleinen Werten vollständig sedimentiert im hinteren, unteren Pfropfenende. Bei Werten von 10 – 30 wird ein Bild vorgefunden, welches dem Vorliegenden für Aluminiumoxid Partikeln im dispersen Pfropfen entspricht. Mit zunehmenden Werten des Shields-Parameters nimmt die Feststoffkonzentration im oberen Zirkulationswirbel zu, bis schließlich ab einem Wert von 180 eine gleichmäßige Partikelverteilung vorliegt. Die nach Gleichung (7-1) berechneten Shields-Parameter für die in dieser Arbeit behandelten Stoffsysteme ergeben Werte von 4,8 – 18,7 und stimmen somit mit den Aussagen der Literatur überein.

Die numerischen Untersuchung von Nickel-Partikeln in einer flüssig-flüssig Pfropfenströmung aus Wasser und Ethylacetat von Dittmar und Ehrhard zeigen, dass die im dispersen wässrigen Pfropfen suspendierten Partikel bei kleinen Stokes-Zahlen und vernachlässigtem Einfluss der Schwerkraft der inneren Zirkulationsströmung nahezu perfekt folgen [Dittmar, Ehrhard 2013]. Die Stoke-Zahl der Partikel gibt das Verhältnis der Widerstandskraft und der Reibungskraft wieder. Bei kleinen Stokes-Zahlen dominiert entsprechend die Widerstandskraft. In Übereinstimmung mit dieser Arbeit sinken die Partikel (Dichteverhältnis Nickel/Wasser 9,9) unter Berücksichtigung der Schwerkraft in den unteren Teil des Pfropfens.

7.7 Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Hydrodynamik von suspendierten Partikeln in flüssig-flüssig Pfropfenströmungen werden verschiedene feststoffbeladene Stoffsysteme aus Wasser und Toluol in Kapillaren mit Innendurchmessern von 1,6 mm untersucht. Die Partikel mit unterschiedlichen Dichten und Benetzungseigenschaften bestehen aus für heterogene Katalysatoren typische Trägermaterialien, nämlich Aktivkohle, Aluminiumoxid und Siliziumoxid mit Partikelgrößen zwischen 20 – 100 μm .

In der experimentellen Umsetzung werden zwei Fördersysteme für einen gleichmäßigen Strom der Suspension in den Kapillarkontaktor vorgestellt. Durch den senkrecht fallenden Eintrag der Suspension in einen T-Mischer werden stabile Pfropfenströmungen mit konstanter Feststoffbeladung über einen breiten Betriebsbereich erzielt. In dem vorgestellten Aufbau werden maximale Feststoffkonzentrationen von 100 bzw. 600 g/l in Suspensionen aus Toluol und Aktivkohlepartikel bzw. aus Wasser und Aluminiumoxidpartikel bei hohen Förderströmen von ca. 45 ml/min erreicht. Der Untersuchungsbereich für das Partikelverhalten wird auf Konzentrationen von ≤ 10 g/l festgelegt.

Partikel aus Aluminium- und Siliziumoxid folgen weitestgehend den Stromlinien der inneren Zirkulation. Aktivkohlepartikel hingegen lagern sich an der flüssig-flüssig Phasengrenzfläche an und bilden eine Art Feststoffkappe um den dispersen Pfropfen.

Die Suspension konnte von der zweiten Flüssigphase kontinuierlich abgetrennt werden, wodurch eine Rezyklierung des Katalysators bzw. der Katalysatorsuspension möglich ist.

Durch die Trennung der flüssig-flüssig Strömung ergeben sich für die nachgelagerte Handhabung der Suspensionslösung jedoch die geschilderten Probleme hinsichtlich Ablagerung, Verstopfung und Verschleiß.

8 Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen

Heterogen katalysierte Reaktionen mit suspendierten Katalysatorpartikeln sind wie alle partikelbehafteten Strömungen in der Mikroverfahrenstechnik selten anzutreffen. Dabei kann die Durchführung von Suspensionskatalyse in einer flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmung im Kapillarreaktor, wie sie im vorherigen Kapitel demonstriert wird, einige Vorteile bieten. Zum einen ermöglicht die zirkulierende Taylor-Strömung eine sehr gute Katalysatorzugänglichkeit. Zum anderen verbleiben die suspendierten Partikel aufgrund ihrer spezifischen Benetzungseigenschaften in einer der beiden Flüssigkeitsphasen. So wird eine Abtrennung erleichtert und eine Verwendung von Katalysatorpartikeln im Mikrometerbereich realisierbar.

Um das Prinzip der Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen zu demonstrieren, wird ein gut zugängliches, dreiphasiges Reaktionssystem ausgewählt, das hohe Reaktionsraten aufweist und keine unerwünschten Nebenprodukte bildet. Entsprechend wird die heterogene katalytische Transferhydrierung von m-Nitrotoluol als Modellreaktion gewählt. Durch die geschickte Wahl der Donor- und Akzeptormoleküle wird ein flüssig-flüssig-fest Reaktionssystem gebildet, in dem alle Phasen an der Reaktion teilnehmen.

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse beruhen teilweise auf Messungen von Sudhoff und Schmidt, die jeweils innerhalb einer vom Autor betreuten Studienarbeiten ausgeführt wurden [Schmidt 2010; Sudhoff 2009]. Die Ergebnisse sind teilweise in [Ufer et al. 2011] veröffentlicht.

8.1 Experimentelle Umsetzung

8.1.1 Analytik

Der Reaktionsumsatz wird über die Stoffmengen des m-Nitrotoluols und des Toluidins in der organischen Phase mittels Gaschromatographie⁴⁶ bestimmt. Die verwendete Methode und Kalibrierung des Gaschromatographen für das spezielle Trennproblem sind in Anhang E zusammengefasst.

Die Probennahme erfolgt am zur Atmosphäre offenen Ende der Kapillare. Das austretende Reaktionsgemisch wird mit Eis gequench und die wässrige Phase wird mit Hilfe eines hydrophilen Filters⁴⁷ von der organischen Phase getrennt. Hierdurch wird die Reaktion unmittelbar gestoppt. Die Probe der auf dem Filter aufschwimmenden organischen Produktphase wird mit einer Spritze abgezogen und in ein GC-Gläschen transferiert. Vorhandene Katalysatorpartikel sedimentieren innerhalb von Sekunden zum Boden, sodass eine klare Probe erhalten wird.

⁴⁶ Gaschromatograph HP 6890 Series GC System mit Flammenionisationsdetektor FID; Polyethylenglykol-Trennsäule HP-INNOWax 30,25 mm, 30 m, 0,25 μm (Hewlett Packard)

⁴⁷ Wasserfeuchter Rundfilter, Schwarzbandfilter (unbekannt)

8.1.2 Stoffsystem und Versuchsaufbau

Entsprechend den unterschiedlichen Affinitäten der Substrate bezüglich dem aktiven Katalysatorzentrum werden die Konzentrationen den Vorgaben von Wiener et al. [Wiener et al. 1991] angepasst, um möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Als wässrige Phase wird Wasser⁴⁸ mit Kaliumformiat⁴⁹ in einem Molverhältnis von $3 \text{ mol}_{\text{Wasser}}/\text{mol}_{\text{Formiat}}$ verwendet. Die organische Suspension besteht aus in Toluol⁵⁰ gelöstem m-Nitrotoluol⁵¹ mit einer Konzentration von $0,193 \text{ mol}_{\text{Nitrotoluol}}/\text{mol}_{\text{Toluol}}$ und einem Katalysator mit 10 Gew-% Palladium auf Kohle⁵². Die Feststoffbeladung der Suspension entspricht typischerweise 4,0 g/l. Lediglich bei der Untersuchung des Einflusses der Katalysatormenge werden zusätzlich Beladungen von 2,0 g/l und 5,0 g/l eingesetzt. Um die gelösten Gase aus dem organischen Gemisch zu entfernen, wird dieses vor der Zugabe des Katalysators für ca. 20 min im Ultraschallbad entgast. Die Temperatur der Reaktionskapillare wird im Wasserbad eines Thermostaten⁵³ auf 70 °C reguliert, während der Druck in der Kapillare dem Umgebungsdruck und dem inneren Druckverlust der Apparatur entspricht.

Zur Bestimmung des Einflusses von Verweilzeit, Strömungsgeschwindigkeit, Kapillardurchmesser und –material werden verschieden lange Kapillaren von 1,6 – 21 m Länge mit unterschiedlichen Gesamtvolumenströmen zwischen 0,3 – 4,0 ml/min bzw. Strömungsgeschwindigkeiten von 0,15 – 1,99 m/min verwendet. Zudem werden eine PTFE-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 1,0 mm und eine gewickelte Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 1,6 mm benutzt⁵⁴. Diese Kapillaren werden durch entsprechende Übergangsstücke mit einer ca. 20 cm PTFE-Kapillare (Innendurchmesser 1,6 mm) verbunden, in welcher sich zunächst die Pfropfenströmung hinter dem Mischer ausbildet. In allen Versuchen wird ein Phasenverhältnis zwischen der wässrigen Lösung und dem organischen Gemisch von $\lambda_{\text{aq:org}} = 1 : 1$ verwendet. Der Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage erfolgt ansonsten gemäß den Ausführungen in Kapitel 7.1.

8.1.3 Referenzversuche im intensiv durchmischten Rührkessel

Zur Kontrolle und Bewertung der Ergebnisse im Kapillarreaktor wird ein Kontrollversuch in einem intensiv durchmischten Rührkesselreaktor durchgeführt. Hierzu werden in einem Rundkolben 30 ml Reaktionsgemisch durch einen Magnetrührer bei 600 U/min unter

⁴⁸ Bidestilliert (eigene Herstellung)

⁴⁹ CAS Nummer 530-29-4, Kaliumformiatpulver 99,0 % (Sigma Aldrich)

⁵⁰ CAS Nummer 108-88-3, $\geq 99,9$ % zur Analyse (Merck Millipore)

⁵¹ CAS Nummer 99-08-1, 99,0 % zur Synthese (Sigma Aldrich)

⁵² CAS Nummer 7440-44-0 (C), 7440-05-3 (Pd), trocken, 10 % Pd (Alfa Aesar)

⁵³ Thermostatbad Typ K"4 ca. 10 l Inhalt mit Kontaktthermometer (Messgeräte-Werk Lauda)

⁵⁴ PTFE-Schlauch 1/8" bzw. 1/16" AD (CS - Chromatographie Service GmbH); PEEK-Verbindungsschrauben mit PEEK-Ferrule 1/8" bzw. 1/16" (Upchurch Scientific) bzw. Glas, 1,6 mm ID, zusammengesetzt und gewickelt aus Glaskapillaren (Werkstätten BCI TU Dortmund)

ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht. Aus mehreren Ansätzen werden in zeitlichen Abständen Proben der organischen Phase entnommen.

Die Auftragung der erzielten m-Nitrotoluolumsätze für Reaktionszeiten bis 30 min in Abbildung 8-1 weist einen linearen Verlauf auf, dessen Ausgleichsgerade die X-Achse bei etwa 4,4 min schneiden würde. Zusätzlich sind in dieser Abbildung die Umsätze von p-Nitrotoluol, welche von Wiener et al. [Wiener et al. 1991] gemessen wurden, dargestellt. Die Ausgleichsgerade der eigenen Messwerte verläuft nicht durch den Ursprung, entspricht ansonsten jedoch dem leicht zu höheren Reaktionszeiten verschobenen Verlauf des Isomers.

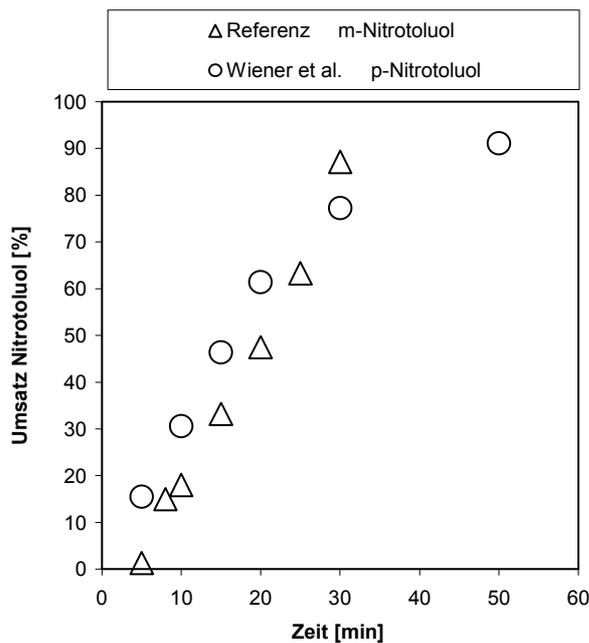


Abbildung 8-1: Umsatz von m-Nitrotoluol im ideal durchmischten Rührkessel und Umsatz von p-Nitrotoluol aus [Wiener et al. 1991]

Daher ist es wahrscheinlich, dass die verwendete Analytik einen systematischen Fehler aufweist. Dieser könnte in einer verminderten Sensitivität der Analytik aufgrund der Interaktion und Ähnlichkeit des Edukt und des Produktes untereinander sowie mit dem Lösungsmittel Toluol begründet sein. Da in diesem Kapitel lediglich Bezug auf Werte genommen wird, die mit derselben Analytik untersucht wurden, wird dieser Fehler vernachlässigt. Ein anderer Erklärungsansatz für ein verzögertes Anspringen der Reaktion wäre die Annahme einer autokatalytischen Reaktion oder einer Aktivierung des Katalysators zu Beginn der Reaktion. Erster Annahme ist jedoch

unwahrscheinlich, da weder der weitere Verlauf des Umsatzes noch die Reaktion des Isomers die Charakteristika einer autokatalytischen Reaktion aufweist. Beide zeigen bis zu einem Umsatz von ca. 80 % ein Verhalten nullter Ordnung auf, wobei die weiteren Messwerte aus der Literatur in ein Verhalten erster Ordnung bezüglich des Formiat-Ions übergehen.

8.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und der resultierenden inneren Zirkulationsströmung in den Pfropfen werden bei gleicher Verweilzeit unterschiedliche Umsätze des Nitrotoluols erzielt.

Um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Stofftransport zwischen den beiden nichtmischbaren Flüssigphasen zu untersuchen, werden für die beiden Verweilzeiten 10,5 min und 15,0 min Versuche bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten in entsprechend langen Kapillarmikroreaktor durchgeführt.

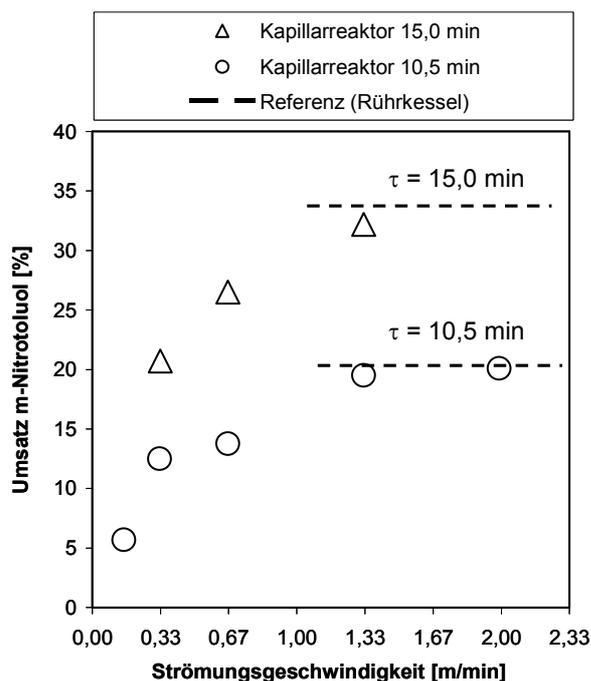


Abbildung 8-2: Umsatz von m-Nitrotoluol abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit in 1,6 mm Kapillare mit konst. Verweilzeiten

Abbildung 8-2 zeigt die sich ergebenden Umsätze des Nitrotoluol für die beiden Verweilzeiten gegenüber der Leerrohrgeschwindigkeiten der Pfropfenströmung. Als Referenz sind als horizontale Linien die Umsätze des Rührkessels dargestellt. Für jede Verweilzeit wird mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ein höherer Umsatz erzielt. Ein projizierter Verlauf würde eine Kurve ergeben, die sich mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit asymptotisch in etwa dem Nitrotoluolumsatz des intensiv durchmischten Rührreaktors annähern. Ab einer Geschwindigkeit von 1,33 m/min werden vergleichbare Werte zum Referenzsystem erreicht und auch für schnellere Strömungen nicht überschritten.

