

Einfluss der Reaktionskinetik und Mischung auf die Selektivität in reaktiven Blasenströmungen

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
des Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Von
Sebastian Gast
geboren in Laichingen

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. U. Nicken
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. M. Grünewald
Tag der mündlichen Prüfung:	23.06.2022

Institut für Chemische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2022

Influence of reaction kinetics and mixing on its selectivity in reactive bubble flows

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken für sein entgegengebrachtes Vertrauen dieses interessante Projekt und für die Arbeitsgruppe neue Forschungsfeld mit mir anzugehen. Während der Betreuung meiner Doktorarbeit ermöglichte er mir stets selbstständiges Arbeiten, stand jedoch immer auch für wissenschaftliche Diskussionen und als Ratgeber zur Verfügung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Marcus Grünewald danke ich für die Übernahme des Mitberichts und dem damit verbundenen Interesse an meiner Arbeit.

Der freundliche und kameradschaftliche Umgang der Mitarbeiter machte die Arbeit am ICVT zu etwas Besonderem. Daher danke ich allen Kollegen und Kolleginnen, Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen in der Werkstatt, im ersten und im zweiten Stock, die mich in der Zeit am ICVT begleitet haben. Besonders hervorzuheben ist mein langjähriger Bürokollege Alex Muntean, dem ich für die unzähligen Stunden des Fachsimpelns und Philosophierens, das geteilte Freud und Leid und seine Freundschaft danke. Frau Dr. Ing. Ute Tuttlies gilt mein Dank für das stets offene Ohr, den unermüdlichen fachlichen Austausch und die Begleitung während des Projektes. Herrn Holger Aschenbrenner danke ich für die versierte und geduldige Hilfe bei der Entwicklung und dem Aufbau der Versuchsanlagen. Frau Dörthe Schiewe danke für die ausdauernde Unterstützung bei der Durchführung der Versuche und der Erarbeitung der analytischen Auswertung.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir durch ihre stete Unterstützung und ihr Vertrauen mein Studium und diese Arbeit erst ermöglicht haben. Von ganzem Herzen danke ich meiner lieben Frau Lena für ihre Geduld, die Ermutigung, dass sie während dieser langen Zeit immer an mich geglaubt und mir den Rücken freigehalten hat. Meinen beiden Töchtern Paula und Mathea danke ich für die Aufmunterung durch ihr mitreißendes Lachen und die lautstarken Erinnerungen, dass es Dinge im Leben gibt, die wichtiger sind als eine Doktorarbeit.

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden die folgenden Beiträge in Fachzeitschriften und Tagungen in denen ein Teil der Ergebnisse bereits veröffentlicht wurden:

- S. Gast, F. Weigelt, U. Tuttlies, U. Nieken,
Ermittlung der radikalischen Reaktionskinetik einer Gas-Flüssigsynthese, Postervortrag, Jahrestreffen Reaktionstechnik – ProcessNet, 23-25.05.2016, Würzburg.
- S. Gast, J. H. Matthies, U. S. Tuttlies, U. Nieken,
A Novel Experimental Setup for Kinetic Studies of Toluene Oxidation in the Homogeneous Liquid Phase, Chem. Eng. Technol., vol. 40, pp. 1445–1452, Aug. 2017, DOI: 0.1002/ceat.201700045.
- S. Gast, U. Tuttlies, U. Nieken,
Untersuchung einer gas-flüssig Reaktionskinetik in homogener Phase am Beispiel der Tolu-
oloxidation, Postervortrag, Jahrestreffen Reaktionstechnik – ProcessNet, 22.-24.05.2016,
Würzburg.
- S. Gast, U. Tuttlies, U. Nieken,
Investigation of a gas-liquid reaction kinetics in homogeneous phase at the example of the
oxidation of toluene, Plenarsaalvortrag, Jahrestreffen Reaktionstechnik – ProcessNet, 27-
29.05.2019, Würzburg.
- S. Gast, U. Tuttlies, U. Nieken,
Kinetic study of the toluene oxidation in homogeneous liquid phase, Chem. Eng. Sci., vol.
217, 2020, DOI: 10.1016/j.ces.2020.115500.
- S. Gast, U. Tuttlies, U. Nieken,
Determination of Intrinsic Gas-Liquid Reaction Kinetics in Homogeneous Liquid Phase
and the Impact of the Bubble Wake on Effective Reaction Rates, Kapitel 10 in *Reactive Bubbly
Flows*, M. Schlüter, D. Bothe, S. Herres-Pawlis, U. Nieken, Eds. Springer-Verlag, 2021,
DOI: 10.1007/978-3-030-72361-3_10.
- S. Gast, U. Tuttlies, L. Laurini, F. Kexel, D. Merker, L. Böhm, A. Taborda, M. Sommer-
feld, M. Kraume, M. Schlüter, S. Herres-Pawlis, U. Nieken,
Investigation of Reactive Bubbly Flows in Technical Apparatuses, Kapitel 24 in *Reactive
Bubbly Flows*, M. Schlüter, D. Bothe, S. Herres-Pawlis, U. Nieken, Eds. Springer-Verlag,
2021, DOI: 10.1007/978-3-030-72361-3_24.

- L. Böhm, D. Merker, S. Herres-Pawlis, P. Klüfers, M. Oßberger, S. Schindler, J. Guhathakurta, S. Simon, G. Rinke, M. Hlawitschka, F. Kexel, M. Schlüter, S. Gast, U. Nieten, A. Weiner, D. Bothe, D. Hillenbrand, H. Marschall, M. Kraume, Chemical reactions on freely ascending single bubbles, Kapitel 22 in *Reactive Bubbly Flows*, M. Schlüter, D. Bothe, S. Herres-Pawlis, U. Nieten, Eds. Springer-Verlag, 2021, DOI: 10.1007/978-3-030-72361-3_22.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	V
Zusammenfassung	XII
Abstract	XIV
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	6
2.1 Reaktoren zur Bestimmung einer Gas-Flüssigreaktionskinetik	6
2.1.1 Reaktoren mit bekannter Phasengrenzfläche	6
2.1.2 Reaktoren mit unbekannter Phasengrenzfläche	8
2.2 Reaktionsmechanismus der Toluoloxidation	9
2.3 Blasenumströmung.....	15
2.4 Charakteristische Kennzahlen reaktiver Blasenumströmungen	16
2.4.1 Kennzahlen zur Beschreibung der Blasenumströmung	17
2.4.2 Kennzahlen zur Beschreibung des Stofftransportes	18
2.4.3 Kennzahlen zur Beschreibung reaktiver Strömungen	19
2.4.4 Kennzahlen zur Beschreibung der Reaktionstechnik	20
2.5 Grenzschichtmodelle	21
2.5.1 Zweifilmmodell.....	21
2.5.2 Oberflächenerneuerungsmodell	24
2.6 Reales Mischungsverhalten chemischer Reaktoren	27
2.6.1 Verweilzeitverteilung.....	30
2.6.2 Late-Mixing-Modell	32
2.6.3 Early-Mixing-Modell.....	33

3. Bestimmung einer Gas-Flüssigreaktions-kinetik in homogener flüssiger Phase	36
3.1 Anforderungen.....	37
3.2 Voruntersuchungen.....	38
3.2.1 Phasengleichgewicht	38
3.2.2 Explosionsgrenzen.....	41
3.3 Experimenteller Aufbau	44
3.3.1 Entgasen und aufbereiten des Toluols.....	47
3.3.2 Bestimmung der gelösten Sauerstoffkonzentration	48
3.3.3 Bestimmung der Konzentrationen in der Flüssigphase.....	52
3.3.4 Bestimmung der Peroxidkonzentration in der Flüssigphase	53
3.4 Anlagensicherheit.....	57
3.5 Versuchsdurchführung	59
3.6 Ergebnisse und Diskussion	59
3.6.1 Versuche mit konstanter Sauerstoffdosierung	59
3.6.2 Reproduzierbarkeit und Einfluss der Betriebsbedingungen	62
3.7 Modell der Reaktionskinetik	65
3.8 Parameteranpassung des kinetischen Modells.....	69
3.9 Validierung des kinetischen Modells.....	71
3.10 Zusammenfassung und Fazit.....	75
4. Numerische Darstellung einer reaktiven Blasenumströmung	77
4.1 Simulationsmodell	79
4.2 Die unkatalysierte Toluoloxidation in einer reaktiven Blasenumströmung	83
4.3 Zusammenfassung.....	86
4.4 Ausblick.....	87
5. Experimentelle Untersuchung der unkatalysierten Toluoloxidation an frei aufsteigenden Blasen unter industriellen Bedingungen	88
5.1 Experimenteller Aufbau	88
5.1.1 Blasensäulenreaktor.....	90

5.1.2	Blasenbildung und -erzeugung	92
5.1.3	Bildauswertung	95
5.1.4	Versuchsdurchführung	98
5.2	Ergebnisse und Diskussion	100
5.3	Darstellung der Blasensäule als Semi-Batch-Reaktor	107
5.4	Zusammenfassung	109
5.5	Ausblick	109
6.	Mischungsmaskierung einer reaktiven Blasenumströmung	110
6.1	Analytische Betrachtung einer reaktiven Blasenumströmung	111
6.1.1	Parallelreaktion gleicher Ordnung in Sauerstoff	112
6.1.2	Parallelreaktion ungleicher Ordnung in Sauerstoff	113
6.1.3	Folgereaktion	114
6.2	Vorüberlegungen	115
6.3	Ist die ablaufende Reaktion Mischungsmaskiert?	117
6.4	Wann tritt eine Mischungsmaskierung auf?	123
6.5	Wodurch wird Mischungsmaskierung verursacht?	126
6.6	Zusammenfassung	131
7.	Modellierung der Mischungsmaskierung in reaktiven Blasenströmungen	132
7.1	Compartment-Modell	134
7.1.1	Grenzflächenmodell	134
7.1.2	Modell des Blasenachlafs	143
7.1.3	Verschaltung des Compartment-Modells	145
7.2	Validierung des Modells	147
7.2.1	Vergleichsmodelle	147
7.2.2	Stoffübergang	150
7.2.3	Folgereaktion	152
7.2.4	Toluoloxidation	155
7.3	Modellerweiterungen	157