8.3 Einfluss der Kapillareigenschaften

Der Durchmesser und insbesondere das Material der verwendeten Kapillare beeinflussen den Stofftransport und damit den Umsatz im Kapillarreaktor. Gegenüber der hydrophoben PTFE-Kapillare wird bei der Verwendung von einer hydrophilen Glaskapillare ein höherer Umsatz erzielt.

Um den Einfluss der Kapillareigenschaften zu untersuchen, wird das typischerweise verwendete System aus einer PTFE-Kapillare mit 1,6 mm Innendurchmesser (Typ A) mit drei Varianten bei einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 0,66 m/min und einer Reaktorlänge von 7 m verglichen. In allen Ausführungen wurde die Pfropfenströmung hinter dem Mischer zuerst in einer ca. 20 cm langen Kapillare aus PTFE ausgebildet und anschließend in die verschiedenen Kapillarvarianten geleitet. Im ersten Fall wird eine PTFE-Kapillare mit einem kleineren Innendurchmesser von 1,0 mm verwendet (Typ B). Hierbei wird der Gesamtvolumenstrom reduziert, um die anderen Reaktionsbedingungen konstant zu halten. In einem weiteren Fall wird ein Kapillarreaktor aus Glas eingesetzt (Typ D), dessen Querschnitt gleich dem des Vergleichsystems Typ A ist. Der Kapillarreaktor der letzten Variante besteht im vorderen Teil für eine Länge von 10 cm aus Glas, während der sich anschließende restliche Teil aus PTFE gefertigt ist (Typ C). Beim Übergang zwischen den zwei Kapillaren aus unterschiedlichem Material kommt es zu einer Phasenumkehrung der

Pfropfenströmung, welche auf die Partikelverteilung die in Kapitel 7.4.3 beschriebenen Einflüsse hat.

Abbildung 8-3 zeigt die Umsätze von Nitrotoluol gegenüber den vier Ausführungen. Als Referenz ist als horizontale, unterbrochene Linie der interpolierte Umsatz des Rührkessels gemäß einer Reaktionszeit von 10,5 min dargestellt. Außer bei der Variante Typ D (Umsatz m-Nitrotoluol 19,4 %) werden deutlich geringere Umsätze als im Rührkessel (19,9 %) erzielt. Die Werte für Typ A und C liegen auf einem niedrigen Niveau quasi gleich bei 13,8 % Umsatz, während Typ B mit dem kleineren Querschnitt einen Umsatz von 15,7 % aufweist.

Für den Kapillarreaktor Typ A stimmt der Umsatz bezüglich zum Rührkessel mit den Ergebnissen aus dem vorherigen Abschnitt (vgl. Abbildung 8-2) überein.

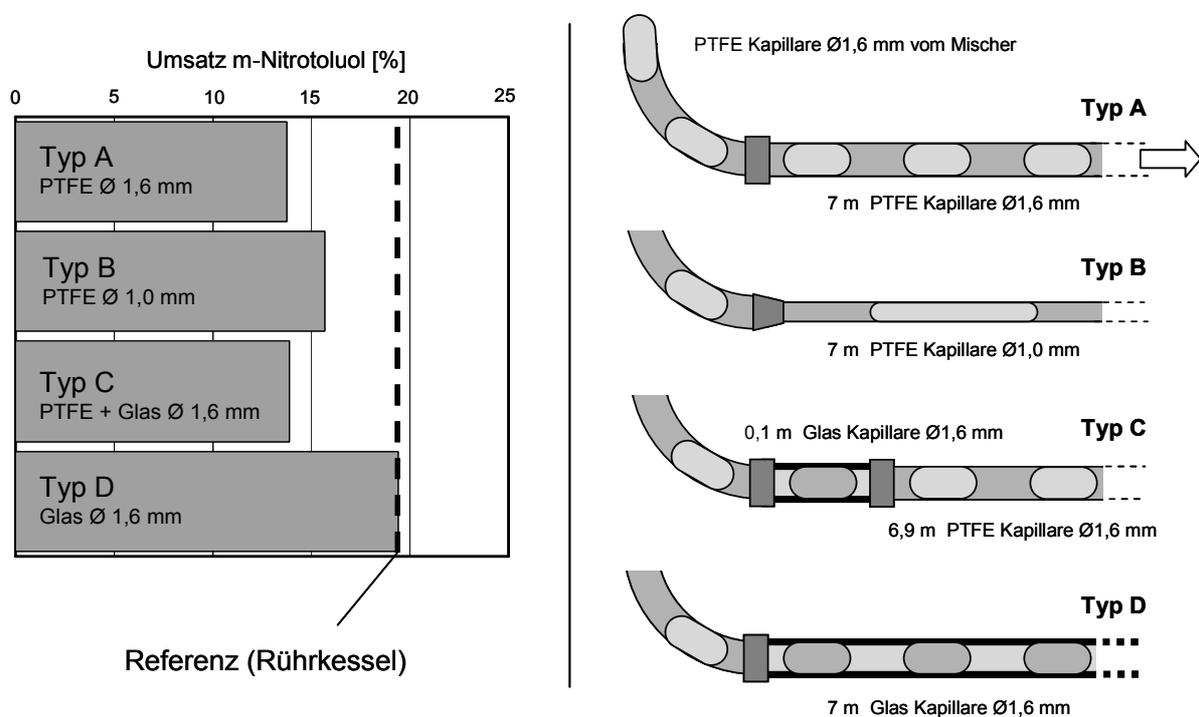


Abbildung 8-3: Vergleich verschiedener Kapillartypen bei der Transferhydrierung von m-Nitrotoluol bei einer Verweilzeit von 10,5 min

8.4 Einfluss des Stofftransports an den Pfropfenenden

Der Stofftransport ist nicht gleichermaßen über die gesamte Phasengrenzfläche der Pfropfenströmung verteilt, sondern findet im entscheidenden Maße am hinteren Ende des wässrigen Pfropfens statt.

Um den bestimmenden Stofftransport über die vordere und hintere Phasengrenzfläche der Pfropfen zu untersuchen, werden Gasblasen zwischen den entsprechenden Kontaktflächen der beiden Flüssigkeitspfropfen eingebracht. Die in-situ gebildeten Gasblasen reduzieren den Stofftransport an der entsprechenden Grenzfläche. Die Blasenbildung wird in der mit Stickstoff gesättigten organischen Toluolphase durch die abnehmende Löslichkeit des Gases

bei erhöhter Temperatur initiiert (Typ E). Aufgrund der Zersetzung von eingebrachtem, thermisch instabilem Natriumhydrogencarbonat bildet sich eine Kohlenstoffdioxidblase am hinteren Ende des wässrigen Pfropfes aus (Typ F). Der Volumenstrom bzw. die Kapillarlänge in den einzelnen Messungen wurden so angepasst, dass die Verweilzeit von 15 min soweit konstant ist. Das Standardsystem (Typ A) entspricht dabei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,33 m/min bei einer Reaktorlänge von 20 m.

Abbildung 8-4 zeigt die Umsätze von Nitrotoluol von Pfropfenströmungen ohne Gasblasen (Typ A) und mit Gasblasen am vorderen (Typ E), hinteren (Typ F) sowie beiden

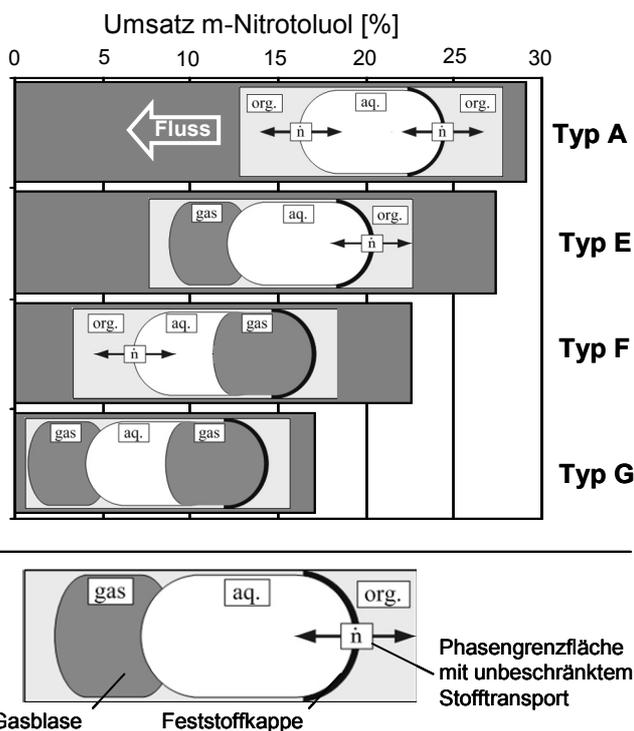


Abbildung 8-4: Umsatz von m-Nitrotoluol abhängig von der Stofftransportfläche in 1,6 mm Kapillare mit konst. Verweilzeiten von 15 min

Pfropfenenden (Typ G) der wässrigen Phase. In allen Fällen wird ein erhöhter Stofftransportwiderstand aufgrund der Gasblasen und dadurch ein geringerer Umsatz beobachtet, welcher in der Reihenfolge mit Gaspolster am vorderen Pfropfenende (Typ E) > am hinteren Pfropfenende (Typ F) > an beiden Pfropfenenden (Typ G) abnimmt. Da der Stofftransport über den organischen Wandfilm aufgrund von Einlaufeffekten während der Blasenbildung und generell durch die Anordnung der Gasblasen nicht gänzlich unterbunden wird, wird ein maximaler Rückgang des Nitrotoluolumsatzes von ca. 41,5 % bzw. 12,1 Prozentpunkten erzielt.

8.5 Einfluss der Katalysatormasse

Um den Einfluss der Katalysatorbeladung zu untersuchen, wird der Nitrotoluolumsatz bei 23 min Verweilzeit für drei verschiedenen Feststoffbeladungen gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit von 1,33 m/min in der 1,6 mm breiten PTFE-Kapillare ist hierbei so gewählt, dass unter Standardbedingungen keine Stofftransportlimitierung auftritt (vgl. Abbildung 8-2).

Die Katalysatorbeladung hat direkten Einfluss auf die Produktbildung, was in Einklang mit der von Wiener et al. beschriebenen, starken Abhängigkeit und der beobachteten 0. Reaktionsordnung bezüglich der Edukte ist. Die in Tabelle 8-1 gelisteten Ergebnisse zeigen

einen beinahe linearen Anstieg des Umsatzes mit zunehmender Katalysatormasse. Die drei Beladungen repräsentieren dabei zudem verschiedene Ausprägungsformen der Feststoffkappe. Aus dem fast direkt proportionalem Zusammenhang lässt sich folgern, dass die Feststoffkappe an der Phasengrenzfläche keinen signifikanten, negativen Einfluss auf die Zugänglichkeit des Katalysators besitzt.

Tabelle 8-1: Umsatz von m-Nitrotoluol abhängig von der Katalysatorbeladung

Katalysatorkonzentration in Suspension	Umsatz	Feststoffverteilung
5 g/l	55,2 %	geschlossene, in Strömungsrichtung ausgedehnte Feststoffkappe
4 g/l	45,2 %	geschlossene Feststoffkappe
2 g/l	24,9 %	Feststoffring

8.6 Ergebnisse und Diskussion

Die Resultate für den Nitrotoluolumsatz zeigen bis zu einem Wert von 1,33 m/min eine deutliche Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, welche – wie in Kapitel 2.2 bzw. 7.4 gezeigt – Einfluss auf die innere Zirkulationsströmung bzw. die Bewegung der Katalysatorpartikel in der sich ausbildenden Feststoffkappe hat. Der diffusive Stofftransport der Edukte an die Aktivenzentren des Katalysators sowie der Stoffübergang des Formiat-Ions und Wassers werden durch die konvektive Zirkulationsströmung in den beiden Pfropfen beschleunigt. Zudem wird durch die Rotations- und Relativbewegung der Katalysatorpartikel die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten verringert, was ebenfalls den Stofftransport zum und vom Katalysator begünstigt. Der Abfall des Umsatzes bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten zeigt, dass die Reaktion in diesem Bereich stofftransportlimitiert ist. Ab einer Geschwindigkeit von 1,33 m/min wird keine weitere Umsatzsteigerung festgestellt. Einerseits kann dies darauf zurückgeführt werden, dass höhere Geschwindigkeiten keinen positiven Einfluss mehr auf den Stofftransport haben. Dies könnte u.a. darin begründet sein, dass bei höheren Geschwindigkeiten ein stärkerer stationärer Wandfilm auftritt und somit die Scherkräfte, welche für die Zirkulationsströmung verantwortlich sind, verringert werden. Andererseits kann der Umsatzverlauf damit erklärt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit ab diesem Punkt kinetisch kontrolliert ist, da ein ausreichender Stofftransport stattfindet. Da der im Kapillarreaktor maximal erzielte Umsatz praktisch mit dem des Rührkessels übereinstimmt, ist von einer kinetisch limitierten Reaktion auszugehen.

Der Einfluss von Durchmesser und Material der verwendeten Kapillare auf den Stofftransport zeigt ein komplexes Verhalten. Für die PTFE-Kapillare mit kleinem Durchmesser (Typ B) würde anhand der Beschreibungen von anderen Systemen in der Literatur ein höherer Umsatz

erwartet werden, da sich aufgrund des verkleinerten Strömungskanal höhere Scherkräfte und ausgeprägtere Zirkulationswirbel ausbilden sollten. Da bei Umsätzen wie in Typ A, die unterhalb des intensiv durchmischten Rührkessels liegen, von einer Stofftransportlimitierung auszugehen ist, sollte eine verbesserte innere Zirkulation einen positiven Effekt auf den Umsatz zeigen. Die geringe Differenz zum größeren Kapillardurchmesser ist daher so zu erklären, dass hier keine Verbesserung des Stofftransports in der dünnen Kapillare erzielt wird. Dies ist damit zu begründen, dass zwar höhere Scherkräfte erzielt werden, aber auch eine geänderte Geometrie der Pfropfenströmung vorliegt. Da die Pfropfenströmung zuerst in einer 1,6 mm Kapillare gebildet wird, weisen die Pfropfen in allen Varianten das gleiche Volumen auf. Hieraus resultieren in der dünnen Kapillare des Typ B Pfropfenlängen, die um einen Faktor 2,56 größer sind als in den anderen Typen. Es ist daher wahrscheinlich, dass nur im vorderen Teil der Pfropfen eine Zirkulationsströmung auftritt. Des Weiteren ergibt sich eine veränderte Phasengrenzfläche. Unter Vernachlässigung des Wandfilmes entspricht die Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigphasen den beiden halbrunden Pfropfenenden. Diese Fläche ist in der 1,0 mm messenden Kapillare geringer und ermöglicht somit nur einen geringen Stoffübergang an selbiger. Der typischerweise signifikante Anstieg der Phasengrenzfläche in Pfropfenströmungen mit geringeren Kapillarquerschnitten ist also insbesondere auf geringere Pfropfen volumina zurückzuführen, welcher hier eben nicht gegeben ist.