7.4	Zusammenfassung.....	158
8.	Zusammenfassung und Ausblick.....	160
	Literaturverzeichnis	162
A	Anhang zu Hochdruckkinetikreaktor	169
A.1	Verwendete Chemikalien.....	169
A.2	Übersicht zu wichtigen Veröffentlichungen zur Toluoloxidation.....	169
A.3	Lessons learned.....	181
A.3.1	Kreislaufpumpe	181
A.3.2	Schwankungsfreies Dosieren von Gasen bei hohen Drücken	182
A.3.3	Temperatureinfluss der Entgasung auf Sauerstoffanalytik.....	182
A.3.4	Einfluss des Wassers auf IR-Messungen	183
A.4	Getestete Arten der Sauerstoffanalyse.....	185
A.4.1	Volumetrische Sauerstoffmessung.....	185
A.4.2	Elektrochemische Sauerstoffmessung.....	188
A.4.3	Optische Sauerstoffmessung	190
B	Anhang zu numerischer Simulation	194
B.1	Verwendete Stoffparameter	194
B.2	Berechnung der Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche des Zylinders	195
B.3	Berechnung der Diffusionskoeffizienten	196
B.4	TransientReactingFoam-Solver	198
B.5	Entkoppelte Berechnung der Fluidodynamik und Reaktion.....	200
B.6	Mittelung der berechneten Größen	201
B.7	Validierung des Simulationsmodells	202
B.7.1	Validierung der Fluidodynamik	202
B.7.2	Validierung der Reaktionsimplementierung	203
B.7.3	Validierung des Stoffübergangs.....	204
B.7.4	Gitterkonvergenz.....	206

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Definition
c_j	$\frac{Mol}{L}$	Konzentration der Komponente j
$c_{O_2,Zyl}$	$\frac{Mol}{m^3}$	Konzentration des Sauerstoffs an der Blasenoberfläche
c_w	-	Widerstandsbeiwert
d_b	m	Blasendurchmesser
d_E	m	Durchmesser der größten stabilen Einzelblase
g	$\frac{m}{s^2}$	Erdbeschleunigung ($= 9,81 \frac{m}{s^2}$)
k_i	$\frac{m^3}{Mol \cdot s}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion i
k_{ij}	-	Mischungsparameter
m	-	Segmentanzahl
n	-	Reaktionsordnung
\dot{n}_j	$\frac{Mol}{m^2 \cdot s}$	Stoffstromdichte der Komponente j
p	<i>bar</i>	Druck
r_i	$\frac{Mol}{m^3 \cdot s}$	Reaktionsrate der Reaktion i
s	m	Koordinate entlang der Blasenoberfläche
s^2	-	Varianz
t^*	s	Zeitkoordinate im Oberflächenerneuerungsmodell
u	$\frac{m}{s}$	Geschwindigkeit

u^{rel}	$\frac{m}{s}$	Relativgeschwindigkeit
x_j	$\frac{Mol_j}{Mol_{ges}} = mol\%$	Konzentration von j in Molprozent
D	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient
D_j	$\frac{m^2}{s}$	Binärer Diffusionskoeffizient
F	-	Intensität der Fluoreszenz
H_{O_2Tot}	$\frac{bar\ m^3}{Mol}$	Henry-Koeffizient
J_{O_2}	$\frac{Mol}{s}$	Diffusionsstrom an Sauerstoff über die Phasengrenzfläche
K_{SV}	$\frac{1}{bar}$	Stern-Volmer Konstante
\dot{M}	$\frac{kg}{s}$	Massenstrom
MW_j	$\frac{g}{Mol}$	Molekulargewicht von j
\dot{N}	$\frac{Mol}{s}$	Stoffmengenstrom
N	Mol	Stoffmenge
R	$\frac{J}{Mol\ K}$	Ideale Gaskonstante ($= 8,314 \frac{J}{Mol\ K}$)
T	$^{\circ}C$ oder K	Temperatur
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$\frac{m^3}{s}$	Volumenstrom
V_j^m	$\frac{cm^3}{Mol}$	Molares Volumen am Siedepunkt

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Definition
β_j	$\frac{m}{s}$	Stoffübergangskoeffizient der Komponente j
δ	m	Dicke der Grenzschicht
ε	-	Gasgehalt
$\frac{\varepsilon}{k}$	K	Energieparameter

ζ	m	Ortskoordinate normal zu Phasengrenzfläche
ρ_j	$\frac{kg_j}{m_{ges}^3}$	Partialdichte des Stoffes j
ν	$\frac{m^2}{s}$	Kinematische Viskosität
μ und η	$Pa \cdot s = \frac{kg}{m \cdot s}$	Dynamische Viskosität
ρ	$\frac{kg}{m^3}$	Dichte
σ	$\frac{N}{m} = \frac{kg}{s^2}$	Oberflächenspannung
σ	Å	Teilchendurchmesser
ν_i	-	stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente i
τ	s	Verweilzeit
φ	-	Volumenverhältnis
$\Delta\rho$	$\frac{kg}{m^3}$	Dichtedifferenz ($\Delta\rho = \rho_{fl} - \rho_{gas} $)
Δt	s	Zeitschrittweite
θ	°	Koordinate in azimutale Richtung entlang der Blasenoberfläche

Indizes

Index	Definition
<i>b</i>	Blase
<i>fl</i>	Flüssigphase
<i>gas</i>	Gasphase
<i>j</i>	Der Komponente j
<i>s</i>	In s-Richtung
<i>std</i>	Standardbedingungen
<i>Bulk</i>	Bulkphase
<i>CM</i>	Compartment-Modell
<i>D</i>	Düse

<i>EMM</i>	Early-Mixing-Modell
<i>G</i>	Gasphase
<i>H</i>	Higbie
<i>L</i>	Flüssigphase
<i>OEM</i>	Grenzflächenmodell
<i>X</i>	In x-Richtung
<i>Y</i>	In y-Richtung
ζ	In ζ -Richtung

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Definition
$Da_I = \frac{k d_b c^{n-1}}{u}$	Damköhler-Zahl erster Ordnung
$Da_{II} = \frac{k \delta^2 c^{n-1}}{D}$	Damköhler-Zahl erster Ordnung
$EO = \frac{\Delta \rho g d_b^2}{\sigma}$	Eötvös-Zahl
$Ha = \delta \sqrt{\frac{k c^{n-1}}{D}}$	Hatta-Zahl
$Mo = \frac{g \eta^4 \Delta \rho}{\rho^2 \sigma^3}$	Morton-Zahl
$Pe = \frac{u}{D d_b}$	Péclet-Zahl
$Re = \frac{u^{rel} d_b}{\nu}$	Reynolds-Zahl
$S_i^k = \frac{ v_k }{v_i} \frac{N_i - N_{i,0}}{N_{k,0} - N_k}$	Selektivität der Komponente i bezüglich der Komponente k
$Sc = \frac{\nu}{D}$	Schmidt-Zahl
$Sh = \frac{\beta_j}{D_j d_b}$	Sherwood-Zahl
$We = \frac{u_D d_D \rho_{gas}}{\sigma}$	Weber-Zahl

$X_k = \frac{N_{k,0} - N_k}{N_{k,0}}$	Umsatz der Komponente k
$Y_{i,k} = \frac{ v_k }{v_i} \frac{N_i - N_{i,0}}{N_{k,0}}$	Ausbeute der Komponente i bezüglich der Komponente k

Abkürzungen

Abkürzung	Definition
ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflexion – Fourier Transformation Infrarot Spektrometer
CFD	Strömungssimulaton (engl.: Computational fluid dynamics)
CM	Compartment-Modell
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CSTR	Kontinuierlicher idealer Rührkesselreaktor (engl.: continuously stirred tank reactor)
DDB	Dortmunder Datenbank
DNS	Direkte numerische Simulation
EMM	Early-Mixing Modell
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gas-Chromatograph
GC-MS	Gaschromatograph mit anschließender massenspektroskopischer Analyse
GCI	Gitterkonvergenzindex (engl: Grid convergence index)
HO ₂ *	Hydroperoxidradikal
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: high performance liquid chromatography)
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart
IOC	Institut für organische Chemie der Universität Stuttgart

IR	Infrarot
MFM	Massendurchflussmesser engl.: Mass Flow Meter
MFC	Massendurchflusskontrollers engl.: Mass Flow Controller
NIR	Naher Infrarotbereich
OEG	Obere Explosionsgrenze
O ₂	Sauerstoff
OEM	Oberflächenerneuerungsmodell
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
PhCH ₃	Toluol
PhCHO	Benzaldehyd
PhCH ₂ OH	Benzylalkohol
PhCOOH	Benzoessäure
PhCH ₂ OOH	Benzylhydroperoxid
PhCH ₂ OO*	Benzylhydroperoxidradikal
PhCH ₂ *	Benzylradikal
PISO	pressure-implicit split-operator
REV	Repräsentatives Elementarvolumen
RR	Rohrreaktor
RTD	Verweilzeitverteilung (engl.: residence time distribution)
TI	Teflon-Inliner
TPP	Triphenylphosphin
TPPO	Triphenylphosphinoxid
UEG	Untere Explosionsgrenze
USG	Untere Sauerstoff Grenze

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das bisher noch unzureichend erforschte Wechselspiel zwischen Fluiddynamik, Stoffübergang und chemischer Reaktion in Blasenströmungen untersucht. Um die gegenseitigen Abhängigkeiten dieser Prozesse zu verstehen, müssen diese zuerst getrennt voneinander ohne die Beeinflussung der anderen Prozesse betrachtet werden. Um die Reaktionskinetik ohne Einfluss des Stofftransportes zu bestimmen, wurde ein neuer Kinetikreaktor entwickelt. Hierbei wird der Stoffübergang von der Gas- in die Flüssigphase räumlich von der Reaktion getrennt. Diese räumliche Entkopplung erlaubt die Untersuchung der Reaktionskinetik in homogener flüssiger Phase ohne jegliche Stofftransportlimitierung. Als Modellsystem wurde die Kinetik der unkatalysierten Toluoloxidation ermittelt und parametrisiert. Das selektive Reaktionsnetzwerk der Toluoloxidation, bestehend aus konkurrierenden Folge- und Parallelreaktionen bietet die notwendigen Voraussetzungen für die Studie der zuvor genannten Abhängigkeiten der Fluiddynamik, Stoffübergang und chemischer Reaktion in Blasenströmungen.

Die ermittelte Reaktionskinetik erwies sich in numerischen Simulationen als zu langsam für die Interaktion mit der Blasenströmung. Dies konnte experimentell in einer transparenten Hochdruckblasensäule technischer Größe bei industriellen Bedingungen von 30 bar und 190°C bestätigt werden.

In weiterführenden Simulationen wurde die um einen Faktor KF beschleunigte Reaktionskinetik verwendet, um den Einfluss der nicht idealen Vermischung im Nachlauf einer Blase auf die Reaktion und das erzeugte Produktspektrum zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass nur Reaktionen durch die Blasenströmung beeinflusst werden, welche in einem Zeitbereich von $0.1 < Da_1 < 1000$, dem sogenannten Mischungsmaskierten Bereich, ablaufen. Langsamere oder schnellere Reaktionen laufen in der Bulkphase beziehungsweise ausschließlich an der Blasenoberfläche ab und werden nicht durch die unvollständige Vermischung im Nachlauf der Blase beeinflusst. Der größte Einfluss auf den Verlauf der Reaktion wird dabei von einer durch den stationären Blasenwirbel erzeugte Transportbarriere verursacht. Diese verhindert den Abtransport der erzeug-

ten Produkte. Bei einem gleichzeitig konstanten Zustrom an Edukt werden Folgereaktionen gefördert. Dies führt zu einer starken Veränderung des Produktspektrums gegenüber des Reaktionsablaufes bei ideal vermischten Bedingungen.

Darüber hinaus wurde ein Compartment Modell aufgestellt, um den Einfluss der nicht ideal vermischten Bedingungen einer Blasenumströmung auf die ablaufende Reaktion zu beschreiben. Das Compartment Modell basiert auf einem modifizierten Oberflächenerneuerungsmodell zur Darstellung der Abläufe an der Blasenoberfläche und einem Verweilzeitmodell zur Abbildung der unvollständigen Vermischung im Nachlauf der Blase. Es ist in der Lage, die identifizierte Abhängigkeit der Reaktion von Fluidodynamik und Stoffübergangs und -transport bei deutlich reduziertem Rechenaufwand zu reproduzieren und ist damit für den Einsatz in großskaligen Simulationen wie Euler-Euler und Euler-Lagrange geeignet.

Abstract

In this thesis the so far insufficiently understood interplay between fluid dynamics, mass transfer and chemical reaction in bubble flows is investigated. To understand the interdependencies of these processes, they must first be considered separately without the influence of the other processes. To do so, a new reactor concept for the determination of gas-liquid reaction kinetics was developed. The underlying idea is to spatially separate the mass transfer from the reaction. This spatial decoupling allows the investigation of reaction kinetics in homogeneous liquid phase without the kinetics being affected by any dependencies regarding mass transfer or transport. The kinetics of the uncatalyzed toluene oxidation was determined and parameterized as a model system. The selective reaction network of toluene oxidation, consisting of competing subsequent and parallel reactions, provides the necessary conditions for the study of the above-mentioned dependencies of fluid dynamics, mass transfer and chemical reaction in bubble flows.

In numerical simulations, the determined reaction kinetics proved to be too slow for interaction with the bubble flow. This could be confirmed experimentally in a transparent high-pressure bubble column of technical size at industrial conditions of 30 bar and 190°C.

In further simulations, the reaction kinetics accelerated by a factor K_F were used to investigate the influence of non-ideal mixing in the wake of a bubble on the reaction and the product spectrum generated. It was shown that only reactions are affected by the bubble flow, which occur in a time range of $0.1 < Da_1 < 1000$, the so-called mixing-masked region. Slower or faster reactions occur in the bulk phase or exclusively at the bubble surface, respectively, and are not influenced by the incomplete mixing in the wake of the bubble. The greatest influence on the course of the reaction could be shown to be caused by a transport barrier created by the stationary bubble vortex. This prevents the products generated from being transported away. With a simultaneous constant influx of reactant, subsequent reactions are promoted. This leads to a strong change in the product spectrum compared to the reaction course under ideally mixed conditions.

In addition, a compartment model was set up to describe the influence of the non-ideally mixed conditions of a bubble overflow on the reaction taking place. The compartment model is based on a modified surface renewal model to represent the processes at the bubble surface and a residence

time model to represent the incomplete mixing in the wake of the bubble. It is able to reproduce the identified dependence of the reaction on fluid dynamics and mass transfer and transport at a significantly reduced computational cost, making it suitable for use in large-scale simulations such as Euler-Euler and Euler-Lagrange.

1. Einleitung

Bei der Produktion chemischer Grundstoffe sowie deren Weiterverarbeitung finden Mehrphasenreaktoren eine weitverbreitete Anwendung. Zumeist wird eine Gas-, Flüssig- oder Feststoffphase in einer Flüssigkeit dispergiert. Bei diesen Reaktoren kommt den Blasensäulenreaktoren eine herausragende Rolle zu, welche sich durch einen einfachen und dadurch auch robusten Aufbau auszeichnen. Die Gasphase wird hierbei als feine Blasen in eine stehende Säule aus Flüssigkeit eingebracht. Die Aufstiegszeit der Gasblasen entspricht folglich der Kontaktzeit der beiden Phasen. Für eine Intensivierung des Phasenaustausches und die damit verbundene Verlängerung der Kontaktzeit zwischen den Phasen gibt es eine Vielzahl an möglichen Konstruktionen. So kann der Reaktor beispielsweise auch im Gegenstrom betrieben oder als Mammutschleifenreaktor konstruiert werden. Diese Art der Reaktoren zeichnen sich durch einen guten Stoff- und Wärmeaustausch aus und erlauben aufgrund der robusten und einfachen Bauart auch Reaktionen bei hohen Drücken und Temperaturen [1], [2]. Beispiele für die Anwendung dieses Reaktortyps sind Fermentations-, Chlorierungs-, Hydrierungs-, Oxidations- und viele weitere Prozesse wie die Produktion synthetischer Kraftstoffe [3]–[5].

Viele dieser Gas-Flüssigprozesse laufen jedoch bei sehr niedrigen Ausbeuten. Dies führt zu hohen Kosten für die Abtrennung des Wertproduktes aus der Reaktionsmischung und dessen Aufbereitung sowie zu einer Erhöhung der Produktionskosten durch große Durchsätze an inertem oder nicht abreagiertem Fluid. Bekanntes Beispiel hierfür sind die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol oder die Umsetzung von Cumol zu Cumolhydroperoxid [6], [7]. Dies ist unter anderem auf die sehr schwierige Auslegung, Optimierung und Skalierung von Gas-Flüssigreaktoren zurückzuführen, die wiederum ihre Gründe in vielfältigen Herausforderungen findet. Die größten Herausforderungen können in den folgenden drei Punkten zusammengefasst werden:

- Prozesse auf unterschiedlichen Längenskalen: Prozesse wie zum Beispiel die Makrovermischung durch Turbulenzen laufen auf der Größenskala des Reaktors im Bereich von Metern ab. Die Mikrovermischung durch Einzelblasen oder Diffusion findet demgegenüber

auf einer Größenskala von Milli- und Mikrometer statt. Die Betrachtung und Berücksichtigung dieser unterschiedlichen Längenskalen in einem einzelnen Modell ist bisher nicht möglich [8], [9].

Bereits die numerische Darstellung der reinen Fluidodynamik einer Mehrphasenströmung birgt enorme Herausforderungen wie bewegliche Phasengrenzflächen oder Dichte und Viskositäten unterschiedlicher Größenordnungen. Durch das Hinzufügen von Stoffübergang und -transport zwischen beziehungsweise in den Phasen und der chemischen Reaktion wird die Komplexität des Systems noch einmal deutlich erhöht. Hierbei ergeben sich Herausforderungen wie zum Beispiel Konzentrationsgrenzschichten die deutlich kleiner sind als die fluiddynamische Grenzschicht (high pecelet number problem) sowie steile Gradienten und Sprünge in den Konzentrationen der Reaktionspartner. [10]

- Fehlende Korrelationen bei industriell relevanten Reaktionsbedingungen: Eine Großzahl der industriellen Prozesse läuft bei erhöhten Temperaturen und Drücken unter Verwendung von organischen Systemen ab. Demgegenüber befasst sich die Großzahl an publizierten Veröffentlichungen mit wässrigen Systemen wie CO_2 /Wasser oder Luft/Wasser bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck. Aufgrund dieser Unterschiede sind die hieraus abgeleiteten Korrelationen nur bedingt auf die industriellen Reaktionssysteme anwendbar, wodurch die Hochskalierung von Labor- und Pilotmaßstab auf Systeme im kommerziellen Maßstab eine große Herausforderung darstellt. [4], [5]
- Unzureichendes Verständnis für die starken Abhängigkeiten zwischen Reaktionskinetik, Stoffübergang und Fluidodynamik: Diese drei physiko-chemischen Vorgänge stehen in einem sehr engen Wechselspiel und beeinflussen sich dabei gegenseitig (siehe Abb. 1.1). Diese Abhängigkeiten sind seit Langem bekannt. So wird bereits seit den 1920ern die Verstärkung des Stoffübergangs durch die chemische Reaktion mittels empirische ermittelter Enhancement-Faktoren berücksichtigt [6], [11]. Der Einfluss der Fluidodynamik einer Blasenströmung auf Stoffübergang und chemische Reaktion wird dabei jedoch nicht mit einbezogen. Stattdessen wird der Bereich außerhalb der Grenzschicht, jedoch im Nahbereich der Blase meist als ideal durchmischt angenommen. Folglich ist der Einfluss der nicht idealen Vermischung auf den Stoffübergang und die chemische Reaktion im Nahbereich einer Blase auch heutzutage noch unzureichend verstanden. [6]

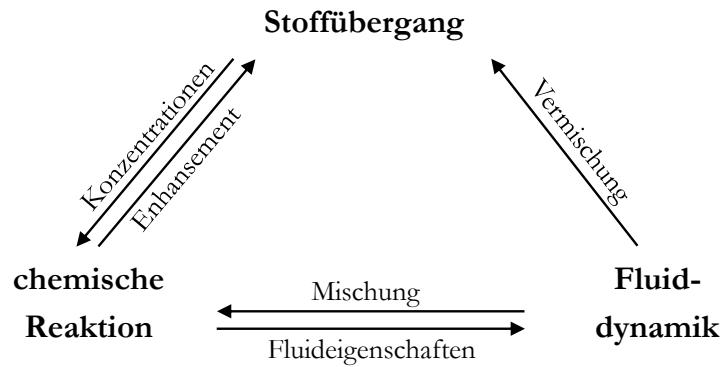


Abb. 1.1: Abhängigkeiten zwischen Stoffübergang, Fluid-dynamik und chemischer Reaktion.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die zuletzt genannten Abhängigkeiten und das Wechselspiel der erwähnten physiko-chemischen Prozesse. Das Ziel ist dabei die Untersuchung des Einflusses der nicht idealen Vermischung im Nahbereich der Blase auf die chemische Reaktion, im Folgenden als Mischungsmaskierung bezeichnet. Der Einfluss der Mischungsmaskierung auf die Reaktion wird dabei anhand der Selektivität der Reaktion betrachtet. Als Modellsystem für diese Untersuchung wird die Toluoloxidation gewählt. Diese wird anhand eines selektiven Reaktionsnetzwerkes bestehend aus konkurrierenden Folge- und Parallelreaktionen abgebildet. Dies ist eine notwendige Voraussetzung, um den Einfluss der nicht idealen Vermischung auf den Verlauf der Reaktion und das entstehende Produktspektrum beschreiben und nachweisen zu können. Des Weiteren handelt es sich um eine industriell relevante, autokatalytische Kettenreaktion, wodurch sie ein gutes Beispiel für viele Oxidationsreaktionen organischer Lösemittel wie beispielsweise die Autoxidation von Cyclohexan darstellt.