Der Wechsel der Benetzungseigenschaften von hydrophob auf hydrophil in der Glaskapillare bewirkt, dass in Variante D die wässrige als kontinuierliche Phase vorliegt. Dies hat Auswirkungen auf die Wirbelströmung sowie die Katalysatorpartikelbewegung und -verteilung (vgl. Kapitel 7.4). Der erzielte Umsatz, welcher dem des Rührkessels entspricht, deutet darauf hin, dass hierdurch die Stofftransportlimitierung überwunden wird. Den größten Effekt hierbei hat die verbesserte Zirkulationsströmung in der wässrigen Phase, in welcher sich aufgrund der direkten Scherung mit der Kapillarwand vollständig ausgedehnte Wirbel ausbilden. Der Einfluss der Katalysatorverteilung an der Phasengrenzfläche kann anhand der Variante C abgeleitet werden. Durch den Wechsel auf das hydrophile Kapillarmaterial am Reaktor Anfang findet eine Umlagerung der Partikel an der Phasengrenzfläche statt. Diese sind anschließend vollständig und mit einer höheren Dispersität zwischen den beiden Flüssigphasen verteilt. Die sich ergebende Katalysatorverteilung ist stabil und wird auch nicht durch einen erneuten Phasenwechsel beeinflusst, weshalb diese in Variante C und D gleich ist. Da sich für Typ C keine Umsatzsteigerung einstellt und somit der Einfluss der Partikelverteilung vernachlässigbar ist, kann geschlossen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch den Stofftransport in der wässrigen Phase limitiert ist. So müssen die Formiat-Ionen und das Wasser zunächst in die organische Phase diffundieren, in welcher der Katalysator suspendiert ist. Des Weiteren besitzt der Katalysator eine geringere Bindungsaffinität zu diesen beiden Spezies. Somit ergibt sich eine hohe Sensitivität der Reaktion bezüglich der Konzentrationen von Formiat und Wasser am Katalysator, welche wiederum durch den Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze bestimmt wird.

Dass der Stofftransport nicht gleichermaßen über die gesamte Phasengrenzfläche der Pfropfenströmung verteilt ist, ergibt sich aus den Messungen mit Gasblasen an den Pfropfenenden. Die durch diese Vorgehensweise bewirkte Neutralisierung der Phasengrenzfläche am vorderen Ende des wässrigen Pfropfens zeigt nur einen geringen Einfluss auf den Gesamtstofftransport. Hingegen zeigt die Anordnung einer Kohlenstoffdioxidblase am hinteren Ende des wässrigen Pfropfens einen Umsatzrückgang von 22,5 % bzw. 6,5 Prozentpunkten auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Gaspolster direkt zwischen der wässrigen Phase und der Katalysatorfeststoffkappe in der Grenzschicht der organischen Phase platziert ist. Durch den Verbrauch der beiden wässrigen Edukte am Katalysator in unmittelbarer Nähe zur Phasengrenzfläche findet hier der hauptsächliche Stoffübergang aufgrund des steilen Konzentrationsgradienten statt. Wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion stark von der Konzentration des Wassers und des Formiat-Ions am Katalysator abhängig. Durch die Gasblase an dieser Grenzfläche wird die Diffusionslänge dieser beiden Komponenten signifikant verlängert und daher der Umsatz verringert. Ebenso zeigen die beiden Ergebnisse, in Übereinstimmung mit vorherigen Resultaten, dass die innere Zirkulationsströmung hier nicht ausreichend ist, um ein quasi homogenes Konzentrationsprofil in den Pfropfen einzustellen.

Der Umsatzrückgang in der Variante mit Gaspolstern an beiden Pfropfenenden ist größer als die Addition der beiden Beträge aus den Versuchen mit nur einer Gasblase. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass eine Gasblase die Zirkulationsströmung in den Pfropfen intensivieren und somit den verminderten Stofftransport über die reduzierte Phasengrenzfläche teilweise kompensieren kann.

8.7 Zusammenfassung

Die zweiphasige katalytische Transferhydrierung von m-Nitrotoluol mittels Kaliumformiat an einem suspendierten Palladiumkatalysator wird als Modellreaktion ausgewählt, um das Prinzip der Suspensionskatalyse in einer flüssig-flüssig Pfropfenströmung zu demonstrieren.

Neben der Veranschaulichung des Konzeptes und dem Vergleich mit einem intensiv durchmischten Rührkesselreaktor, wird der Einfluss einzelner Prozessparameter des Kapillarreaktors auf Stofftransport und Reaktionsumsatz untersucht. Hierzu werden die Strömungsgeschwindigkeit und die Beschaffenheit des Kapillarreaktors hinsichtlich Durchmesser und Material variiert. Der Umsatz der Reaktion ist stark vom Stofftransport der wässrigen Edukte an die Katalysatoroberfläche und weniger von der Dispersität der Feststoffkapillare abhängig. Entsprechend werden höhere Umsätze für höhere Strömungsgeschwindigkeit erhalten. Hierbei wird eine Intensivierung der inneren Zirkulationsströmung erzielt, welche den Stofftransport verbessert. Ferner ist der Umsatz in hydrophilen Glaskapillaren höher, da die kontinuierlichen wässrigen Pfropfen durch die ausgeprägtere innere Zirkulationsbewegung in der wandbenetzenden Phase geringere Konzentrationsgradienten aufweisen. Zudem ist der Stofftransport nicht gleichermaßen über die gesamte

Phasengrenzfläche der Pfropfenströmung verteilt, sondern findet im entscheidenden Maße am hinteren Ende des wässrigen Pfropfens statt.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden drei verschiedene Reaktionsführungen für eine erweiterte und intensivierete Nutzung von flüssig-flüssig Pfropfenströmungen untersucht. So wird durch die Übertragung der vorteilhaften Eigenschaften der Pfropfenströmung auf ionische Flüssigkeiten deren effiziente Nutzung in Kapillarmikrokontakoren aufgezeigt. Ebenfalls wird mittels der Nitrierung von Benzol die Verschaltung von zwei Kapillarreaktorstufen im Gegen- und Kreuzstrom für reaktive Systeme demonstriert. Überdies werden Feststoffpartikel erfolgreich in die Pfropfenströmungen integriert. Der hieraus resultierende neuartige Ansatz zur Durchführung heterogenkatalysierten Reaktionen in Mikroreaktoren wird anhand der katalytischen Transferhydrierung von m-Nitrotoluol mit Kaliumformiat in einer solchen flüssig-flüssig-fest Strömung untersucht.

Für ionische Flüssigkeiten aus der [EMIM][Alkylsulfat]-Gruppe und der [Alkyl-3-methylimidazolium][NTf₂]-Gruppe werden systematisch die Bereiche mit stabiler flüssig-flüssig Pfropfenströmung mit Cyclohexan als organische zweite Flüssigphase in PTFE-Kapillaren mit Innendurchmessern von 0,5 und 1,0 mm bestimmt. Die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine große Bandbreite an Viskositäten und Dichten aus. Der Bereich stabiler Pfropfenströmung ist hinsichtlich der maximalen Volumenströme im Vergleich zum konventionellen Referenzsystem aus Wasser / Cyclohexan deutlich kleiner. Zudem wird überwiegend ein Überschuss der kontinuierlichen, organischen Phase benötigt. Es konnte gezeigt werden, dass der Bereich der Pfropfenströmung abhängig von der Viskosität der ionischen Flüssigkeit und dem Kapillardurchmesser ist und mithilfe der Kapillar-Zahlen und Weber-Zahlen in Übereinstimmung mit der Literatur charakterisiert werden kann. Für die Stoffsysteme aus [Alkyl-3-methylimidazolium][NTf₂] mit Wasser als zweiter Phase werden aufgrund der hydrophoben Beschaffenheit des Mischers keine stabilen Pfropfenströmungen erhalten.

Die Existenz einer inneren Zirkulationsströmung in den Pfropfen der ionischen Flüssigkeiten aus [EMIM][EtSO₄] und [EMIM][BuSO₄] konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Verglichen mit niederviskosen organisch-wässrigen Stoffsystemen ist diese jedoch deutlich verlangsamt und weniger stark mit der Strömungsgeschwindigkeit korreliert. Aus dem limitierten Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich zudem, dass gegenüber organisch-wässrigen Systemen der Stofftransport in extraktiven oder reaktiven Pfropfenströmungen mit ionischen Flüssigkeiten voraussichtlich nur im begrenzten Maße durch eine Steigerung der Pfropfengeschwindigkeit verbessert werden kann.

Aufgrund des hohen Dichteunterschieds konnten die ionischen Flüssigkeiten von der organischen Phase effektiv gravimetrisch getrennt werden. Die untersuchten Phasentrenner, die nach dem Prinzip der verschiedenen Benetzbarkeiten funktionieren, sind hierzu nicht geeignet, da aufgrund der stark unterschiedlichen Viskositäten und Volumenverhältnisse der beiden Flüssigphasen kein ausreichender Laplace-Druck zur Trennung erzeugt werden kann.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass flüssig-flüssig Pfropfenströmung mit ionischen Flüssigkeiten dargestellt werden können. Obwohl in dieser Arbeit verschiedene Einflüsse auf die innere Zirkulationsströmung in der hochviskosen Phase untersucht werden, steht die genauere Betrachtung hinsichtlich des daraus resultierenden Stofftransportes noch aus. In weiteren Arbeiten sollte daher ein extraktives Stoffsystem gewählt werden. Da die Verfügbarkeit von ionischen Flüssigkeiten oftmals begrenzt ist und deren Stoffeigenschaften aufgrund der Kombinationsmöglichkeiten von Anion und Kation zahlreich sind, wäre die Möglichkeit einer numerischen Simulation der Pfropfenströmung und besonders der inneren Zirkulationsströmung in den ionischen Pfropfen vorteilhaft. So könnte zur Planung und Optimierung der Prozessbedingungen hinsichtlich Viskosität, Phasenverhältnis und Strömungsgeometrie der Bedarf an aufwendigen Experimenten verringert werden.

Im Weiteren wird in dieser Arbeit das Prinzip der indirekten Gegenstromführung in zwei Kapillarmikrokontaktorstufen auf die Nitrierung von Benzol angewendet. Neben der experimentellen Durchführung einer Gegenstromverschaltung werden zum Vergleich auch Stromführungen im Gleich- und Kreuzstrom realisiert. Hierbei wird auf den typischerweise verwendeten 10 %igen Überschuss an Benzol verzichtet und ein vollständiger Umsatz des Benzols angestrebt. Zur Versuchs- und Verfahrensplanung der zweistufigen Nitrierung wird ein einfaches numerisches Modell verwendet.

Aufgrund der im Vergleich zum Gleichstrom veränderten Konzentrationsverhältnisse während der Reaktion kann sowohl Einfluss auf den Umsatz als auch auf die Nebenproduktbildung genommen werden. So wird die Bildung der Dinitrobenzole im Kreuzstrom teils erheblich gesenkt, während 2,4-Dinitrophenol sich proportional zum Umsatz von Benzol entwickelt. Durch die Limitierung auf zwei Stufen und den Verzicht auf den Benzolüberschuss wird im Gegenstrom auch die Entstehung der Nebenprodukte beschleunigt. Diesem nachteiligen Effekt der Gegenstromführung wird durch eine Anpassung des Temperaturprofils bei gleichzeitig höherem Umsatz an Benzol entgegen gewirkt.

Das gezeigte Prinzip der Verschaltung von zwei Kapillarreaktorstufen im Kreuz- und Gegenstrom erlaubt eine an die Reaktion angepasste Temperatur- und Konzentrationsführung und erweitert somit die Intensivierungsmöglichkeiten in mikrostrukturierten Reaktoren. Jedoch konnten diese Vorteile nur teilweise auf das gewählte Reaktionssystem übertragen werden. Das Konzept sollte daher vorteilhafterweise auf mehrstufige Prozesse oder Stoffsysteme angewendet werden, deren Ausbeuten unmittelbar von einem erhöhten Stofftransport profitieren. Für die Nitrierung könnten sich günstigere Bedingungen durch die Kombination eines Gleich- mit einem Gegenstrom in einer dreistufigen Verschaltung ergeben. Verschaltungen von mehr als zwei oder drei Kapillarmikrokontaktorstufen sind mutmaßlich jedoch unpraktikabel. Zum stabilen Betrieb mehrerer verschalteter Stufen sind eine komplexe Regelung der Stoffströme oder der apparateintensive Einsatz separater Pumpen für jede Stufe nötig, da aufgrund der unterschiedlichen Volumenströme und Druckverluste keine einfache Durchleitung der Flüssigkeiten möglich ist.

Um das Konzept der Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen zu demonstrieren, werden in dieser Arbeit sowohl das Verhalten von suspendierten Partikeln in flüssig-flüssig-fest Pfropfenströmungen charakterisiert als auch die katalytische Transferhydrierung von m-Nitrotoluol als Modellreaktion untersucht.

Zur Untersuchung der Hydrodynamik von suspendierten Partikeln werden verschiedene feststoffbeladene Stoffsysteme aus Wasser und Toluol in Kapillaren mit Innendurchmessern von 1,6 mm untersucht. Die Partikel mit unterschiedlichen Dichten und Benetzungseigenschaften bestehen aus für heterogene Katalysatoren typische Trägermaterialien, nämlich Aktivkohle, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid mit Partikelgrößen zwischen 20 – 100 µm.

In der experimentellen Umsetzung werden zwei Fördersysteme für einen gleichmäßigen Strom der Suspension in den Kapillarkontaktor vorgestellt. Es werden stabile Pfropfenströmungen mit konstanter Feststoffbeladung über einen breiten Betriebsbereich erzielt. In dem einfachen Aufbau werden Feststoffkonzentration von bis zu 100 g/l für Aktivkohlepartikel in Toluol bzw. 600 g/l für Aluminiumoxidpartikel in Wasser bei Förderströmen von ca. 45 ml/min erreicht. Daher kann zur Integration von Feststoffen in Mikroreaktoren auf komplizierte Techniken zur Befüllung oder Beschichtung von Mikrokanälen verzichtet werden. Zur besseren Analyse des Partikelverhaltens wird der Untersuchungsbereich auf Konzentrationen von ≤ 10 g/l festgelegt.

Partikel aus Aluminium- und Siliziumoxid folgen weitestgehend den Stromlinien der inneren Zirkulation. Aktivkohlepartikel hingegen lagern sich an der flüssig-flüssig Phasengrenzfläche an und bilden eine Art Feststoffkappe um den dispersen Pfropfen. Die Entstehung dieser Feststoffkappe wird zum einen durch die Erzeugung der Pfropfenströmung im Mischer erklärt. Zum anderen hat die verwendete Aktivkohle nur einen geringen hydrophoben Charakter, sodass die Anziehungskraft der Partikel zu beiden Flüssigkeiten größer ist, als die der zwei Flüssigphasen zueinander. Somit lagert sich der Feststoff zwischen den beiden Phasen an und wird durch die innere Zirkulationsströmung nicht resuspendiert.

Die Suspension konnte in einem Phasenscheider kontinuierlich von der zweiten Flüssigphase abgetrennt werden, wodurch eine Rezyklierung des Katalysators bzw. der Katalysatorsuspension möglich ist. Durch die Trennung der flüssig-flüssig Strömung ergeben sich für die nachgelagerte Handhabung der reinen Suspensionslösung jedoch erneut die Probleme hinsichtlich Ablagerung und Verstopfung.

Das vorgefundene Verhalten der ausgewählten Partikeln in flüssig-flüssig Pfropfenströmungen ist komplex. In weiteren Arbeiten sollten daher die auf die Partikel wirkenden Kräfte genauer analysiert werden, um das Verhalten präziser erklären zu können. Hieraus könnten Designkriterien für flüssig-flüssig-fest Strömungen und insbesondere für die zu wählenden Partikeleigenschaften abgeleitet werden. Ferner wären genauere numerische Simulationen der Strömung möglich.

Neben der erfolgreichen Integration von suspendierten Feststoffen in Kapillarkontaktoren mit Hilfe der flüssig-flüssig Pfropfenströmung wird das Prinzip der Suspensionskatalyse in einer

Modellreaktion angewendet. Hierzu wird die katalytische Transferhydrierung von m-Nitrotoluol mit Kaliumformiat gewählt. Das Reaktionssystem ist so gestaltet, dass alle Phasen an der Reaktion teilnehmen und die katalytische Aktivität der Feststoffkappe aus aktivkohlegeträgertem Palladium untersucht werden kann.

Um den Einfluss auf den Stofftransport und Reaktionsumsatz zu untersuchen, werden die Strömungsgeschwindigkeit und die Beschaffenheit des Kapillarreaktors hinsichtlich Durchmesser und Material variiert. Der Umsatz der Reaktion ist stark vom Stofftransport der wässrigen Edukte an die Katalysatoroberfläche und weniger von der Dispersität der Feststoffkappe abhängig. Entsprechend werden höhere Umsätze für höhere Strömungsgeschwindigkeit erhalten. Hierbei wird eine Intensivierung der inneren Zirkulationsströmung erzielt, welche den Stofftransport verbessert. Ferner ist der Umsatz in hydrophilen Glaskapillaren höher, da die wässrigen Pfropfen als wandbenetzende Phase ausgeprägtere innere Zirkulationsbewegungen aufweisen. Zudem ist der Stofftransport nicht gleichermaßen über die gesamte Phasengrenzfläche der Pfropfenströmung verteilt, sondern findet im entscheidenden Maße am hinteren Ende des wässrigen Pfropfens statt.

Für die Modellreaktion werden in der Pfropfenströmung aufgrund der noch geringen Katalysatorkonzentrationen und moderaten Reaktionsbedingungen lediglich die Umsätze eines intensiv durchmischten Rührkesselreaktors erzielt. Entsprechend sollten in weiteren Untersuchungen hochaktive Katalysatoren verwendet werden. Zudem können aufgrund der besseren Prozess- und Parameterkontrolle in Pfropfenströmungen auch extreme Reaktionsbedingungen sicher gehandhabt werden. Das gezeigte Prinzip sollte sich zudem problemlos auf andere heterogen katalysierte flüssig-flüssig Reaktionen, wie z.B. Oxidationen mit Wasserstoffperoxid, oder gas-flüssig Systeme übertragen lassen.

Ein weiterer Vorteil des gezeigten Konzeptes ist die einfache Einbindung und der anschließende Austausch des Katalysators, sodass ein einziger Kapillarreaktor zur Testung von verschiedenen Katalysatoren oder zur Produktion von kleinen Mengen verschiedener Chemikalien genutzt werden kann.

Literaturverzeichnis

AAILs All Around Ionic Liquids; *Webseite*: www.aails.com; 26.02.2011, **2011**.

Ahmad, Y.; Hey, D. H., Acylarylnitrosamines. Part VII. Reactions of 3-aminomethoxypyridines and 3-amino-1-methylpyridones. The preparation of 2-methoxy-3-phenyl-, 4-methoxy-3-phenyl-, and 2-methoxy-5-phenylpyridine. *Journal of the Chemical Society* **1954**, (Resumed), p. 4516-4523.

Ahosseini, A.; Ortega, E.; Sensenich, B.; Scurto, A. M., Viscosity of n-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids saturated with compressed CO₂. *Fluid Phase Equilibria* **2009**, 286, (1), p. 72-78.

Alexanderson, V.; Trecek, J. B.; Vanderwaart, C. M., Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene. *U.S. Patent 4,091,042*, American Cyanamid Company, **1978**.

Antes, J.; Boskovic, D.; Krause, H.; Loebbecke, S.; Lutz, N.; Tuercke, T.; Schweikert, W., Analysis and improvement of strong exothermic nitrations in microreactors. *Chemical Engineering Research & Design* **2003**, 81, (A7), p. 760-765.

Antes, J.; Tuercke, T.; Marioth, E.; Lechner, F.; Scholz, M.; Schnürer, F.; Krause, H. H.; Löbbecke, S. Investigation, analysis and optimization of exothermic nitrations in microreactor processes, at *IMRET 5: 5th International Conference on Microreaction Technology*, in Berlin, **2001**; Springer, p. 446.

Aota, A.; Hibara, A.; Kitamori, T., Pressure balance at the liquid-liquid interface of micro countercurrent flows in microchips. *Analytical Chemistry* **2007a**, 79, (10), p. 3919-3924.

Aota, A.; Nonaka, M.; Hibara, A.; Kitamori, T., Countercurrent laminar microflow for highly efficient solvent extraction. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007b**, 46, (6), p. 878-880.

ASTM International, Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test. *ASTM Standard D5154*, **2005a**.

ASTM International, Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test. *ASTM Standard D3907*, **2005b**.

Ayyangar, N. R.; Kalkote, U. R.; Lugade, A. G.; Nikrad, P. V.; Sharma, V. K., Partial Reduction of Dinitroarenes to Nitroanilines with Hydrazine Hydrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1983**, 56, (10), p. 3159-3164.

Ayyangar, N. R.; Lugade, A. G.; Nikrad, P. V.; Sharma, V. K., Catalytic Reduction of Nitroarenes with Hydrazine Hydrate in Suitable Solvents. *Synthesis* **1981**, (8), p. 640-643.

Bar, R.; Sasson, Y., Catalytic reductions with formate ion under phase transfer conditions. *Tetrahedron Letters* **1981**, 22, (18), p. 1709-1710.

- Becker, C. Katalytische Wandreaktorkonzepte für MSA-Synthese und Methanol-Dampfreformierung. *Dissertation*, Universität Stuttgart, Fakultät Verfahrenstechnik, **2002**.
- Behr, A., Der elegante Weg der Katalysatorabtrennung Flüssig-Flüssig-Mehrphasensysteme. In *Angewandte homogene Katalyse*, Behr, A., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2008**; Chapter 18.
- 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), p. 11-17.
- Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, (5), p. 1168-1178.
- Braude, E. A.; Linstead, R. P.; Wooldridge, K. R. H., Hydrogen transfer. Part VII. Metal-catalysed transfer-hydrogenation of nitro-compounds. *Journal of the Chemical Society* **1954**, (Resumed), p. 3586-3595.
- Brieger, G.; Nestrück, T. J., Catalytic Transfer Hydrogenation. *Chemical Reviews* **1974**, 74, (5), p. 567-580.
- Brown, J. M.; Brunner, H.; Leitner, W.; Rose, M., Enantioselective catalytic transfer hydrogenation of α,β -unsaturated carboxylic acids with formates catalyzed by novel ruthenium phosphine complexes. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, (5), p. 331-334.
- Burns, J. R.; Ramshaw, C., Development of a microreactor for chemical production. *Chemical Engineering Research & Design* **1999**, 77, (A3), p. 206-211.
- 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), p. 10-15.
- Burns, J. R.; Ramshaw, C., A microreactor for the nitration of benzene and toluene. *Chemical Engineering Communications* **2002**, 189, (12), p. 1611-1628.
- Cai, Z.-X.; Fang, Q.; Chen, H.-W.; Fang, Z.-L., A microfluidic chip based liquid-liquid extraction system with microporous membrane. *Analytica Chimica Acta* **2006**, 556, (1), p. 151-156.
- Cervený, L., Catalytic hydrogenation. In *Studies in surface science and catalysis*, Elsevier: New York, **1986**; Vol. 27, Chapter xxv.
- Chen, C. Y.; Wu, C. W.; Duh, Y. S.; Yu, S. W., An Experimental Study of Worst Case Scenarios of Nitric Acid Decomposition in a Toluene Nitration Process. *Process Safety and Environmental Protection* **1998**, 76, (3), p. 211-216.
- Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Horvath, I. T.; Leitner, W.; Mecking, S.; Olivier-Bourbigou, H.; Vogt, D., *Multiphase Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.
- Corning Inc. Corning Micro-Reaction Technology; *persönliche Auskunft*: IMRET 11 - Kyoto; **2010**.
- Cortese, N. A.; Heck, R. F., Palladium catalyzed reductions of halo- and nitroaromatic compounds with triethylammonium formate. *The Journal of Organic Chemistry* **1977**, 42, (22), p. 3491-3494.

- Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F., Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, 37, (6), p. 559-568.
- Cubaud, T.; Mason, T. G., Capillary threads and viscous droplets in square microchannels. *Physics of Fluids* **2008**, 20, (5), p. 302-11.
- 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), p. 4035-4044.
- Dittmar, I.; Ehrhard, P., Numerische Untersuchung einer Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in einem Mikrokapillarreaktor. *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, 85, (10), p. 1612-1618.
- Dobrovolná, Z.; Červený, L., Ammonium formate decomposition using palladium catalyst. *Research on Chemical Intermediates* **2000**, 26, (5), p. 489-497.
- Doku, G. N.; Haswell, S. J.; McCreedy, T.; Greenway, G. M., Electric field-induced mobilisation of multiphase solution systems based on the nitration of benzene in a micro reactor. *Analyst* **2001**, 126, (1), p. 14-20.
- Dore, V.; Tsaoulidis, D.; Angeli, P., Mixing patterns in water plugs during water/ionic liquid segmented flow in microchannels. *Chemical Engineering Science* **2012**, 80, p. 334-341.
- Dreyfus, R.; Tabeling, P.; Willaime, H., Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels. *Physical Review Letters* **2003**, 90, (14), p. -.
- Dummann, G. Intensivierung des Wärme- und Stofftransports bei der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor. *Dissertation*, Universität Dortmund, Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen, **2007**.
- Dummann, G.; Quittmann, U.; Gröschel, L.; Agar, D. W.; Wörz, 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, (1-4), p. 433-439.
- Ehrfeld, W.; Ehrfeld, W.; Gärtner, C.; Golbig, K.; Hessel, V.; Konrad, R.; Löwe, H.; Richter, T.; Schulz, C., Fabrication of Components and Systems for Chemical and Biological Microreactors. In *Microreaction Technology*, Springer: Berlin Heidelberg, **1998**; p. 72-90.
- Ellis, F., *Paracetamol - a curriculum resource*. Royal Society of Chemistry London, **2002**.
- Entwistle, I. D., The use of 2-nitrophenylpropionic acid as a protecting group for amino and hydroxyl functions to be recovered by hydrogen transfer reduction. *Tetrahedron Letters* **1979**, 20, (6), p. 555-558.
- Entwistle, I. D.; Gilkerson, T.; Johnstone, R. A. W.; Telford, R. P., Rapid catalytic transfer reduction of aromatic nitro compounds to hydroxylamines. *Tetrahedron* **1978**, 34, (2), p. 213-215.
- Entwistle, I. D.; Jackson, A. E.; Johnstone, R. A. W.; Telford, R. P., Reduction of nitro-compounds. *Journal of the Chemical Society* **1977**, Perkin Transactions 1, (4), p. 443-444.

- Entwistle, I. D.; Johnstone, R. A. W.; Povall, T. J., Selective rapid transfer-hydrogenation of aromatic nitro-compounds. *Journal of the Chemical Society* **1975**, Perkin Transactions 1, (13), p. 1300-1301.
- Fries, D. M.; Voitl, T.; von Rohr, P. R., Liquid extraction of vanillin in rectangular microreactors. *Chemical Engineering & Technology* **2008**, 31, (8), p. 1182-1187.
- Fröba, A. P.; Kremer, H.; Leipertz, A., Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, (39), p. 12420-12430.
- Furst, A.; Berlo, R. C.; Hooton, S., Hydrazine as a Reducing Agent for Organic Compounds (Catalytic Hydrazine Reductions). *Chemical Reviews* **1965**, 65, (1), p. 51-68.
- Ghaini, A. Untersuchung der flüssig-flüssig Pfropfenströmung im Kapillar-Mikroreaktor zur intensivierung stofftransportlimitierter Reaktionen. *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2011**.
- 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), p. 358-366.
- Gowda, D. C.; Mahesh, B., Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds by Employing Ammonium Formate and 5% Platinum on Carbon. *Synthetic Communications* **2000**, 30, (20), p. 3639-3644.
- Greenway, G. M.; Haswell, S. J.; Morgan, D. O.; Skelton, V.; Styring, P., The use of a novel microreactor for high throughput continuous flow organic synthesis. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2000**, 63, (3), p. 153-158.
- Guenkel, A. A.; Rae, J. M.; Hauptmann, E. G., Nitration process. *U.S. Patent 5,313,009*, NRM International Technologies C.V, **1994**.
- Günther, A.; Jensen, K. F., Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis. *Lab on a Chip* **2006**, 6, (12), p. 1487-1503.
- Günther, A.; Kreutzer, M. T., Multiphase Flow. In *Micro Process Engineering*, Wiley-VCH: Weinheim, **2009**; p. 1-40.
- Günther, P. M.; Groß, G. A.; Wagner, J.; Jahn, F.; Köhler, J. M., Introduction of surface-modified Au-nanoparticles into the microflow-through polymerization of styrene. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135, (Supplement 1), p. 126-130.
- Güttel, R.; Turek, T., Assessment of micro-structured fixed-bed reactors for highly exothermic gas-phase reactions. *Chemical Engineering Science* **2010**, 65, (5), p. 1644-1654.
- Hanson, C.; Ismail, H. A. M., Diffusion of Benzene and Toluene into Aqueous Nitric Acid Sulfuric Acid Mixtures. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* **1976**, 26, (3), p. 111.
- Hanson, C.; Kaghazchi, T.; Pratt M. W, T., Side Reactions During Aromatic Nitration. In *ACS Symposium Series: Industrial and Laboratory Nitrations*, American Chemical Society: **1976**; Vol. 22, p. 132-155.

- Harris, K. R.; Kanakubo, M.; Woolf, L. A., Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, 52, (3), p. 1080-1085.
- Hasse, B.; Lehmann, J.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.; Fröba, A. P., Viscosity, Interfacial Tension, Density, and Refractive Index of Ionic Liquids [EMIM][MeSO₃], [EMIM][MeOHPO₂], [EMIM][OcSO₄], and [BBIM][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, 54, (9), p. 2576-2583.
- Himmler, S.; Hormann, S.; van Hal, R.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P., Transesterification of methylsulfate and ethylsulfate ionic liquids-an environmentally benign way to synthesize long-chain and functionalized alkylsulfate ionic liquids. *Green Chemistry* **2006**, 8, (10), p. 887-894.
- Himmler, S. K. Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur technischen Herstellung ionischer Flüssigkeiten. *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, Technische Fakultät, **2010**.
- Hirashima, T.; Manabe, O., Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine in the Presence of Iron(III) Chloride and Active Carbon. *Chemistry Letters* **1975**, 4, (3), p. 259-260.
- Ho, T.-L.; Olah, G. A., Synthetic Methods and Reactions; 331. Palladium-Catalyzed Reductive Cleavage of Azoarenes and Hydrazoarenes to Aminoarenes via Hydrogen Transfer from Cyclohexene. *Synthesis* **1977**, 1977, (3), p. 169-170.
- Holbach, A.; Kockmann, N., Counter-current arrangement of microfluidic liquid-liquid droplet flow contactors. *Green Processing and Synthesis* **2013**, 2, (2), p. 157-167.
- Holbrey, J. D.; Rogers, R. D.; Mantz, R. A.; Trulove, P. C.; Cocalia, V. A.; Visser, A. E.; Anderson, J. L.; Anthony, J. L.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J.; Welton, T.; Mantz, R. A., Physicochemical Properties. In *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2007**; p. 57-174.
- Horny, C.; Kiwi-Minsker, L.; Renken, A., Micro-structured string-reactor for autothermal production of hydrogen. *Chemical Engineering Journal* **2004**, 101, (1-3), p. 3-9.
- Huang, J.; Weinstein, J.; Besser, R. S., Particle loading in a catalyst-trap microreactor: Experiment vs. simulation. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 155, (1-2), p. 388-395.
- IoLiTec IoLiTec - Ionic Liquids Technologies GmbH; *Webseite*: www.iolitec.de; 03.03.2011, **2011**.
- Janßen-Wetz, S. Untersuchung verschiedener Stromführungen in μ Mixer-Settlern am Beispiel der Nitrierung von Benzol. *Diplomarbeit*, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2009**.
- Joanicot, M.; Ajdari, A., Applied physics - Droplet control for microfluidics. *Science* **2005**, 309, (5736), p. 887-888.
- Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D., Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic-Compounds. *Chemical Reviews* **1985**, 85, (2), p. 129-170.