Um den gegenseitigen Einfluss der einzelnen physiko-chemischen Prozesse aufeinander herauszuarbeiten, ist eine isolierte Betrachtung jedes einzelnen Prozesses nötig. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die unabhängige Untersuchung der chemischen Reaktion eines Gas-Flüssigsystems dar, da sie sehr eng an dem Stoffübergang des gasförmigen Reaktionseduktes gekoppelt ist. Kinetische Modelle industriell relevanter Gas-Flüssigreaktionssysteme werden in zweiphasigen Messapparaturen vermessen, indem entweder das Reaktionsgas mit hohen Gasgehalten durch die Flüssigphase dispergiert wird, oder in einem stark reduzierten System, in dem die beiden Phasen an einer definierten und bekannten Phasengrenzfläche in Kontakt treten. Im ersten Fall muss die Phasengrenzfläche über Korrelationen bestimmt werden, wodurch der berechnete Stoffübergang und folglich auch die ermittelte Reaktionskinetik in hohem Maße von der Güte der angewendeten Korrelation abhängt. Im zweiten Fall wird vom thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen, weshalb der Stoffübergang durch Druck, Temperatur bestimmbar ist. Gas- wie auch Flüssigphase müssen jedoch kontinuierlich gerührt werden, um eine ideale Durchmischung zu erreichen. Dies

führt zu einem Zielkonflikt zwischen der idealen Durchmischung und der Kenntnis des Stoffübergangs beziehungsweise einer bekannten und stabilen Phasenfläche. [6], [12]

Für die im Folgenden beschriebene Untersuchung der Mischungsmaskierung wird in mehreren Teilschritten vorgegangen. In einem ersten Schritt wird eine Reaktionskinetik ohne Einfluss des Stoffübergangs betrachtet. Um den zuvor dargestellten Zielkonflikt zwischen idealer Vermischung und bekanntem Stoffübergang zu umgehen, wird ein neues Reaktorkonzept entwickelt. Die zugrundeliegende Idee ist hierbei, dass der Stoffübergang und die Reaktion an unterschiedlichen Orten, und damit räumlich entkoppelt stattfinden. Diese räumliche Entkopplung erlaubt die Untersuchung der Reaktionskinetik in homogener flüssiger Phase ohne jegliche Stofftransportlimitierung (siehe Kapitel 3).

Das Ziel ist dabei die Entwicklung eines effektiven kinetischen Modells für technische Zwecke. Wie der Literaturüberblick in Kapitel 2.2 zeigt, enthalten viele Veröffentlichungen detaillierte Reaktionsnetzwerke mit Reaktionsspezies, die nicht quantitativ gemessen werden können und in kleinen Mengen entstehen. Für technische Zwecke sind diese Spezies nicht von Interesse. Um ein belastbares und robustes kinetisches Modell zu bestimmen, werden daher ausschließlich experimentell zugängliche und messbare Spezies in das Reaktionsnetzwerk mit aufgenommen.

Um ein Verständnis der Abhängigkeiten und Wechselwirkungen zwischen der Fluidodynamik, Stoffübergang und chemischer Reaktion zu erhalten wird in einem zweiten Schritt eine reaktive Strömung um eine Einzelblase betrachtet. Hierfür wird mittels einer direkten numerischen Simulation (kurz: DNS) die zuvor ermittelte Reaktionskinetik im Nahbereich der Blase lokal aufgelöst (siehe Kapitel 4).

Zur Validierung dieser numerischen Simulation werden diese Ergebnisse in einem dritten Schritt experimentellen Daten gegenübergestellt. Hierfür wurde die betrachtete Toluoloxidation in einem Blasensäulenversuch unter industriellen Reaktionsbedingungen bei 190°C und 30 bar durchgeführt. Für diese Validierung wurde eine Versuchsanlage um einen transparenten Hochdruckblasensäulenreaktor aufgebaut (siehe Kapitel 5).

Für eine tiefergehende Studie der Mischungsmaskierung wird in einem vierten Schritt anhand des in Kapitel 4 eingeführte DNS-Modell einer reaktiven Einzelblase aufgezeigt wann beziehungsweise bei welchen Reaktionen eine Mischungsmaskierung auftritt und wodurch diese verursacht und beeinflusst wird (siehe Kapitel 6).

Um die Mischungsmaskierung einer reaktiven Blasenströmung auch bei Reaktorauslegungen in großskaligen Simulationen wie Euler-Euler und Euler-Lagrange Rechnungen abzubilden, wird in

einem fünften Schritt ein reduziertes Modell entwickelt (siehe Kapitel 7). Anhand der Eingangsparmeter der Reaktionskinetik und der Verweilzeitverteilung der aus der Blase übergehenden Gas-komponente ergibt sich hierbei eine effektive Reaktionskinetik unter Berücksichtigung aller relevanten Strömungsmechanischen Effekte.

2. Grundlagen

2.1 Reaktoren zur Bestimmung einer Gas-Flüssigreaktionskinetik

Um die Kinetik einer Gas-Flüssigreaktion isoliert und ohne Beeinflussung des eng mit ihr verbundenen Stofftransports und -übergangs zu betrachten, muss die Fluidodynamik sowie Stofftransportwiderstände und -eigenschaften bekannt sein. In der Vergangenheit kam hierfür ein breites Spektrum an Reaktoren zur Anwendung. Die meisten dieser Reaktoren können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- Reaktoren mit bekannter Phasengrenzfläche [13]–[17] und
- Reaktoren mit unbekannter Phasengrenzfläche [18]–[24].

Im Folgenden werden diese beiden Ansätze vorgestellt und ihre Vor- und Nachteile beschreiben.

2.1.1 Reaktoren mit bekannter Phasengrenzfläche

Dieses Vorgehen findet zumeist Anwendung in Ansätzen mit Volumina kleiner 50 ml und kann daher als Labormaßstab bezeichnet werden. Häufig verwendete Reaktortypen sind dabei der Jet-Reaktor (siehe Abb. 2.1a), Reaktoren mit definierten benetzten Oberflächen, wie eine benetzte Säule oder Kugel (siehe Abb. 2.1b-c) sowie ein gerührter Batch- oder Semibatchreaktor (siehe Abb. 2.1d) [12].

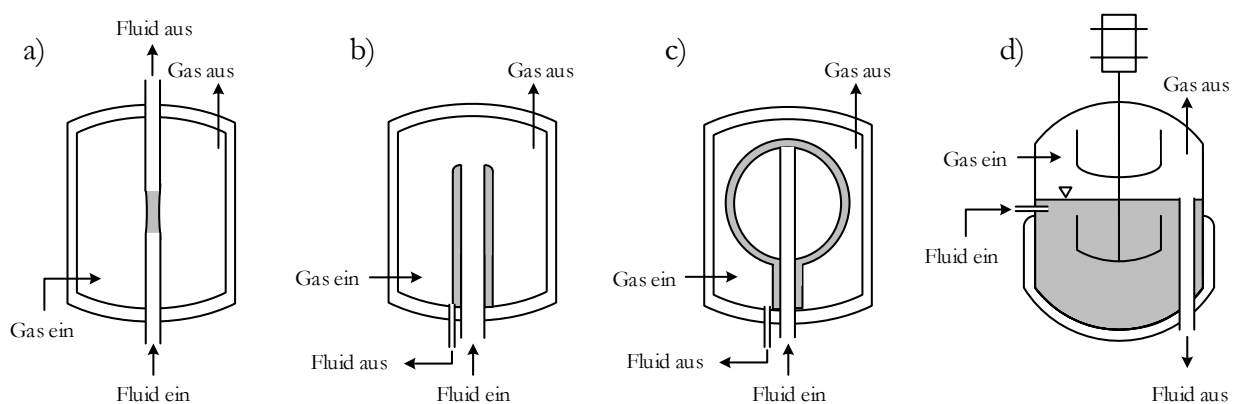


Abb. 2.1: Schematisch Darstellung eines Kinetikreaktors mit bekannter Phasengrenzfläche.

Der Vorteil einer bekannten Phasengrenzfläche ist, dass der Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigphase berechnet werden kann, sofern das thermodynamische Gleichgewicht und die Transporteigenschaften, wie binäre Diffusions- und Henry-Koeffizienten aller gasförmigen und flüssigen Komponenten bei den gegebenen Betriebsbedingungen bekannt sind. Damit ist es möglich, eine vom Stoffübergang und -transport unabhängige Reaktionskinetik zu ermitteln.

Für eine sinnvolle Bestimmung einer Reaktionskinetik mittels der genannten Reaktortypen muss die zu vermessende Reaktion auf einem hinreichend langsamen Zeitskalen ablaufen. Die Kontaktzeit zwischen Gas- und Flüssigphase des Jet-Reaktors (siehe Abb. 2.1 a) und des Reaktors mit benetzter Oberfläche (siehe Abb. 2.1 b-c) ist typischerweise kleiner einer Sekunde [12]. Um eine Reaktion zu vermessen, muss diese folglich auf einer ähnlichen oder langsameren Zeitskala stattfinden. Die Reaktion darf jedoch nicht wesentlich schneller als der durch die Betriebsbedingungen erzeugte Stoffübergang und -transport sein. Ist dies der Fall, wird der Umsatz der Reaktion nicht von der Reaktionskinetik bestimmt, sondern vom Stofftransport des am langsamsten transportierten Edukts. Die Reaktion ist stofftransportlimitiert. [25]

Der am weitesten verbreitete Reaktortyp ist der gerührte Batch- beziehungsweise Semibatchreaktor, weshalb im Folgenden auf diesen näher eingegangen wird. Hierbei wird eine stehende, meist leicht gerührte Flüssigkeit mit einem großen Gasvolumenstrom überströmt. Durch die Größe des Gasvolumenstroms kann die Konzentration des Gases als konstant angenommen werden. Die Kontaktzeit zwischen Gas- und Flüssigphase kann beliebig verlängert werden.

Voraussetzung für eine bekannte Phasengrenzfläche ist sehr vorsichtiges Rühren, wodurch die Flüssigphase nicht ideal durchmischt wird und sich Gradienten des gelösten Gases in der Flüssigphase einstellen. Weiterhin wird durch die glatte Oberfläche der Stoffübergang reduziert, sodass die Stoffübergangskoeffizienten eine Größenordnung kleiner sind als die der anderen vorgestellten Reaktortypen. Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen nötigen Reaktionszeitskala führt dies zu einer weiteren Einschränkung bezüglich schneller Reaktionen.

Aus einer kontinuierlich überströmenden Gasphase resultiert eine kontinuierliche Verdampfung der flüssigen Komponenten. Dies kann bei Oxidationsreaktionen organischen Flüssigkeiten, wie beispielsweise Toluol oder Cyclohexan, zu explosiven Gasgemischen führen. Sollen diese verhindert werden muss entweder die Sauerstoffkonzentration im Gas so weit reduziert werden, dass die Explosionsgrenzen nicht erreicht werden, oder der Volumenstrom des Gases muss so groß gewählt werden, dass die Konzentration der verdampften organischen Flüssigkeit die Explosionsgrenzen nicht erreicht. Beide Szenarien sind nicht erstrebenswert, da mit einer sehr niedrigen Sauerstoff-

bzw. Gaskonzentration die Reaktion in nur sehr geringem Maße ablaufen kann. Ein hoher Volumenstrom des Gases führt auf der anderen Seite zu einem großen, nicht vernachlässigbaren Austrag an organischer Flüssigkeit.

Alternativ kann durch eine Erhöhung der Temperatur auch die Gasphase soweit mit organischem Dampf angereichert werden, dass sich die Konzentration der organischen Phase im Gas oberhalb der Explosionsgrenze befindet. Um weiterhin eine konstante Konzentration der Gaskomponente zu gewährleisten, muss allerdings weiterhin ein Gasvolumenstrom aufgeprägt werden, wodurch es wieder zu einem erheblichen Austrag an organischer Phase aus dem Reaktor kommt.

Um den unerwünschten Austrag flüssiger (organischer) Phase zu minimieren, wird das ausströmende Gas über einen nachgeschalteten Kondensator geleitet mit einer anschließenden Rückführung der kondensierten flüssigen Phase [13]–[16]. Eine weitere Möglichkeit ist das Aufsättigen des einströmenden Gasstromes mit der flüssigen Komponente, bevor dieser in den Reaktor eintritt.

2.1.2 Reaktoren mit unbekannter Phasengrenzfläche

In diesem Ansatz wird, wie in Abb. 2.2 schematisch dargestellt, das Gas direkt durch die flüssige Phase geführt. Es wird dabei als möglichst kleine Blasen und mit einem maximalen Eintrag an Rührleistung eingebracht. Dadurch wird eine maximale Stoffübertragung gewährleistet. Bei diesem Vorgehen kann die Phasengrenzfläche nicht direkt bestimmt werden. Wird jedoch sichergestellt, dass die Gaskonzentrationen der ein- und ausströmenden Flüsse konstant sind, kann aufgrund des sehr hohen Stoffübergangs die gelöste Gaskonzentration als die im Gleichgewicht maximale Konzentration $c_{O_2,max}^{fl}$ angenommen werden. Diese wiederum ist lediglich eine Funktion von Druck und Temperatur und kann als konstant betrachtet werden solange die Reaktionsgeschwindigkeit der zu vermessenden Reaktion deutlich langsamer als der Stoffübergang ist. Ist dies nicht der Fall, kann sich die Flüssigphase nicht mit der gelösten Gaskomponenten aufsättigen, wodurch die Annahme, dass diese ihrer maximalen Löslichkeit $c_{O_2,max}^{fl}$ entspricht, nicht zutrifft. Damit ist die Konzentration des gelösten Gases nicht bekannt.

Auch bei diesem Vorgehen muss eine explosive Gasphase am Austritt des Reaktors beachtet werden. Aufgrund des hohen Eintrags an Rührleistung und der Abwesenheit einer akkumulierten Gasphase wird am Reaktorausritt sowohl Gas- als auch Flüssigphase austreten. Um eine konstante Flüssigphasenmenge zu gewährleisten, muss die ausgetragene Flüssigphase abgetrennt und zurückgeführt werden.

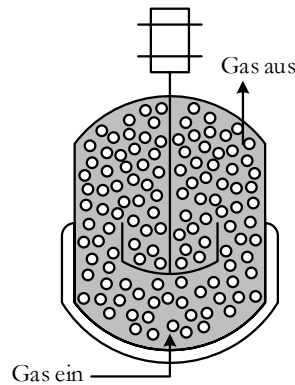


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Kinetikreaktors mit unbekannter Phasengrenzfläche.

In beiden vorgestellten Ansätzen, mit bekannter und unbekannter Phasengrenzfläche, muss eine potenziell explosive Gasphase berücksichtigt werden. Des Weiteren kann in keinem der beiden Ansätze eine Bilanz der Gasphasenspezies aufgestellt werden. Wird von einer ideal durchmischten Flüssigkeit ausgegangen könnte diese Bilanz anhand der Differenz der ein- und ausströmenden Gaskonzentrationen aufgestellt werden. Da diese Ströme jedoch sehr groß sein müssen um eine ideale Durchmischung zu gewährleisten, führt diese Differenz zu einer Differenz großer Zahlen, die daher keine belastbaren Ergebnisse erwarten lässt.

2.2 Reaktionsmechanismus der Toluoloxidation

In den letzten Dekaden wurde die Toluoloxidation in einem breiten Spektrum von Prozessparametern wie Druck und Temperatur, aber auch mit verschiedenen katalytischen Materialien und einer Vielzahl an verschiedensten Reaktoren untersucht. Die meisten dieser Studien können in drei Gruppen gegliedert werden:

- Oxidationen mit Kobaltkatalysatoren gelöst in Essigsäure [13], [14], [22], [23], [26]
- Oxidationen in Kobaltkatalysatoren in reinem Toluol [18]–[21], [27]
- Oxidationen mit Bromid- oder anderen metallischen Katalysatoren in unpolaren Lösemiteln [28], [29]

In all diesen Studien wird die Toluoloxidation als autokatalytische Reaktion basierend auf einer radikalischen Kettenreaktion beschrieben. Die Kettenreaktion wird hierbei in die drei Abschnitte Initiierung, Propagation und Terminierung unterteilt. Toluol reagiert dabei mit Sauerstoff zu den Produkten Benzaldehyd (PhCHO), Benzylalkohol (PhCH_2OH) und Benzoesäure (PhCOOH) (siehe Abb. 2.3). Darüber hinaus werden häufig kleine Mengen an Chinonen und Kresolen (in allen isomeren Konstellationen) sowie CO und CO_2 erwähnt. Zudem spielen in den meisten Studien Peroxide — zumeist Benzylhydroperoxid (PhCH_2OOH) — eine zentrale Rolle für den Transport des Radikals innerhalb der Reaktionskette [13]–[15], [17], [22], [26], [28], [29]. Jedoch haben nur

zwei Autoren die Konzentration des PhCH_2OOH nachgewiesen. 1993 untersuchte Vasvári und Gál die mit AIBN (Azobis(isobutyronitril)) initiierte Toluoloxidation. Sie nutzen Chemilumineszenz und HPLC für die Komponentenanalyse und konnten das PhCH_2OOH in ähnlichen Konzentrationen wie Benzylalkohol nachweisen [15]. 2005 führten Hermans et al. die Toluoloxidation ohne Initiator oder Katalysator durch und zeigten, dass für Toluolumsätze kleiner 3 % die Konzentration des PhCH_2OOH die des PhCH_2OH übersteigt [17], [30], [31]. Weiterhin postulierten sie bimolekulare Reaktionen des Hydroperoxids mit sich selbst und anderen Zwischenprodukten als zentrale Reaktionen für die Propagation der radikalischen Reaktionskette, wie in den nachfolgenden Absätzen dargelegt wird. Sandhiya und Zipse bestätigten die zentrale Rolle der bimolekularen Reaktionen des PhCH_2OOH mit thermochemischen Berechnungen [32].

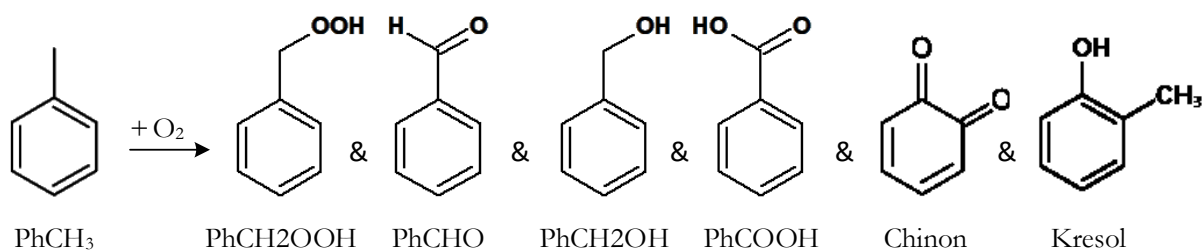


Abb. 2.3: Reaktionsprodukte der Toluoloxidation.

In Folgenden wird das Reaktionsnetzwerk der Toluoloxidation anhand der drei Teilschritte Initiierung, Propagation und Terminierung genauer beschrieben. Aufgrund der großen Anzahl an Veröffentlichungen zur Oxidation von Toluol befindet sich im Anhang A.2 eine weitere Übersicht der aus meiner Sicht wichtigsten Veröffentlichungen.