- Jongen, N.; Donnet, M.; Bowen, P.; Lemaitre, J.; Hofmann, H.; Schenk, R.; Hofmann, C.; Aoun-Habbache, M.; Guillemet-Fritsch, S.; Sarrias, J.; Rousset, A.; Viviani, M.; Buscaglia, M. T.; Buscaglia, V.; Nanni, P.; Testino, A.; Herguijuela, J. R., Development of a continuous segmented flow tubular reactor and the "scale-out" concept - In search of perfect powders. *Chemical Engineering & Technology* **2003**, 26, (3), p. 303-305.
- Kashid, M.; 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), p. 1-13.
- Kashid, M. N.; Agar, D. W.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L., Heterogeneous Multiphase Reactions. In *Micro Process Engineering*, Wiley-VCH: Weinheim, **2009**; p. 395-440.
- 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), p. 5003-5010.
- 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), p. 8420-8430.
- Kashid, M. N.; Kiwi-Minsker, L., Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, (14), p. 6465-6485.
- Kashid, M. N.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L., Microstructured reactors and supports for ionic liquids. *Chemical Engineering Science* **2011**, 66, (7), p. 1480-1489.
- Kenig, E. Y.; Su, Y.; Lautenschleger, A.; Chasanis, P.; Grünewald, M., Micro-separation of fluid systems: A state-of-the-art review. *Separation and Purification Technology* **2013**, 120, p. 245-264.
- Khan, S. A.; Günther, A.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F., Microfluidic Synthesis of Colloidal Silica. *Langmuir* **2004**, 20, (20), p. 8604-8611.
- Kim, H.; Saitmacher, K.; Unverdorben, L.; Wille, C., Pigments with improved properties - Microreaction technology as a new approach for synthesis of pigments. *Macromolecular Symposia* **2002**, 187, p. 631-640.
- Kindler, K.; Lührs, K., Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen, XXIII. Hydrierungen von Nitrilen unter Verwendung von Terpenen als Wasserstoffdonatoren. *Chemische Berichte* **1966**, 99, (1), p. 227-232.
- Kindler, K.; Lührs, K., Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen, XXIV. Vergleichende Hydrierungen von R-CN zu R-CH₃ mit gebundenem bzw. elementarem Wasserstoff. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1967**, 707, (1), p. 26-34.
- King, C.; Walsh, E.; Grimes, R., PIV measurements of flow within plugs in a microchannel. *Microfluidics and Nanofluidics* **2007**, 3, (4), p. 463-472.
- King, R. B.; Bhattacharyya, N. K.; Wiemers, K. D., Noble Metal Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid in Nitrite-Containing Simulated Nuclear Waste Media. *Environmental Science & Technology* **1996**, 30, (4), p. 1292-1299.

- Kirschneck, D.; Marr, R., Creation concept in microprocess technology. *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, (1-2), p. 29-38.
- Kleiderer, E. C.; Kornfeld, E. C., Raney Nickel as an Organic Oxidation-Reduction Catalyst. *The Journal of Organic Chemistry* **1948**, 13, (3), p. 455-458.
- Klemm, E.; Döring, H.; Geisselmann, A.; Schirrmeister, S., Microstructured reactors in heterogeneous catalysis. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30, (12), p. 1615-1621.
- Kolehmainen, E.; Turunen, I., Micro-scale liquid-liquid separation in a plate-type coalescer. *Chemical Engineering and Processing* **2007**, 46, (9), p. 834-839.
- Kralj, J. G.; Sahoo, H. R.; Jensen, K. F., Integrated continuous microfluidic liquid-liquid extraction. *Lab on a Chip* **2007**, 7, (2), p. 256-263.
- La Rotta, N. Untersuchung verschiedener Stromführungen in μ Mixer-Settlern am Beispiel der Nitrierung von Benzol. *Internship Report*, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2009**.
- Li, S. W.; Xu, J. H.; Wang, Y. J.; Luo, G. S., Liquid-Liquid Two-Phase Flow in Pore Array Microstructured Devices for Scaling-Up of Nanoparticle Preparation. *Aiche Journal* **2009**, 55, (12), p. 3041-3051.
- Linstead, R. P.; Michaelis, K. O. A.; Thomas, S. L. S., 210. Dehydrogenation. Part IV. Catalytic disproportionation and dehydrogenation of some terpenes and terpene ketones. *Journal of the Chemical Society* **1940**, (Resumed), p. 1139-1147.
- Löbbecke, S.; Antes, J.; Tuercke, T.; Marioth, E.; Schmid, K.; Krause, H. The potential of microreactors for the synthesis of energetic materials, at *31st International Annual Conference ICT: Energetic Materials - Analysis, Diagnostics and Testing*, in Karlsruhe, **2000**.
- 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), p. 2555-2562.
- Löwe, H.; Axinte, R. D.; Breuch, D.; Hofmann, C., Heat pipe controlled syntheses of ionic liquids in microstructured reactors. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 155, (1-2), p. 548-550.
- Mae, K., Advanced chemical processing using microspace. *Chemical Engineering Science* **2007**, 62, (18-20), p. 4842-4851.
- 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 - IMRET9 Special Issue* **2008**, 135, (Supplement 1), p. 166-172.
- Maruyama, T.; Kaji, T.; Ohkawa, T.; Sotowa, K.; Matsushita, H.; Kubota, F.; Kamiya, N.; Kusakabe, K.; Goto, M., Intermittent partition walls promote solvent extraction of metal ions in a microfluidic device. *Analyst* **2004a**, 129, (11), p. 1008-1013.
- Maruyama, T.; Matsushita, H.; Uchida, J.; Kubota, F.; Kamiya, N.; Goto, M., Liquid membrane operations in a microfluidic device for selective separation of metal ions. *Analytical Chemistry* **2004b**, 76, (15), p. 4495-4500.
- Meille, V., Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis a-General* **2006**, 315, p. 1-17.

- Mendorf, M.; Nachtrodt, H.; Mescher, A.; Ghaini, A.; Agar, D. W., Design and Control Techniques for the Numbering-up of Capillary Microreactors with Uniform Multiphase Flow Distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, (21), p. 10908-10916.
- Mersmann, A., Zum Flutpunkt in Flüssig/Flüssig-Gegenstromkolonnen. *Chemie Ingenieur Technik* **1980**, 52, (12), p. 933-942.
- Micro Chem Tec μ VT Strategisches Forschungsvorhaben Modulare Mikroverfahrenstechnik; *Abschlusspräsentation*: ProcessNet Fachsektion Reaktionstechnik; **2005**.
- Monti, D.; Gramatica, P.; Speranza, G.; Manito, P., Reaction of nitroolefins with raney nickel and sodium hypophosphite. A mild method for converting nitroolefins into ketones (or aldehydes). *Tetrahedron Letters* **1983**, 24, (4), p. 417-418.
- Nelson, R. D., Dispersing powders in liquids. In *Handbook of Powder Technology*, Williams, J. C.; Allen, T., Eds. Elsevier: Amsterdam; New York, **1988**; Vol. 7, Chapter xvii p. 245.
- NIST Data Ionic Liquids Database; *NIST Standard Reference Database #147*: <http://ilthermo.boulder.nist.gov>; **2011**.
- Okubo, Y.; Maki, T.; Aoki, N.; Khoo, T. H.; Ohmukai, Y.; Mae, K., Liquid-liquid extraction for efficient synthesis and separation by utilizing micro spaces. *Chemical Engineering Science* **2008**, 63, (16), p. 4070-4077.
- Okubo, Y.; Maki, T.; Toma, M.; Mae, K., Gerät und Verfahren zur Klassierung von Emulsionen und Verfahren zum Dismulgieren von Emulsionen. *WO 2004 067 182*, Sumitomo Chemical Co. Ltd, **2004a**.
- Okubo, Y.; Toma, M.; Ueda, H.; Maki, T.; Mae, K., Microchannel devices for the coalescence of dispersed droplets produced for use in rapid extraction processes. *Chemical Engineering Journal* **2004b**, 101, (1-3), p. 39-48.
- Olbricht, W. L.; Kung, D. M., The Deformation and Breakup of Liquid-Drops in Low Reynolds-Number Flow through a Capillary. *Physics of Fluids a-Fluid Dynamics* **1992**, 4, (7), p. 1347-1354.
- Olivon, K.; Sarrazin, F., Heterogeneous reaction with solid catalyst in droplet-flow millifluidic device. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 227, (Special Issue: IMRET 12), p. 97-102.
- Pohar, A.; Plazl, I.; Znidarsic-Plazl, P., Lipase-catalyzed synthesis of isoamyl acetate in an ionic liquid/n-heptane two-phase system at the microreactor scale. *Lab on a Chip* **2009**, 9, (23), p. 3385-3390.
- Rahman, M. T.; Fukuyama, T.; Kamata, N.; Sato, M.; Ryu, I., Low pressure Pd-catalyzed carbonylation in an ionic liquid using a multiphase microflow system. *Chemical Communications* **2006**, 0, (21), p. 2236-2238.
- Raimondi, N. D.; 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), p. 5522-5530.
- Ram, S.; Ehrenkauf, R. E., A general procedure for mild and rapid reduction of aliphatic and aromatic nitro compounds using ammonium formate as a catalytic hydrogen transfer agent. *Tetrahedron Letters* **1984**, 25, (32), p. 3415-3418.

- Reimer, V. Untersuchungen zur flüssig-flüssig Pfropfenströmung mit ionischen Flüssigkeiten im Kapillarmikroreaktor. *Diplomarbeit*, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2011**.
- Roberge, D. M.; Ducry, L.; Bieler, N.; Cretton, P.; Zimmermann, B., Microreactor Technology: A Revolution for the Fine Chemical and Pharmaceutical Industries? *Chemical Engineering & Technology* **2005**, 28, (3), p. 318-323.
- Robins, I.; Shaw, J.; Miller, B.; Turner, C.; Harper, M. Solute transfer by liquid/liquid exchange without mixing in micro-contactors devices., at *IMRET 1: 1st International Conference on Microreaction Technology*, in Berlin, **1997**; Ehrfeld, W., Ed. Springer, p. 35-46.
- Rodermund, K. Untersuchungen der Nitrierung von Benzol im Gleich-, Kreuz- und Gegenstrom in Kapillarreaktoren. *Diplomarbeit*, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2008**.
- Rüfer, A.; Räuchle, K.; Krahl, F.; Reschetilowski, W., Kontinuierliche Darstellung von Bariumsulfat-Nanopartikeln im MicroJet-Reaktor. *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, 81, (12), p. 1949-1954.
- Sahoo, H. R.; Kralj, J. G.; Jensen, K. F., Multistep continuous-flow microchemical synthesis involving multiple reactions and separations. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, (30), p. 5704-5708.
- Sainsbury, M., Aromatenchemie. In *Basistext Chemie*, Wiley-VCH: Weinheim, **1995**; Vol. 2.
- Sarrazin, F.; Bonometti, T.; Prat, L.; Gourdon, C.; Magnaudet, J., Hydrodynamic structures of droplets engineered in rectangular micro-channels. *Microfluidics and Nanofluidics* **2008**, 5, (1), p. 131-137.
- Scheiff, F. Fluidodynamik, Stofftransport und chemische Reaktion der Suspensionskatalyse bei der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in Mikrokanälen. *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2015**.
- 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*, Köhler, J. M.; Cahill, B. P., Eds. Springer Berlin Heidelberg: **2013**; p. 103-148.
- 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), p. 975-984.
- Scheiff, F.; Mendorf, M.; Agar, D. W.; Reis, N.; Mackley, M., The separation of immiscible liquid slugs within plastic microchannels using a metallic hydrophilic sidestream. *Lab on a Chip* **2011**, 11, (6), p. 1022-1029.
- Schmidt, S. Untersuchung der heterogen katalysierten Transferhydrierung im flüssig-flüssig-fest Kapillarreaktor. *Studienarbeit*, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2010**.
- Schwarz, T.; Schirrmeister, S.; Döring, H.; Klemm, E., Herstellung von Wandkatalysatoren für Mikrostrukturreaktoren mittels der Niederdruckspritztechnologie. *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, (6), p. 921-928.

- Seddon, K. R., Ionic Liquids for Clean Technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, 68, (4), p. 351-356.
- Shimizu, S.; Sasaki, Y.; Hirai, C., Inverse Phase-Transfer Catalysis by Cyclodextrins. Palladium-Catalyzed Reduction of Bromoanisoles with Sodium Formate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, 63, (1), p. 176-178.
- Song, H.; Chen, D. L.; Ismagilov, R. F., Reactions in droplets in microfluidic channels. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45, (44), p. 7336-7356.
- Stegemann, H.; Rohde, A.; Reiche, A.; Schnittke, A.; Füllbier, H., Room temperature molten polyiodides. *Electrochimica Acta* **1992**, 37, (3), p. 379-383.
- Sudhoff, D. Untersuchung von flüssig-flüssig-Reaktionen mit suspendiertem Katalysator im Kapillarmillireaktor am Beispiel der heterogen katalysierten Transferhydrierung. *Studienarbeit*, Technische Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2009**.
- Syrris Ltd. Flow Aqueous Work-up Using FLLEX; *Africa Application Note Number 11*: <http://syrris.com/flow-products/africa-modules/flex-flow-liquid-liquid-extractor>; **2007**.
- Taylor, G. I., Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube. *Journal of Fluid Mechanics* **1961**, 10, (02), p. 161-165.
- TeGrotenhuis, W. E.; Cameron, R. J.; Butcher, M. G.; Martin, P. M.; Wegeng, R. S., Microchannel devices for efficient contacting of liquids in solvent extraction. *Separation Science and Technology* **1999**, 34, (6-7), p. 951-974.
- Terpko, M. O.; Heck, R. F., Palladium-catalyzed triethylammonium formate reductions. 3. Selective reduction of dinitroaromatic compounds. *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, 45, (24), p. 4992-4993.
- Thulasidas, T. C.; Abraham, M. A.; Cerro, R. L., Flow patterns in liquid slugs during bubble-train flow inside capillaries. *Chemical Engineering Science* **1997**, 52, (17), p. 2947-2962.
- Tice, J. D.; Lyon, A. D.; Ismagilov, R. F., Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels. *Analytica Chimica Acta* **2004**, 507, (1), p. 73-77.
- Tice, J. D.; Song, H.; Lyon, A. D.; Ismagilov, R. F., Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the Reynolds and the capillary numbers. *Langmuir* **2003**, 19, (22), p. 9127-9133.
- Tilton, J. N., Multiphase Flow In *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Robert, H. P.; Green, D. W., Eds. McGraw-Hill Professional Publishing: **2007**; Chapter 6.1.9.
- Tokeshi, M.; Minagawa, T.; Uchiyama, K.; Hibara, A.; Sato, K.; Hisamoto, H.; Kitamori, T., Continuous-flow chemical processing on a microchip by combining microunit operations and a multiphase flow network. *Analytical Chemistry* **2002**, 74, (7), p. 1565-1571.
- Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M., Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (13), p. 6103-6110.
- Trachsel, F.; Günther, A.; Khan, S.; Jensen, K. F., Measurement of residence time distribution in microfluidic systems. *Chemical Engineering Science* **2005**, 60, (21), p. 5729-5737.