INITIIERUNG: In den meisten betrachteten Studien wird das Reaktionsnetzwerk mittels eines Initiator- oder Katalysatorradikals gestartet, wie in Gl. 2.1 dargestellt. In Abwesenheit eines solchen Starterradikals X^* wird angenommen, dass Sauerstoff mit Toluol reagiert, und sich dabei ein Benzylradikal (PhCH_2^*) und ein Hydroperoxidradikal (HO_2^*) bildet (Gl. 2.2). Das PhCH_2^* reagiert in Gl. 2.3 und 2.4 mit Sauerstoff und Toluol über das Benzylhydroperoxidradikal (PhCH_2OO^*) weiter zum Benzylhydroperoxid (PhCH_2OOH). Wie Sandhiya und Zipse in [32]–[34] zeigen, sind Reaktion 2.3 und 2.4 aus energetischer Sicht eher ungünstig und scheinen daher, entgegen bisheriger Annahmen, eher eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die dadurch eher schleppend verlaufende Produktion von PhCH_2OOH und deren Weiterreaktion durch schnelle Propagationsreaktionen mit zunehmender Peroxidkonzentration sind damit eine mögliche Erklärung für den selbstbeschleunigenden Charakter der autokatalytischen Reaktion. Aus diesem Grund werden die Reaktionen 2.3 und 2.4 in dieser Arbeit der Initiierung zugeordnet, auch wenn sie streng genommen zu

den Propagationsreaktionen gehören. Abb. 2.4 fasst die nicht-katalysierte Initiierung des Reaktionsnetzwerkes grafisch zusammen.

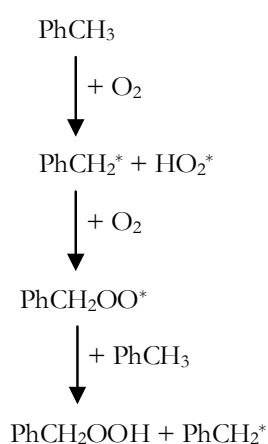
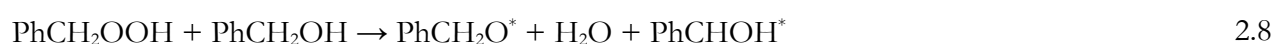
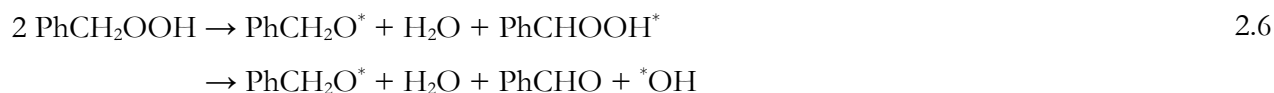
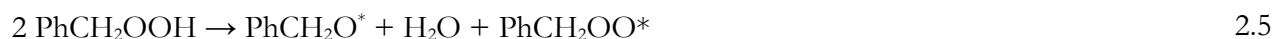


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Initiierung.

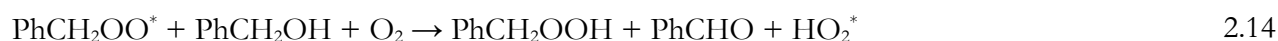
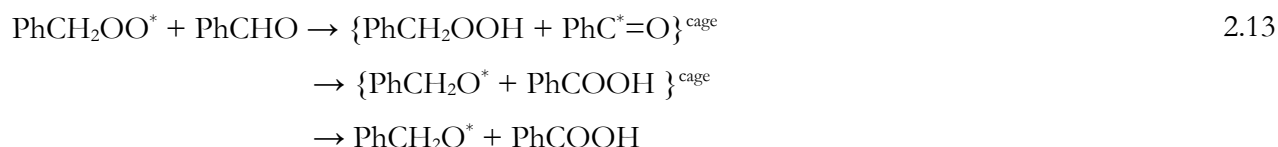
PROPAGATION: In der jüngeren Literatur nimmt das Benzylhydroperoxid (PhCH_2OOH) und sein Radikal (PhCH_2OO^*) eine zentrale Rolle in der Propagation ein. So erweiterten Hoorn et al. ausgehend von der grundlegenden Stöchiometrie der Reaktion das Reaktionsnetzwerk um PhCH_2OOH und PhCH_2OO^* , wodurch die experimentellen Daten besser abgebildet werden konnten. Hierbei postulierte er einen quasistationären Zustand des Peroxids und seines Radikals. Unter der weiteren Annahme, dass die beiden Spezies nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, konnten die Reaktionsterme in Abhängigkeit der anderen Reaktionen ausgedrückt werden, sodass die beiden Spezies nicht gemessen werden mussten.

Hermans et al. bestimmten bimolekulare Reaktionen des PhCH_2OOH als hauptsächlicher Mechanismus der Radikalfortpflanzung innerhalb der Kettenreaktion [17], [30]. Sandhiya und Zipse bestätigten dies in thermochemischen Berechnungen [32]–[34]. Wie in den Gleichungen 2.5 bis 2.9 gezeigt, reagiert das PhCH_2OOH hierbei mit sich selbst und allen anderen Zwischenprodukten,

die über eine endständige C-H oder O-H Bindung verfügen [17], [30]. Diese bimolekularen Reaktionen sind deutlich schneller und wahrscheinlicher als ein unimolekularer Zerfall des PhCH₂OOH (Gl. 2.10 bis 2.12) [32]–[34].



Die Berechnung der Energiebarrieren für die Abstraktion des (α)H durch PhCH₂OO* von allen anderen Zwischenprodukten zeigt eine sehr große Reaktivität des Peroxo-Radikals gegenüber PhCHO und PhCH₂OH. Wie Hermans et al. zeigen, kann daraus die Co-Oxidation des PhCHO (Gl. 2.13) und des PhCH₂OH (Gl. 2.14) abgeleitet werden. Die Co-Oxidation des Aldehyds läuft dabei über eine Franck-Robinowitch Käfig-Reaktion ab, während die Co-Oxidation des Alkohols analog abläuft zu den Co-Oxidationen des Cyclohexanols und des 1-Phenylethanol bei der Autoxidation von Cyclohexan [17], [30], [31].



Eine weitere bimolekulare Reaktion des PhCH₂OOH ist dessen Dehydrierung zu PhCHO wie sie in Gl. 2.15 beschrieben wird und von Hoorn et al. [19] als auch Vasvári und Gál [15] eingeführt wurde. PhCOOH hat hierbei die Funktion eines Katalysators.



Vasvári und Gál detektierten in ihren Versuchen kleine Mengen an H_2O_2 , weshalb sie die Oxidation des PhCHO mit H_2O_2 (siehe Gl. 2.16 und 2.17) in ihr Reaktionsnetzwerk mit aufnahmen. Die Herkunft des H_2O_2 wird dadurch jedoch nicht geklärt.

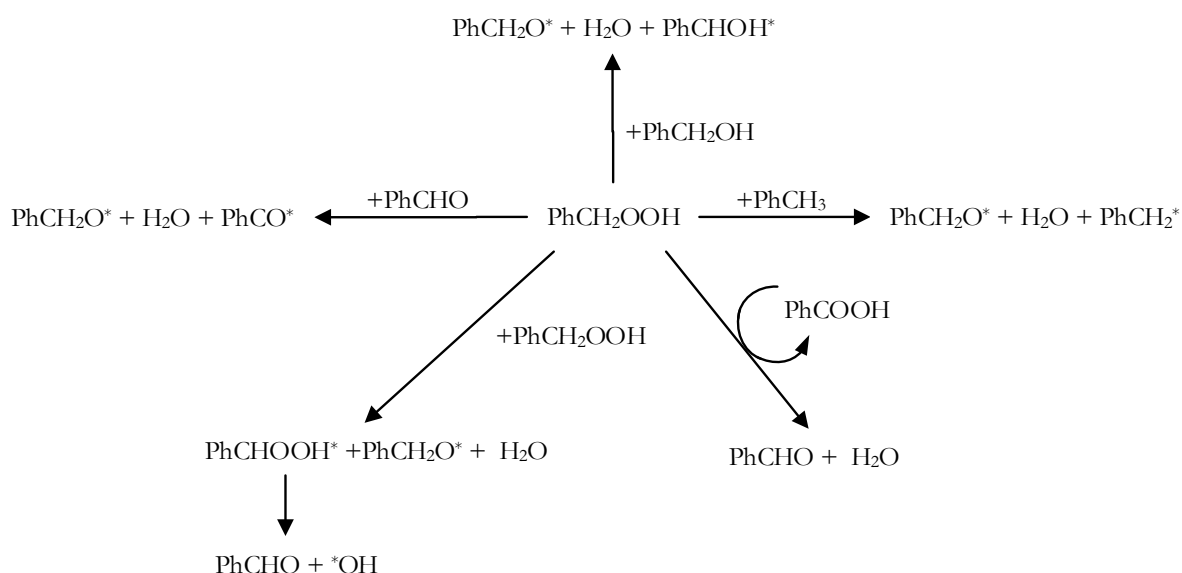
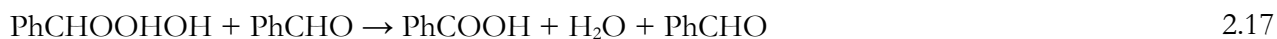


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Propagation.

In Abb. 2.5 werden die bimolekularen Propagationsreaktionen des PhCH_2OOH mit sich selbst und anderen Zwischenprodukten zusammengefasst. Die zentrale Position des PhCH_2OOH verdeutlicht dabei dessen zentrale Stellung für die Reaktionsfortpflanzung innerhalb des Reaktionsnetzwerkes.

TERMINIERUNG: Die Co-Oxidation des PhCH_2OH (Gl. 2.14) führt zur Bildung von HO_2^* -Radikalen, die, wie in den Gl. 2.18 und 2.19 beschrieben, weiter reagieren und H_2O_2 erzeugen. Durch die Gleichgewichtsreaktion in Gl. 2.19 wird die Menge an PhCH_2OO^* reduziert, während HO_2^* zunehmend produziert wird und schließlich, bei einem Umsatz von Toluol von 3% die Rolle des Radikalträgers in der Reaktionsfortpflanzung übernimmt. Dies führt zu einer Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit und verändert den zuvor beschriebenen Mechanismus drastisch. Der von Hermans et al. eingeführte und von Sandhiya et al. bestätigte Reaktionsmechanismus mit

PhCH₂OO* als hauptsächlichen Radikalträger ist daher nur für geringe Umsätze von Toluol (kleiner 3 %) gültig [17], [32]. Anschließend übernimmt aufgrund des Gleichgewichtes zwischen PhCH₂OO* und HO₂* das HO₂*-Radikal die Rolle des Radikalträgers. Der hieraus resultierende Reaktionsmechanismus ist nicht bekannt.



Die Produktion von HO₂* bzw. H₂O₂ und die daraus resultierende Veränderung des Reaktionsmechanismus steht im Einklang mit den Studien von Vasvári und Gál [15], die kleine Mengen von H₂O₂ nachgewiesen haben, jedoch keine Erklärung für dessen Herkunft finden konnten, sowie Studien von Morimoto und Ogata [13], [14], die eine Änderung der Reaktionsordnung in Sauerstoff festgestellt haben, welche ebenfalls mit der Produktion des HO₂* bzw. H₂O₂ erklärt werden kann.

Da sich das Verhältnis der Konzentrationen des Alkohols und des Aldehyds im Verlauf der Reaktion stets ungleich eins einstellt, kamen Vasvári und Gál zu dem Schluss, dass der Russel-Mechanismus (Gl. 2.20) nicht die einzige Terminierungsreaktion sein kann. Zur Rekombination und Abbau des PhCH₂OO*-Radikals führten sie daher zusätzlich die Reaktionen in Gl. 2.21 bis 2.23 ein.



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Oxidation von Toluol ein komplexes Reaktionsnetzwerk ist. Es basiert auf einer radikalischen Kettenreaktion und beinhaltet viele verschiedene Zwischenprodukte wie Peroxide und Radikale. Insbesondere das Benzylhydroperoxid und sein Radikal spielen eine zentrale Rolle bei der Reaktionsfortpflanzung. Die radikalischen Teilreaktionen laufen sehr schnell ab, weshalb die meisten (radikalischen) Zwischenprodukte analytisch nur sehr schwer zugänglich sind. Die sehr kurze Halbwertszeit dieser Zwischenprodukte führt weiterhin dazu, dass diese in sehr niedrigen Konzentrationen vorkommen, weshalb sie in einer makroskopischen Reaktionskinetik vernachlässigt werden können.

2.3 Blasenumströmung

Bei der Umströmung von Blasen bilden sich verschiedene Blasenformen und -größen sowie Relativgeschwindigkeiten und Strömungsmuster um die Blase aus. Die Einflussparameter sind Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Erdbeschleunigung, Blasendurchmesser und Druck. Die typischen Formen sind sphärisch, elliptisch und schirmförmig. Überwiegt der Einfluss der Oberflächenspannung, sind die Blasen kugelförmig. Je größer der Einfluss der hydrostatischen Druckdifferenz oder der Trägheitskräfte wird, desto mehr nimmt die Blase eine sphärische Form an. Überwiegen viskose Kräfte über die Oberflächenspannung, werden die Seiten der Blasen von der Flüssigkeit nach hinten gezogen, wodurch eine schirmförmige Blase entsteht (engl.: cap). In hoch viskosen Flüssigkeiten kommt zudem eine Blasenform vor, die als „skirted“ bezeichnet wird. Dabei werden die Seiten noch weiter nach hinten gezogen als bei Schirmlblasen und mit einem dünnen Film verbunden, wie in Abb. 2.6e dargestellt. Unter realen Bedingungen können die Formen von Blasen oszillieren [35]–[37].

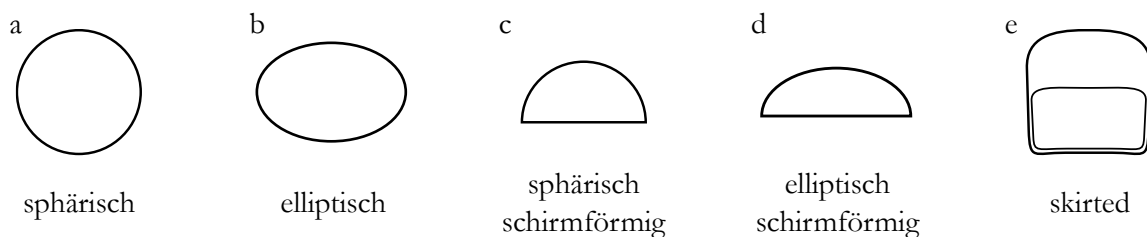


Abb. 2.6: Typische Blasenformen.

Durch das Bilden und Ablösen eines Wirbels kann es zu verschiedenen Mischungseffekten kommen, was sich auf die Selektivität der Reaktion auswirken kann [35]. Es wird zwischen drei verschiedene Arten von Nachläufen unterschieden (siehe Abb. 2.7). Bei niedrigen Reynolds-Zahlen löst sich die Strömung nicht von der Blasenoberfläche ab, es entsteht ein geschlossener Nachlauf ohne Wirbel. Dieser Fall wird auch als Stokes-Strömung bezeichnet und ist in Abb. 2.7a dargestellt. Kommt es zur Strömungsablösung, bilden sich zwei stationäre Wirbel direkt hinter der Blase wie in Abb. 2.7b gezeigt. Dieses Gebiet wird als primärer Nachlauf bezeichnet, das Gebiet weiter stromabwärts als sekundärer Nachlauf. Bei hohen Reynolds-Zahlen kommt es zu periodischen Wirbelablösungen. Der sich bildende Wirbel beginnt dabei an der Blasenrückseite hin und her zu schwanken, bis er schließlich von der Blase abreißt. Wie in Abb. 2.7c gezeigt, ist der Nachlauf dabei instationär. Der abgerissene Wirbel wird stromabwärts getragen, wo er sich in die Bulkphase einmischet. Aufgrund der Wirbelablösung wird von einem offenen Nachlauf gesprochen. Turbulente Strömungsbedingungen werden selten beobachtet, da die Turbulenz zum Zerfall der Blase führt [35], [38].

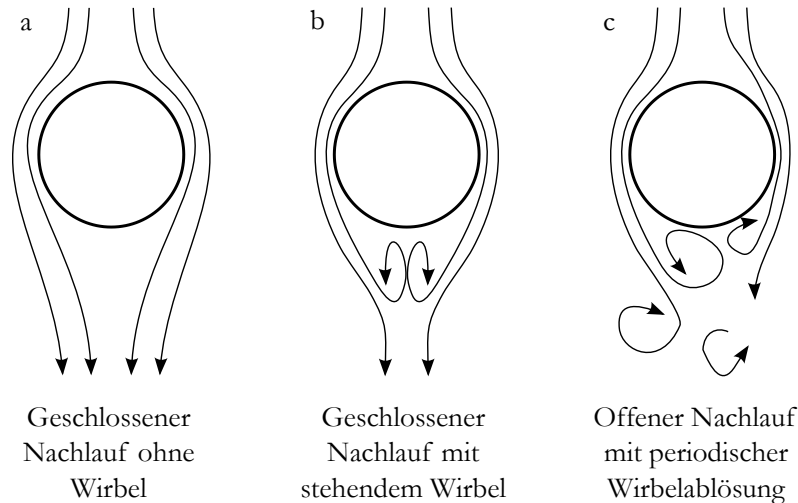


Abb. 2.7: Verschiedene Typen des Nachlaufs einer Blasenströmung.

Die Entwicklung der Rezirkulation hat verschiedene Ursachen: Sehr kleine Blasen und solche, deren Oberfläche mit oberflächenaktiven Komponenten besetzt sind, verhalten sich wie Festkörper; es gilt die Haftbedingung. Die Geschwindigkeit an der Blasenoberfläche ist gleich Null, wodurch die Flüssigkeit gesichert wird und ihre kinetische Energie ab einem gewissen Punkt nicht mehr ausreicht, um der Kontur der Oberfläche zu folgen. Bei größeren Blasen deren Oberflächen frei von oberflächenaktiven Komponenten sind, liegt hingegen eine Gleitbedingung vor, die Geschwindigkeit an der Blasenoberfläche ist hier ungleich Null, die Tangentialspannungen in der Flüssigkeit ist gering. Die Wirbelstärke steigt folglich antiproportional zur Krümmung an. Bei sphärischen Blasen ist die Krümmung gering, es bilden sich keine Wirbel. Bei elliptischen und schirmförmigen Blasen ist die Krümmung höher, sodass sich bereits bei geringeren Reynolds-Zahlen Wirbel bilden und ablösen [35], [39].

2.4 Charakteristische Kennzahlen reaktiver Blasenströmungen

Als dimensionslose Kennzahlen werden Kenngrößen für die Beschreibung von Ähnlichkeitsgesetzen mit der Dimension Eins bezeichnet. Sie sind die Grundlage für den Vergleich physikalischer Vorgänge, z. B. von Strömung, Stofftransport und Reaktion, in geometrisch ähnlichen Prozessen [40]. Damit ermöglichen sie eine Charakterisierung der physikalischen Vorgänge unabhängig von der Größenskala.

Für die Beschreibung reaktiver Blasenströmungen werden häufig dimensionslose Kennzahlen verwendet. Im Folgenden werden diese den Gruppen Blasenströmung, Stofftransport, reaktive Strömung und Reaktionstechnik zugeordnet.

2.4.1 Kennzahlen zur Beschreibung der Blasenströmung

Die Blasenströmung und -bildung wird mit Hilfe von vier dimensionslosen Kennzahlen beschrieben: Die Eötvös und die Morton-Zahl charakterisieren die Blasenform, die Reynolds-Zahl die Blasenströmung inklusive des Nachlaufs, die Weber-Zahl die Blasenbildung.

Die Reynolds-Zahl ist ein Proportionalitätsfaktor zum Vergleich mechanisch ähnlicher Strömungen und gibt das Verhältnis aus Trägheits- und Reibungskraft an.

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{u^{\text{rel}} d_b}{\nu} \quad 2.24$$

Dabei ist u^{rel} die Relativgeschwindigkeit der Blase zur Flüssigkeit, d_b der Blasendurchmesser als charakteristische Länge und ν die kinematische Viskosität. Die Reynolds-Zahl beschreibt die Umströmung der Blase. Bei höheren Reynolds-Zahlen löst sich die Strömung im Nachlauf ab und bildet einen stationären Wirbel, ab einer kritischen Reynolds-Zahl lösen sich die Wirbel periodisch ab.