- Tsaoulidis, D.; Dore, V.; Angeli, P.; Plechkova, N.; Seddon, K., Flow patterns and pressure drop of ionic liquid-water two-phase flows in microchannels. *International Journal of Multiphase Flow* **2012**, 54, p. 1-10.
- Ufer, A.; Janßen-Weetz, S.; Rodermund, K.; Agar, D. W., Untersuchung verschiedener Stromführungen zur Nitrierung von Benzol im Kapillarreaktor. *Chemie Ingenieur Technik* **2010a**, 82, (3), p. 279-283.
- Ufer, A.; Sudhoff, D.; Mescher, A.; Agar, D. W., Suspension catalysis in a liquid-liquid capillary microreactor. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 167, (2-3), p. 468-474.
- Ufer, A.; Sudhoff, D.; Mescher, A.; Agar, D. W. Suspension catalysis in a liquid-liquid capillary microreactor, at *IMRET 11: 11th International Conference on Microreaction Technology*, in Kyoto, Japan, **2010b**; Kusakabe, K.; Mae, K.; Kagaku-Kōgaku-Kyōkai, Eds.
- Vogt, P. F.; Gerulis, J. J., Amines, Aromatic. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- Vol'pin, M. E.; Kukolev, V. P.; Chernyshev, V. O.; Kolomnikov, I. S., Reduction of olefins and acetylenes by means of formic acid and formates in presence of transition metals complexes. *Tetrahedron Letters* **1971**, 12, (46), p. 4435-4438.
- Wasserscheid, P.; Joni, J., Green Organic Synthesis in Ionic Liquids. In *Handbook of Green Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
- Wasserscheid, P.; Keim, W., Ionische Flüssigkeiten – neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse. *Angewandte Chemie* **2000**, 112, (21), p. 3926-3945.
- Waterkamp, D. A.; Engelbert, M.; Thöming, J., On the Effect of Enhanced Mass Transfer on Side Reactions in Capillary Microreactors during High-Temperature Synthesis of an Ionic Liquid. *Chemical Engineering & Technology* **2009**, 32, (11), p. 1717-1723.
- Wiener, H.; Blum, J.; Sasson, Y., Studies on the Mechanism of Transfer Hydrogenation of Nitroarenes by Formate Salts Catalyzed by Pd/C. *Journal of Organic Chemistry* **1991**, 56, (14), p. 4481-4486.
- Wörz, O.; Jäckel, K. P.; Richter, T.; Wolf, A., Microreactors - A new efficient tool for reactor development. *Chemical Engineering & Technology* **2001**, 24, (2), p. 138-142.
- Zaldivar, J. M.; Barcons, C.; Hernandez, H.; Molga, E.; Snee, T. J., Modelling and optimization of semibatch toluene mononitration with mixed acid from performance and safety viewpoints. *Chemical Engineering Science* **1992**, 47, (9&€“11), p. 2517-2522.
- Zaldivar, J. M.; Molga, E.; Alos, M. A.; Hernandez, H.; Westerterp, K. R., Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. *Chemical Engineering and Processing* **1995**, 34, (6), p. 543.
- Zhao, B.; Moore, J. S.; Beebe, D. J., Surface-directed liquid flow inside microchannels. *Science* **2001**, 291, (5506), p. 1023-1026.
- Zhao, Y. C.; Chen, G. W.; Yuan, Q., Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel. *Aiche Journal* **2006**, 52, (12), p. 4052-4060.
- Zhao, Y. C.; Chen, G. W.; Yuan, Q., Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels. *Aiche Journal* **2007**, 53, (12), p. 3042-3053.

Zhong, W. Entwicklung einer Auslegungsstrategie für isotherme, katalytisch Wandreaktoren im technischen Maßstab. *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, **2006**.

Lebenslauf

Andreas Jörg Ufer

Personalien

Geburtsdaten 08.03.1982, Wuppertal
Familienstand verheiratet, zwei Kinder

Schulbildung

1992 – 2001 Suitbertus-Gymnasium, Düsseldorf
Abitur

Studium

10.2001 – 02.2007 Universität Dortmund
Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
Diplom-Ingenieur Chemieingenieurwesen

08.2004 – 12.2004 Lehigh University, Bethlehem, PA – USA
Department of Chemical Engineering
Auslandssemester

Berufstätigkeit

04.2007 – 01.2011 Technische Universität Dortmund
Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
Lehrstuhl Technische Chemie B
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

02.2011 – z.Z. BASF SE, Ludwigshafen am Rhein
Process Research & Chemical Engineering
Laborteamleiter – Catalysis Research

Anhang A

Phasentrennung zu Kapitel 6

Die Versuche zur Phasentrennung werden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 27 ml/h und einem Volumenverhältnis von wässriger zu organischer Phase von $\lambda_{\text{aq:org}} = 8 : 1$ durchgeführt. Die Flüssigkeiten werden an beiden Ausgängen in Messzylindern aufgefangen und die Verunreinigungen bestimmt. Die in Abbildung 5-3 beschriebenen Y-förmigen Splitter mit Kanaldurchmessern von 1 mm und Winkeln zwischen dem Eingang und den Ausgängen von 150° (Typ S1), 120° (Typ S2.1 und S2.2) wurden untersucht. Die Trennergebnisse abhängig vom Durchmesser der verwendeten PTFE-Kapillare an den Ausgängen sind in der Tabelle A-1 dargestellt. Zur Verbesserung der Trennung werden die Ausgänge mit Feinregelventilen manuell angedrosselt.

Die unterschiedlichen Messergebnisse für die baugleichen Splitter S2.1 und S2.2 werden auf geringfügige Unterschiede bei der manuellen Fertigung zurückgeführt. Hierbei sind insbesondere der Zuschnitt und die Einführung der Stahlkapillare in den Grundkörper des Splitters zu nennen. Das verbesserte Trennergebnis bei der Anwendung von Kapillaren mit kleineren Durchmessern bzw. der Feinregelventile ergibt sich aus dem höheren Druckverlust der Apparatur. Hierdurch wird der Druckverlust über die beiden Ausgänge erhöht und die relativen Unterschiede derselben ausgeglichen. Damit nimmt der Einfluss des Laplace-Drucks zu.

Tabelle A-1: Trennergebnis - Anteil der Phase am Ausgang

Y-Splitter – Kapillardurchmesser	organische Phase		wässrige Phase	
	Stahl	PTFE	Stahl	PTFE
S1 – 1,0 mm	0,0%	100,0%	95,5%	4,5%
S1 – 0,5 mm	0,0%	100,0%	97,8%	2,2%
S2.1 – 1,0 mm	27,3%	81,8%	57,3%	42,7%
S2.2 – 1,0 mm	9,1%	90,9%	87,6%	12,4%
S2.1 – 0,5 mm	9,1%	90,9%	83,1%	16,9%
S2.2 – 0,5 mm	27,3%	72,7%	93,3%	6,7%
S1 – 1,0 mm mit Feinregelventil	0,0%	100,0%	97,7%	2,3%
S1 – 0,5 mm mit Feinregelventil	0,0%	100,0%	97,2%	2,8%

Anhang B

Kalibrierung der Gaschromatographie zu Kapitel 6

Die Analyse der Komponenten wird mit folgendem System und unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Gaschromatograph: HP - 6890 Series
- Säule: CP-SIL8CB, 80 °C → 176 °C mit 6 °C/min; → 200 °C mit 12 °C/min;
- Fluss: konstant 2 mL/min, Trägergas Helium
- Injektion: Pulsed-Split von 500:1, Spritzenvolumen 1 µL, Temperatur 300 °C
- Detektor: FID, Temperatur 300 °C, H₂ 40 ml/min, synth. Luft 450 ml/min, Make-up 30 ml/min

Die Kalibrierung der Gaschromatographie ist mit verschiedenen Verhältnissen der Edukte und Produkte in einer Benzol-Nitrobenzolmatrix durchgeführt worden. Jede Probe von max. 2 ml wird zunächst mit ca. 0,4 g Natriumsulfat zur Trocknung gemischt. 1 ml der getrockneten organischen Probe werden entnommen und mit 0,5 ml n-Decan versetzt. Über das Verhältnis der Fläche des jeweiligen Ausschlages im Chromatogramm (Integral des Detektosignals in Pikoampere [pA] über die Zeit in Sekunden [s]) und der Fläche des Internenstandards kann so die Menge der Komponenten in der Probe ermittelt werden. Abbildungen B-2 bis B-7 zeigen die Kalibrierkurve für die einzelnen Komponenten. Daraus ergeben sich die in Tabelle B-1 aufgelisteten Gewichtsanteile in Abhängigkeit vom Flächeverhältnis.

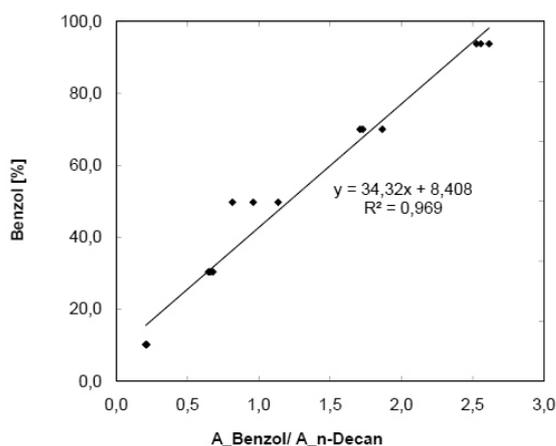


Abbildung B-1: Kalibriergerade für Benzol

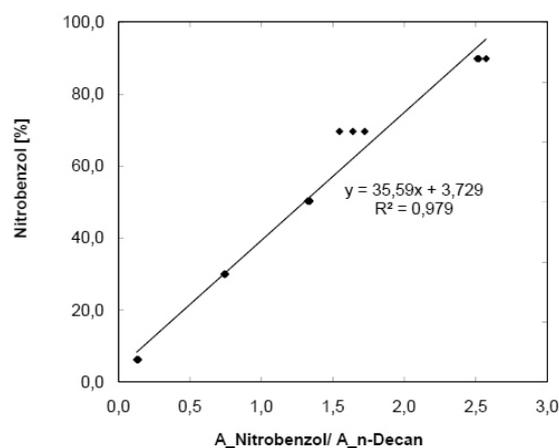


Abbildung B-2: Kalibriergerade für Nitrobenzol

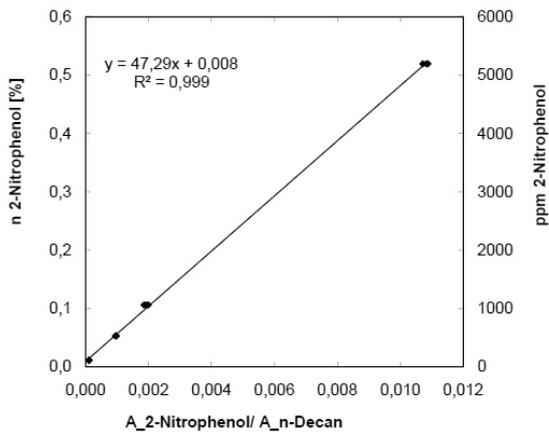


Abbildung B-3: Kalibriergerade für 2-Nitrobenzol

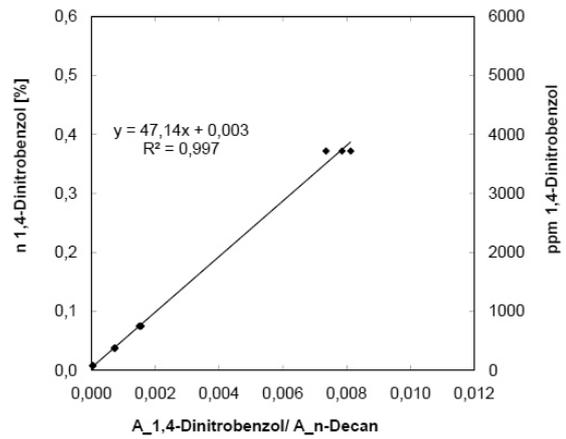


Abbildung B-4: Kalibriergerade für 1,4-Dinitrobenzol

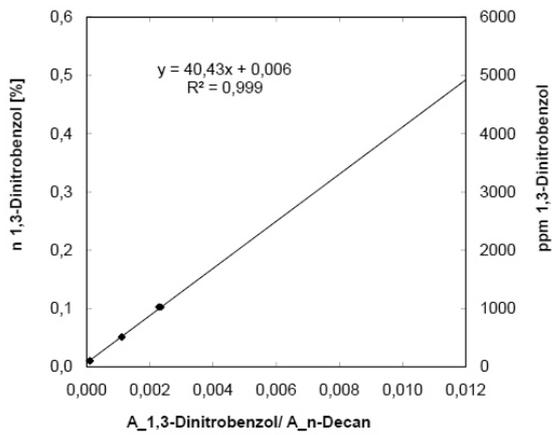


Abbildung B-5: Kalibriergerade für 1,3-Dinitrobenzol

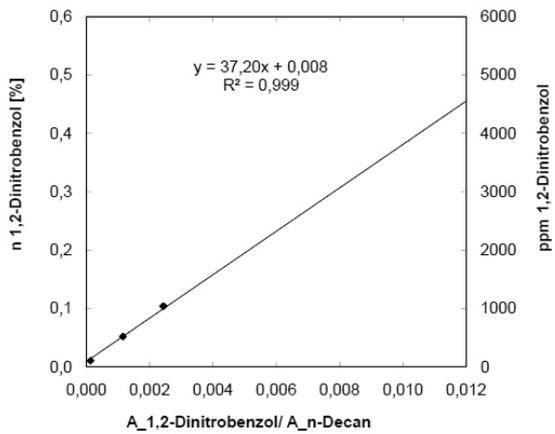


Abbildung B-6: Kalibriergerade für 1,2-Dinitrobenzol

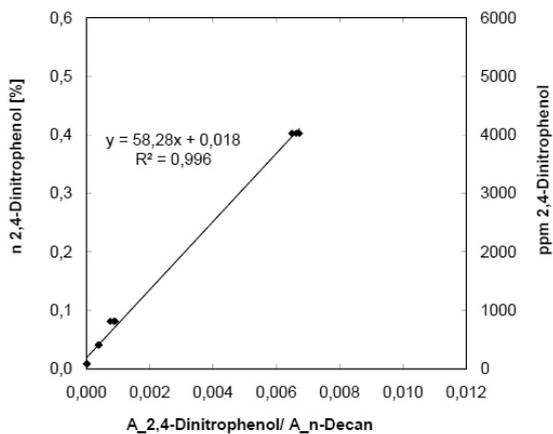


Abbildung B-7: Kalibriergerade für 2,4-Dinitrophenol

Tabelle B-1: Kalibrierwerte für m-Nitrotoluol und m-Toluidin

Komponente	Retentionszeit	Gewichtsanteil $x = f(A/A_{\text{Decan}})$
Benzol	1,75 min	$x = 34,326 \cdot A/A_{\text{Decan}} + 8,409$
n-Decan	6,80 min	
2-Nitrophenol	8,06 min	$x = 47,290 \cdot A/A_{\text{Decan}} + 0,0087$
Nitrobenzol	9,95 min	$x = 35,597 \cdot A/A_{\text{Decan}} + 3,730$
1,4-Dinitrobenzol	14,30 min	$x = 47,143 \cdot A/A_{\text{Decan}} + 0,0039$
1,3-Dinitrobenzol	14,85 min	$x = 40,436 \cdot A/A_{\text{Decan}} + 0,0069$
1,2-Dinitrobenzol	15,60 min	$x = 37,202 \cdot A/A_{\text{Decan}} + 0,0088$
2,4-Dinitrophenol	15,85 min	$x = 58,289 \cdot A/A_{\text{Decan}} + 0,0183$

Anhang C

Modellierung und Simulation der Nitrierung des Kapitel 6
in gPROMS

```

Modelle
=====
DECLARE
TYPE
Dichte =          1E3 :   -1E10 :  1E15   UNIT = "kg/m^3"
Flaeche =         1 :     -1E10 :  1E15   UNIT = "mm^2"
Laenge =         1.0 :   -1E10 :  1E15   UNIT = "mm"
Molenstrom =     1.0 :   -1E10 :  1E15   UNIT = "μmol/s"
Molmenge =       1.0 :   -1E10 :  1E15   UNIT = "μmol"
Molanteil =      0.5 :   -1E10 :  1E15   UNIT = ""
Molmasse =       10 :    -1E10 :  1E15   UNIT = "kg/kmol"
Massenanteil =   0.5 :   -1E10 :  1E15   UNIT = ""
Volumen =        1 :     -1E10 :  1E15   UNIT = "mm^3"
spez_Volumen =  1E-2 :   -1E10 :  1E15   UNIT = "m^3/kmol"
Konzentration =  1 :     -1E10 :  1E15   UNIT = „kmol/m^3“
Temperatur =     300 :   -1E10 :  1E15   UNIT = "K"
Dimlos =         1.0 :   -1E10 :  1E15   UNIT = ""
dimlos_neg =     1.0 :   -1E10 :  1E15   UNIT = ""
Reak_Geschw =   1 :     -1E10 :  1E15   UNIT = "m^3/kmol/s"
Sto- ue_ Koe- =  1 :     -1E10 :  1E15   UNIT = "mm/s"
Enthalpie =      1 :     -1E10 :  1E15   UNIT = "kJ/kmol"
END
=====
MODEL RK_org
=====
PARAMETER
AnzKomp AS Integer          #Anzahl der Komponenten
MM      AS ARRAY (AnzKomp) of REAL      #Molmassen
vs_a    AS ARRAY (AnzKomp) of REAL
                #Konstante a zur Berechnung molares Volumen
vs_b    AS ARRAY (AnzKomp) of REAL
                #Konstante a zur Berechnung molares Volumen
#-----
VARIABLE
vs      AS ARRAY (AnzKomp) of spez_Volumen
T       AS Temperatur
n_ges  AS Molmenge
n      AS ARRAY (AnzKomp) of Molmenge
x      AS ARRAY (AnzKomp) of Molanteil
vs_ges AS spez_Volumen
n_out_1 AS Molenstrom
n_in_2  AS Molenstrom      #Molenstrom durch Grenzschicht
n_in_6  AS Molenstrom      #Molenstrom durch Grenzschicht
n_in_7  AS Molenstrom      #Molenstrom durch Grenzschicht
MM_ges  AS Molmasse
V_ges   AS Volumen
rho_ges AS Dichte
c       AS ARRAY (AnzKomp) of Konzentration
#-----

```

```

EQUATION
# Model Equations

#Stoffmengenbilanz
$n(1) = -n_out_1;
$n(2) = n_in_2;
$n(6) = n_in_6;
$n(7) = n_in_7;

#Berechnung Molenbrüche
n_ges = Sigma(n);
x      = n/n_ges;

#Molmasse
MM_ges = Sigma(x*MM);

#Dichte
vs      = vs_a*T+vs_b;
vs_ges = Sigma(vs*x);
rho_ges = MM_ges/vs_ges;

#Volumen
V_ges  = n_ges*MM_ges/rho_ges;

#Konzentration
c      = x*n_ges/V_ges;

=====
MODEL RK_waess
=====
PARAMETER
AnzKomp AS Integer          #Anzahl der
Komponenten
MM      AS ARRAY (AnzKomp) of REAL

#Kinetische Parameter
R_gas  AS REAL              #allgemeine Gaskonstante
k10    AS REAL              #Stoßfaktor
k20    AS REAL              #Stoßfaktor
k30    AS REAL              #Stoßfaktor
Ea2    AS REAL              #Aktivierungsenergie
Ea3    AS REAL              #Aktivierungsenergie
vs_a   AS ARRAY (AnzKomp) of REAL
                #Konstante a zur Berechnung molares Volumen
vs_b   AS ARRAY (AnzKomp) of REAL
                #Konstante a zur Berechnung molares Volumen
#-----

```

```

VARIABLE
vs      AS ARRAY(AnzKomp) of spez_Volumen
T       AS Temperatur
n_ges  AS Molenmenge
n       AS ARRAY(AnzKomp) of Molenmenge
x       AS ARRAY(AnzKomp) of Molenanteil
w       AS ARRAY(AnzKomp) of Massenanteil
n_in_1 AS Molenstrom
n_out_2 AS Molenstrom          #Molenstrom durch Grenzschrift
n_out_6 AS Molenstrom          #Molenstrom durch Grenzschrift
n_out_7 AS Molenstrom          #Molenstrom durch Grenzschrift
MM_ges AS Molmasse
V_ges  AS Volumen
rho_ges AS Dichte
c       AS ARRAY(AnzKomp) of Konzentration
r1      AS Reak_Geschw        #Hauptreaktion
r2      AS Reak_Geschw        #Phenolbildung
r3      AS Reak_Geschw        #Dinitrobenzolbildung
vs_ges AS spez_Volumen
m_ArH  AS dimlos              #Verteilungskoeffizient
dG_ArH AS Enthalpie
f_xN   AS dimlos
Ea1    AS Enthalpie
k1     AS Reak_Geschw
k2     AS Reak_Geschw
k3     AS Reak_Geschw
#-----
EQUATION
# Model Equations

#Stoffmengenbilanz
$n(1) = -r1*V_ges -r2*V_ges +n_in_1;
$n(2) = r1*V_ges -r3*V_ges -n_out_2;
$n(3) = -r1*V_ges -2*r2*V_ges -r3*V_ges;
$n(4) = 0;
$n(5) = r1*V_ges +r2*V_ges +r3*V_ges;
$n(6) = r2*V_ges -n_out_6;
$n(7) = r3*V_ges -n_out_7;

#Kinetik
Ea1 = -202989.9*w(4)+201681.6;
k1  = k10*exp(-Ea1/R_gas/T);
r1  = k1*c(1)*c(3);
k2  = k20*exp(-Ea2/R_gas/T);
r2  = k2*c(1)*c(3);
k3  = k30*exp(-Ea3/R_gas/T);
r3  = k3*c(2)*c(3);

```

```

#Molenbrüche
n_ges = Sigma(n);
x      = n/n_ges;

#Molmasse
MM_ges = Sigma(x*MM);

#Dichte
vs      = vs_a*T+vs_b;
vs_ges = Sigma(vs*x);
rho_ges = MM_ges/vs_ges;
#Volumen
V_ges  = n_ges*MM_ges/rho_ges;

#Konzentration
c       = x*n_ges/V_ges;

#Massenbruch
w       = x*MM/MM_ges;
#Löslichkeitskoeffizient nach Zaldivar et al. Chem. Eng. Sci., 47, 1992
f_xN   = 1.6042-4.99*x(3)+2.23e-3*x(3)^2;
dG_ArH = 9626.89*f_xN-1.382e3+5.198*T;
m_ArH  = exp(-dG_ArH/R_gas/T);

#-----
MODEL zweiphasig
#-----
PARAMETER
AnzKomp AS INTEGER
A_film  AS REAL
MM      AS ARRAY(AnzKomp) of REAL
vs_a    AS ARRAY (AnzKomp) of REAL      #Konstante a zur Berechnung
molares Volumen
vs_b    AS ARRAY (AnzKomp) of REAL      #Konstante a zur Berechnung
molares Volumen

UNIT
R1      AS      RK_org
R2      AS      RK_waess
#-----
VARIABLE
T       AS Temperatur
k_film  AS Stoffue_koeff
c_gg    AS ARRAY(AnzKomp) of Konzentration
#c_gg6  AS ARRAY(AnzKomp) of Konzentration
#c_gg7  AS ARRAY(AnzKomp) of Konzentration
U_org  AS dimlos          #Umsatz über Nitrobenzol berechnet
U_waess AS dimlos        #Umsatz über Salpetersäure berechnet

```

```

ppm_NP          AS dimlos
ppm_DNBAS dimlos
ppm_ges         AS dimlos

Mode            AS dimlos
Verweilzeit_ges AS dimlos
Verweilzeit_1  AS dimlos
Verweilzeit_1_Iteration AS dimlos
#-----
EQUATION
# Model Equations

#Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche
c_gg(1) = R2.m_ArH*R1.c(1);
c_gg(2) = R2.m_ArH*R1.c(2);
c_gg(6) = R2.m_ArH*R1.c(6);
c_gg(7) = R2.m_ArH*R1.c(7);
c_gg(3) = R2.m_ArH*R1.c(6);
c_gg(4) = R2.m_ArH*R1.c(6);
c_gg(5) = R2.m_ArH*R1.c(6);

#Stofftransport durch Grenzschicht
R1.n_out_1 = k_film*A_film*(c_gg(1)-R2.c(1));
R2.n_out_2 = k_film*A_film*(R2.c(2)-c_gg(2));
R2.n_out_6 = k_film*A_film*(R2.c(6)-c_gg(6));
R2.n_out_7 = k_film*A_film*(R2.c(7)-c_gg(7));

#keine Reaktion in der Grenzschicht
R1.n_out_1 = R2.n_in_1;
R2.n_out_2 = R1.n_in_2;
R2.n_out_6 = R1.n_in_6;
R2.n_out_7 = R1.n_in_7;

#Umsatz
U_org = 1.108*R1.x(2);
U_waess = (33.458-R2.n(3))/33.458;

#Nebenprodukte
ppm_NP = R1.x(6)*1e6;
ppm_DNB= R1.x(7)*1e6;
ppm_ges = ppm_NP+ppm_DNB;

#Temperatur durchreichen
T = R1.T;
T = R2.T;

```

```

PROCESS_Gleich-, Kreuz- und Gegenstrom
#=====
PROCESS_Gleich_Kreuz_Gegen
#=====
UNIT
ZP          AS zweiphasig

SET
#Parameter ---- Beginn Abschnitt A ----
WITHIN ZP DO
    AnzKomp := 7;
    A_film   := 0.8308;           #geändert: Stoffaustauschfläche mm^2
    MM(1)    := 78.113;
    MM(2)    := 123.111;
    MM(3)    := 63.01;
    MM(4)    := 98.08;
    MM(5)    := 18.02;
    MM(6)    := 139.11;
    MM(7)    := 168.11;

# Dummy Konzentrationen, werden durch Excel Interface überschrieben
    vs_a(1)  := 1.3601e-4;
    vs_a(2)  := 1.0053e-4;
    vs_a(3)  := 5.778e-5;
    vs_a(4)  := 3.0418e-5;
    vs_a(5)  := 1.694e-5;
    vs_a(6)  := 0;
    vs_a(7)  := 0;

    vs_b(1)  := 4.7776e-2;
    vs_b(2)  := 7.2195e-2;
    vs_b(3)  := 2.086e-2;
    vs_b(4)  := 3.9724e-2;
    vs_b(5)  := 1.201e-2;
    vs_b(6)  := 0.1104;
    vs_b(7)  := 0.1051;

END

WITHIN ZP.R2 Do
    R_gas    := 8.3144;
    k10      := 5.4037e9;
    k20      := 1.0374e9;
    Ea2      := 89879;
    k30      := 1.56633e9;
    Ea3      := 100139;

END

```

```

#-----
ASSIGN
#Variable

# Stoffübergangskoeffizienten nach Dummann
# Stoffübergangskoeffizient wird durch Excel Interface überschrieben
#ZP.k_film      := 2.30; #für Gesamtvolumenstrom 9 ml/h
#ZP.k_film      := 3.15; #für Gesamtvolumenstrom 18 ml/h
ZP.k_film       := 4.70; #für Gesamtvolumenstrom 27 ml/h
#ZP.k_film      := 6.93; #für Gesamtvolumenstrom 36 ml/h
#ZP.k_film      := 1e3*(1.549e-3*exp(4.123e-2 * Vges ));
#Gesamtvolumenstrom Vges in ml/h

ZP.Mode         := 25;
ZP.Verweilzeit_ges := 25;
ZP.Verweilzeit_1  := 25;
ZP.Verweilzeit_1_Iteration := 25;

WITHIN ZP.R1 DO
    n(3)          := 1e-6; #wegen Nummerisch >1
    n(4)          := 1e-6; #keine wässrigen Komponenten in org. Phase
    n(5)          := 1e-6;
END

WITHIN ZP DO
    T             := 353.15;
END

#-----
INITIAL
# Equations
# STEADY_STATE
WITHIN ZP.R1 DO #organische Phase
    #Anfangskonzentrationen der org. Komponenten in org. Phase ITERATION
    n(1)          = 37.04; #Benzol
    n(2)          = 1e-6;  #Nitrobenzol    NB
    n(6)          = 1e-6;  #Nitrophenol  NP
    n(7)          = 1e-6;  #Dinitrobenzol DNB
END

WITHIN ZP.R2 DO #wässrige Phase
    #Anfangskonzentrationen aller Komponenten in aq. Phase ITERATION
    n(1)          = 1e-6;  #Benzol
    n(2)          = 1e-6;  #Nitrobenzol    NB
    n(3)          = 33.458; #Nitriersäure HNO3
    n(4)          = 279.12; #Schwefelsäure H2SO4
    n(5)          = 701.29; #Wasser          H2O
    n(6)          = 1e-6;  #Nitrophenol    NP
    n(7)          = 1e-6;  #Dinitrobenzol DNB
END

```

```

SOLUTIONPARAMETERS
FPI := "ExcelFP:: ....Datei-Pfad..Excel.Interface.....";

# RelativAccuracy := 1e-10;
AbsoluteAccuracy := 1e-8;
Reportinginterval := 10.0;
Outputlevel := 1;
#----- Ende Abschnitt A -----
#-----
SCHEDULE
SEQUENCE
SAVE state, input "IniData";
GET
#Anfangskonzentrationen der org. Komponenten in org. Phase
ZP.R1.n := "in_org"(1:7);

#Anfangskonzentrationen aller Komponenten in aq. Phase
ZP.R2.n := "in_aq"(1:7);

#Bedingungen
ZP.T := "T";
ZP.k_film := "k_film";

ZP.Mode := "Modus";
ZP.Verweilzeit_ges := "VWZ";

END

# hier wird der Modus, der in Excel eingegeben wurde überprüft
# weicht der Modus von 0 bzw. " " ab, dann startet die Simulation nicht bzw.
# gPROMS bricht bei 0 Sekunden ohne Ergebnisse ab
if ZP.Mode <> 0 then
    stop
end

SEND
"out_org"(1:7) := ZP.R1.n ;
"out_aq"(1:7) := ZP.R2.n ;
"out_org_n_t"(1:7) := ZP.R1.n ;
"out_org_c_t"(1:7) := ZP.R1.C ;
"out_aq_n_t"(1:7) := ZP.R2.n ;
"out_aq_c_t"(1:7) := ZP.R2.C ;
END

END

```

```

PROCESS_Iteration Gegenstrom
=====
PROCESS_Iteration_Gegen
=====
UNIT
ZP AS zweiphasig

SET
#-----

#----- Wiederholung von Abschnitt A -----

#-----
SCHEDULE
SEQUENCE
SAVE state, input "IniData";

get          # Modus und Verweilzeit werden von Excel importiert
    ZP.Mode          := "Modus";
    ZP.Verweilzeit_ges := "VWZ";
    ZP.Verweilzeit_1  := "VWZ_St1";

end

if ZP.Mode < 1 then # Überprüfung, ob in Excel bei Modus Zahl zwischen 1 und 3 eingegeben
wurde
    stop          # ist dies nicht der Fall, startet die Simulation nicht bzw.
else if ZP.Mode > 3 then # Abbruch bei 0 Sekunden (keine Ergebnisse!!!!)
    stop
end

end

if ZP.Mode = 3 then
# Für den Fall Gegenstrom (3) werden hier die Ergebnisse der vorherigen Iteration
# aus Excel heraus geladen
# Achtung für diesen Fall muss unbedingt zuerst der PROCESS "Iteration_Gegen"
# durchlaufen werden
# Keine Iterationsergebnisse = Fehler
get # hier wird die erste Stufe mit frischer Organischer Phase gestartet
    ZP.R1.n := "Org00"(1:7);
    ZP.R2.n := "Säure14"(1:7);
        # soll mit frischer Säure gestartet werden, also vertauschte Reihenfolge
        # müssen folgende Werte geladen werden
        # ZP.R1.n := "Org0(1:7);
        # ZP.R2.n := "Säure0"(1:7);

    ZP.T          := "T";
    ZP.k_film := "k_film";
end

```

```

ELSE GET      # ist der Modus < 3, dann werden die folgenden Werte geladen
              # Anfangskonzentrationen der org. Komponenten in org. Phase
    ZP.R1.n   := "in_org"(1:7);
              # Anfangskonzentrationen aller Komponenten in aq. Phase
    ZP.R2.n   := "in_aq"(1:7);
              # Bedingunge
    ZP.T      := "T";
    ZP.k_film := "k_film";

END
end

while TIME < ZP.Verweilzeit_1 * ZP.Verweilzeit_ges Do # Verweilzeit in sek.
    PARALLEL
        continue for 10; # Reportingintervall
                                # Prüfen, ob bei der zweiten Stufe der gleiche Wert
steht
    SEND
        "out_org_n_t"(1:7) := ZP.R1.n ;
        "out_org_c_t"(1:7) := ZP.R1.C ;

        "out_aq_n_t"(1:7) := ZP.R2.n ;
        "out_aq_c_t"(1:7) := ZP.R2.C ;

    END

END
end

SEND
"out_org"(1:7) := ZP.R1.n ;
"out_aq"(1:7) := ZP.R2.n ;
# festhalten Ergebnisse erste Stufe
"out_aq_Stufe1"(1:7) := ZP.R2.n;
"out_org_Stufe1"(1:7) := ZP.R1.n;
# festhalten Ergebnisse der ersten Stufe abgeschlossen
"out_org_n_t"(1:7) := ZP.R1.n ;
"out_org_c_t"(1:7) := ZP.R1.C ;
"out_aq_n_t"(1:7) := ZP.R2.n ;
"out_aq_c_t"(1:7) := ZP.R2.C ;
END

if ZP.Mode = 2 then # für den Kreuzstrom (2) werden hier die
get # Werte der frischen Säure erneut geladen
    ZP.R2.n := "in_aq_KS2"(1:7);
    ZP.T    := "T";
end

ELSE IF ZP.Mode = 2.5 THEN # für den Kreuzstrom (2.5) werden hier die
GET # Werte des frischen Benzols erneut geladen
    ZP.R1.n := "in_org_KS2"(1:7);
    ZP.T    := "T";

END

```

```

else if ZP.Mode = 3 then      # Für den Fall Gegenstrom (3) werden hier
  get                        # die Werte für frische Säure/ frisches Benzol
                            # aus Excel heraus geladen
  ZP.R2.n := "Säure0"(1:7);
                            # für frische Säure, also Start mit frischem Benzol
  ZP.T := "T";
  #ZP.R1.n := "Org00"(1:7);
                            # für frisches Benzol, also Start mit frischer Säure
  end
end
END
end

while TIME < ZP.Verweilzeit_ges DO

  PARALLEL
    continue for 15;        #Reportingintervall
  SEND
    "out_org_n_t"(1:7) := ZP.R1.n ;
    "out_org_c_t"(1:7) := ZP.R1.C ;
    "out_aq_n_t"(1:7) := ZP.R2.n ;
    "out_aq_c_t"(1:7) := ZP.R2.C ;
  END
END

end

SEND
"out_org"(1:7) := ZP.R1.n ;
"out_aq"(1:7) := ZP.R2.n ;
"out_org_n_t"(1:7) := ZP.R1.n ;
"out_org_c_t"(1:7) := ZP.R1.C ;
"out_aq_n_t"(1:7) := ZP.R2.n ;
"out_aq_c_t"(1:7) := ZP.R2.C ;
END

END

UNIT
ZP AS zweiphasig

SET

#Parameter
#-----
#----- Wiederholung von Abschnitt A -----
#-----

SCHEDULE
SEQUENCE
SAVE state, input "IniData";

```

```

# Start in die Iteration (1.1)
# Säure0 (=frische Säure) und Org0 (= 50% Benzol verbraucht)
GET
#Anfangskonzentrationen der org. Komponenten in org. Phase
ZP.R1.n := "Org0"(1:7);
#Anfangskonzentrationen aller Komponenten in aq. Phase
ZP.R2.n := "Säure0"(1:7);
#Bedingunge
ZP.T := "T";
ZP.k_film := "k_film";
ZP.Mode := "Modus";
ZP.Verweilzeit_ges := "VWZ";
ZP.Verweilzeit_1_Iteration := "VWZ_St1_Iteration";
END

IF ZP.Mode <>3 then          # Wenn Modus ungleich 3 ist, dann wird nichts
ausgegeben nach Excel
  stop                      # Die Simulation startet nicht und wird bei 0 Sekunden
abgebrochen
END

while TIME < ZP.Verweilzeit_1_Iteration*ZP.Verweilzeit_ges Do #Verweilzeit in sek.
  continue for 10;          #Reportingintervall
end

  SEND
  "Säure1"(1:7) := ZP.R2.n ;
  END
#####
  "out_org_n_t"(1:7) := ZP.R1.n ;
  "out_org_c_t"(1:7) := ZP.R1.C ;

  "out_aq_n_t"(1:7) := ZP.R2.n ;
  "out_aq_c_t"(1:7) := ZP.R2.C ;
  END

if ZP.Mode = 2 then        # für den Kreuzstrom (2) werden hier die
  get                      # Werte der frischen Säure erneut geladen
  ZP.R2.n := "in_aq_KS2"(1:7);
  ZP.T := "T";
  end

ELSE IF ZP.Mode = 2.5 THEN # für den Kreuzstrom (2.5) werden hier die
  GET                      # Werte des frischen Benzols erneut geladen
  ZP.R1.n := "in_org_KS2"(1:7);
  ZP.T := "T";

  END

```

```

else if ZP.Mode = 3 then      # Für den Fall Gegenstrom (3) werden hier
  get                        # die Werte für frische Säure/ frisches Benzol
                            # aus Excel heraus geladen
  ZP.R2.n := "Säure0"(1:7);
                            # für frische Säure, also Start mit frischem Benzol
  ZP.T    := "T";
  #ZP.R1.n := "Org00"(1:7);
                            # für frisches Benzol, also Start mit frischer Säure
  end
end
END
end

while TIME < ZP.Verweilzeit_ges DO

  PARALLEL
    continue for 15;      #Reportingintervall
  SEND
    "out_org_n_t"(1:7) := ZP.R1.n ;
    "out_org_c_t"(1:7) := ZP.R1.C ;
    "out_aq_n_t"(1:7) := ZP.R2.n ;
    "out_aq_c_t"(1:7) := ZP.R2.C ;
  END
END

end

SEND
"out_org"(1:7) := ZP.R1.n ;
"out_aq"(1:7)  := ZP.R2.n ;
"out_org_n_t"(1:7) := ZP.R1.n ;
"out_org_c_t"(1:7) := ZP.R1.C ;
"out_aq_n_t"(1:7) := ZP.R2.n ;
"out_aq_c_t"(1:7) := ZP.R2.C ;
END

END

UNIT
ZP AS zweiphasig

SET

#Parameter
#-----
#----- Wiederholung von Abschnit A -----
#-----

```

```

SCHEDULE
SEQUENCE
SAVE state, input "IniData";

# Start in die Iteration (1.1)
# Säure0 (=frische Säure) und Org0 (= 50% Benzol verbraucht)
GET
  #Anfangskonzentrationen der org. Komponenten in org. Phase
  ZP.R1.n := "Org0"(1:7);
  #Anfangskonzentrationen aller Komponenten in aq. Phase
  ZP.R2.n := "Säure0"(1:7);
  #Bedingunge
  ZP.T    := "T";
  ZP.k_film := "k_film";
  ZP.Mode := "Modus";
  ZP.Verweilzeit_ges := "VWZ";
  ZP.Verweilzeit_1_Iteration := "VWZ_St1_Iteration";
END
IF ZP.Mode <>3 then      # Wenn Modus ungleich 3 ist, dann wird nichts
ausgegeben nach Excel
  stop                  # Die Simulation startet nicht und wird bei 0 Sekunden
abgebrochen
END
while TIME < ZP.Verweilzeit_1_Iteration*ZP.Verweilzeit_ges Do #Verweilzeit in sek.
  continue for 10;      #Reportingintervall
end
  SEND
  "Säure1"(1:7) := ZP.R2.n ;
  END
#####
# Start in die Iteration (1.2)
# Säure1(= Ausgang Teil (1)) und Org00 (= Benzol frisch)
GET
  #Anfangskonzentrationen der org. Komponenten in org. Phase
  ZP.R1.n := "Org00"(1:7);
  #Anfangskonzentrationen aller Komponenten in aq. Phase
  ZP.R2.n := "Säure1"(1:7);
  #Bedingunge
  ZP.T    := "T";
  #ZP.k_film := "k_film";
END
  while TIME < ZP.Verweilzeit_ges Do #Verweilzeit in sek.
    continue for 10;      #Reportingintervall
  end
    SEND
    "Org1"(1:7) := ZP.R1.n ;
    END
#####

```

```
GET          # Schritt 2.1
ZP.R1.n     := "Org1"(1:7);
ZP.R2.n     := "Säure0"(1:7);
ZP.T        := "T";
END
  while TIME < (ZP.Verweilzeit_1_Iteration + 1)*ZP.Verweilzeit_ges Do
    #Verweilzeit in sek.
    continue for 10;          #Reportingintervall
  end
  SEND
  "Säure2"(1:7) := ZP.R2.n ;
  END
#####
GET          # Schritt 2.2
ZP.R1.n     := "Org00"(1:7);
ZP.R2.n     := "Säure2"(1:7);
ZP.T        := "T";
END
  while TIME < 2*ZP.Verweilzeit_ges Do #Verweilzeit in sek.
    continue for 10;          #Reportingintervall
  end
  SEND
  "Org2"(1:7) := ZP.R1.n ;
  END
#####
Usw. mit Schritt 3.1 bis 14.2
#####
#####
End
```

Anhang D

Erzeugung der Pfropfenströmung im T-förmigen Mischer mit unterschiedlicher Ausrichtung

Tabelle D-1: Mögliche räumliche Ausrichtungen der Mischer [Sudhoff 2009]

Orientierung	Beschreibung	Beobachtung	Ursache
	Injektion vertikal		
	Injektion vertikal revers	Verstopfung Ungleichverteilung	org. Phase horizontal Umlenkung der org. Phase
	Injektion diagonal	Ungleichverteilung	Dichtstromentwicklung
	Injektion horizontal	Verstopfung Ungleichverteilung	org. Phase horizontal Umlenkung der org. Phase
	Injektion horizontal revers	Verstopfung Ungleichverteilung	org. Phase horizontal Umlenkung der org. Phase
	Kollision horizontal	Verstopfung Ungleichverteilung Rückströmung	org. Phase horizontal Umlenkung der org. Phase
	Kollision vertikal	Ungleichverteilung Rückströmung	Umlenkung der org. Phase
	Kollision diagonal	Ungleichverteilung Rückströmung	Umlenkung der org. Phase Dichtstromentwicklung
	Ebene beliebig	Ungleichverteilung	org. Phase horizontal
	Y-Mischer beliebig	Verstopfung Ungleichverteilung	Kanten in Strömungskanal

Anhang E

Kalibrierung der Gaschromatographie zu Kapitel 8

Die Analyse der Komponenten wird mit folgendem System und unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Gaschromatograph: HP - 6890 Series
- Säule: HP-INNOWax 30,25 mm, 30 m, 0,25 μm auf 5“ Basket, isotherm 120 $^{\circ}\text{C}$
- Fluss: konstant 10 mL/min, Trägergas Helium
- Injektion: Split von 60:1, Spritzenvolumen 1 μL , Temperatur 250 $^{\circ}\text{C}$
- Detektor: FID, Temperatur 250 $^{\circ}\text{C}$

Die Kalibrierung der Gaschromatographie ist mit verschiedenen Verhältnissen von m-Nitrotoluol zu Toluidin in Toluol entsprechend der Versuchsdurchführung durchgeführt worden. Über die Fläche des jeweiligen Ausschlages im Chromatogramm (Integral des Detektorsignals in Pikoampere [pA] über die Zeit in Sekunden [s]) kann so die Menge der Komponenten in der Probe ermittelt werden. Abbildung E-1 zeigt die Kalibrierkurve für das genannte System. Daraus ergeben sich die in Tabelle E-1 aufgelisteten Verhältnisse der Molmengen in Abhängigkeit von der Fläche „A“ für beide Komponenten.

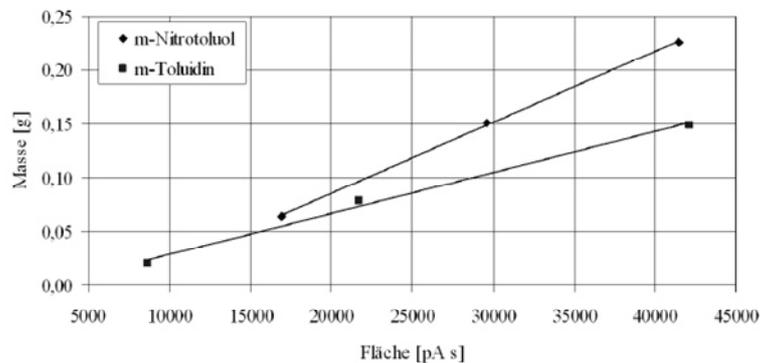


Abbildung E-1: Kalibriergerade für m-Nitrotoluol und m-Toluidin

Tabelle E-1: Kalibrierwerte für m-Nitrotoluol und m-Toluidin

Komponente	Retentionszeit	Molmenge $n = f(A)$, A in pA·s
m-Nitrotoluol	324 s	$n = 4,82 \cdot 10^{-8} \cdot A - 3,42 \cdot 10^{-4}$
m-Toluidin	342 s	$n = 3,55 \cdot 10^{-8} \cdot A - 8,95 \cdot 10^{-5}$