Die Eötvös-Zahl gibt das Verhältnis aus Auftriebs- und Oberflächenkraft an:

$$Eo = \frac{\text{Auftriebskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} = \frac{\Delta\rho g d_b^2}{\sigma} \quad 2.25$$

Dabei ist $\Delta\rho$ die Differenz der Dichte der beiden Fluide, g die Erdbeschleunigung und σ die Oberflächenspannung. Bei niedrigen Eötvös-Zahlen überwiegen die Oberflächenkräfte, wodurch die Blase eher eine Kugelform einnimmt. Bei hohen Eötvös-Zahlen überwiegt die Auftriebskraft, wodurch die Blase eher eine elliptische Form einnimmt.

Die Morton-Zahl gibt das Verhältnis aus Reibungs- und Oberflächenkraft an:

$$Mo = \frac{\text{Reibungskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} = \frac{g \eta^4 \Delta\rho}{\rho^2 \sigma^3} \quad 2.26$$

Dabei ist η die dynamische Viskosität der Flüssigkeit. Die Morton-Zahl hängt nur von den Fluideigenschaften ab, jedoch nicht von der Blasengröße. Je höher die Morton-Zahl, desto eher bilden sich schirm- oder skirted-förmige Blasen aus.

Wie Weber-Zahl gibt das Verhältnis der Trägheits- und Oberflächenkraft bei der Blasenbildung am Düsenaustritt an.

$$\text{We} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} = \frac{u_D d_D \rho_{gas}}{\sigma} \quad 2.27$$

Dabei ist u_D die Geschwindigkeit des Gases am Austritt der betrachteten Düse, d_D der Durchmesser der Düse und ρ_{gas} die Dichte des Gases. Je größer die Weber-Zahl, desto größer ist der Energieeintrag des Gasstrahls, wodurch auch die dispergierende Kraft des Strahls steigt. Folglich wird bei hohen Weber-Zahlen ein breites Spektrum an Blasenformen erzeugt.

2.4.2 Kennzahlen zur Beschreibung des Stofftransportes

Der Stofftransport wird mit Hilfe von drei Kennzahlen beschrieben: die Schmidt-Zahl charakterisiert den molekularen Stofftransport, die Péclet-Zahl den konvektiven Stofftransport und die Sherwood-Zahl den Stoffübergang über Phasengrenzflächen.

Die Schmidt-Zahl ist das Verhältnis aus molekularem Impuls- und Stofftransport. Sie hängt nur von der kinematischen Viskosität ν und dem Diffusionskoeffizienten D ab und ist somit eine Stoffeigenschaft.

$$\text{Sc} = \frac{\text{kinematische Viskosität}}{\text{Diffusionskoeffizient}} = \frac{\nu}{D} \quad 2.28$$

Die Schmidt-Zahl ist ein Maß für das Verhältnis von fluiddynamischer Grenzschichtdicke zu Konzentrationsgrenzschichtdicke. Je höher die Schmidt-Zahl ist, desto steiler sind die Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht.

Die Péclet-Zahl ist das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stofftransport.

$$\text{Pe} = \frac{\text{konvektiver Stofftransport}}{\text{diffusiver Stofftransport}} = \frac{u d_b}{D} \quad 2.29$$

u ist die Konvektionsgeschwindigkeit. Des Weiteren ist die Péclet-Zahl das Produkt aus Reynolds- und Schmidt-Zahl:

$$\text{Pe} = \text{Re Sc}. \quad 2.30$$

Die Sherwood-Zahl ist das Verhältnis aus Stoffübergang durch die Phasengrenzfläche zu diffusivem Stofftransport.

$$Sh = \frac{\text{Stofftransport über Phasengrenzfläche}}{\text{diffusiver Stofftransport}} = \frac{\beta_j d_b}{D_j} \quad 2.31$$

β_j ist der Stoffübergangskoeffizient einer Komponente j , der die Stoffstromdichte \dot{n}_j und die treibende Konzentrationsdifferenz Δc_j ins Verhältnis setzt: $\beta_j = \dot{n}_j / \Delta c_j$. Die Sherwood-Zahl ist ein Maß für den Stoffübergang eines Systems.

2.4.3 Kennzahlen zur Beschreibung reaktiver Strömungen

Der Einfluss von Stofftransport auf die Reaktion kann über die Damköhler-Zahlen erster und zweiter Ordnung sowie die Hatta-Zahl charakterisiert werden.

Die Damköhler-Zahl erster Ordnung ist das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und Konvektionsgeschwindigkeit:

$$Da_I = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Konvektionsgeschwindigkeit}} = \frac{k d_b c^{n-1}}{u} \quad 2.32$$

Dabei ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, c die Konzentration des Edukts und n die Reaktionsordnung. Die Damköhler-Zahl erster Ordnung gibt an, wo die Reaktion entlang des Strömungsweges bevorzugt stattfindet. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich größer als die Konvektionsgeschwindigkeit, reagiert ein großer Teil des Edukts ab, bevor es von der Blase abtransportiert werden kann: die Reaktion findet nahe der Blasenoberfläche statt. Ist die Konvektionsgeschwindigkeit deutlich größer als die Reaktionsgeschwindigkeit, wird eine große Menge des Edukts von der Blase abtransportiert, bevor es abreagieren kann: die Reaktion findet dann vor allem im Bulk statt. Damit kann die Damköhler-Zahl erster Ordnung auch als dimensionsloser Ort der Reaktion entlang der Blasenumströmung, beziehungsweise als dimensionslose Verweilzeit des Eduktmoleküls an der Blasenoberfläche bis zu dessen Abreaktion interpretiert werden.

Die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung ist das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit.

$$Da_{II} = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Diffusionsgeschwindigkeit}} = \frac{k \delta^2 c^{n-1}}{D} \quad 2.33$$

δ ist die Dicke der Grenzschicht. Die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung gibt an, wo die Reaktion entlang des Diffusionsweges bevorzugt stattfindet. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit deutlich größer als die Reaktionsgeschwindigkeit, wird die Reaktion hauptsächlich in Bulk der Flüssigphase

ablaufen. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich größer als die Diffusionsgeschwindigkeit, läuft die Reaktion ausschließlich in der Grenzschicht um die Blase ab. Damit gibt die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung einen Hinweis darauf, ob der Reaktion einer Stofftransport- oder Kinetiklimitierung unterliegt.

Alternativ dazu kann die Hatta-Zahl verwendet werden, die der Wurzel aus der Damköhler-Zahl zweiter Ordnung entspricht:

$$Ha = \delta \sqrt{\frac{k c^{n-1}}{D}} = \sqrt{Da_{II}}. \quad 2.34$$

Es gilt die weitverbreitete Abschätzung: $Ha < 0,3$ zeigt, dass keine Reaktion im Grenzschichtfilm stattfindet, $Ha > 3$ zeigt, dass die Reaktion komplett in der Grenzschicht abläuft.

2.4.4 Kennzahlen zur Beschreibung der Reaktionstechnik

Für die Beurteilung der Reaktion werden in der Reaktionstechnik die Kenngrößen Umsatz, Ausbeute und Selektivität verwendet.

Der Umsatz eines Edukts k ist das Verhältnis aus der Menge k , die abreagiert, zur eingesetzten Anfangsmenge von k .

$$X_k = \frac{\text{umgesetzte Menge Edukt } k}{\text{eingesetzte Menge Edukt } k} = \frac{N_{k,0} - N_k}{N_{k,0}} \quad 2.35$$

Dabei ist $N_{k,0}$ die Stoffmenge der Komponente k zu Beginn der Reaktion, und N_k die Stoffmenge der Komponente k nach der Reaktion.

Die Ausbeute eines Produkts i in Bezug auf ein Edukt k ist das Verhältnis der erhaltenen Menge von i zur eingesetzten Anfangsmenge k .

$$Y_{i,k} = \frac{\text{erhaltene Menge Produkt } i}{\text{eingesetzte Menge Edukt } k} = \frac{|v_k|}{v_i} \frac{N_i - N_{i,0}}{N_{k,0}} \quad 2.36$$

Dabei ist N_i die Stoffmenge der Komponente i nach der Reaktion am Reaktorausgang; v_k und v_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Komponente.

Die Selektivität eines Produkts i in Bezug auf ein Edukt k ist das Verhältnis zur erhaltenen Menge k zur umgesetzten Menge von i .

$$S_{i,k} = \frac{\text{erhaltene Menge Produkt } i}{\text{umgesetzte Menge Edukt } k} = \frac{|v_k|}{v_i} \frac{N_i - N_{i,0}}{N_{k,0} - N_k} \quad 2.37$$

Sie lässt sich auch aus dem Umsatz und der Ausbeute berechnen:

$$S_{i,k} = \frac{X_k}{Y_{i,k}} \quad 2.38$$

2.5 Grenzschichtmodelle

Für die Betrachtung der Reaktion und des Stoffübergangs in Gas-Flüssigsystemen spielen die Vorgänge an der Phasengrenze, also am Übergang zwischen den beiden Phasen, eine zentrale Rolle. Der Aufbau der Phasengrenze unterliegt dabei der Vorstellung einer scharfen Phasengrenze ohne Ausdehnung. Auf beiden Seiten der Phasengrenze schließt sich eine dünne Grenzschicht, beziehungsweise ein Grenzfilm an (siehe Abb. 2.8). Für die Bestimmung der in und aus der Grenzschicht strömenden Flüsse $\dot{n}_j^{G,Bulk}$ und $\dot{n}_j^{L,Bulk}$ werden Grenzschichtmodelle benötigt. Aufgrund der ablaufenden Reaktion müssen diese Ströme nicht zwangsweise gleich groß sein. Den Grenzschichtmodellen liegen die folgenden Annahmen zugrunde:

- Die Grenzschicht ist sehr klein im Verhältnis zum Volumen der Bulkphase.
- Die Reaktion findet ausschließlich in Flüssigphase statt.
- An der Phasengrenze herrscht thermodynamisches Gleichgewicht.

Die am häufigsten verwendeten Grenzschichtmodelle sind das Zweifilmmodell und das Oberflächenerneuerungsmodell, welche im Folgenden vorgestellt werden.

2.5.1 Zweifilmmodell

Die von Lewis und Whitman 1923 und 1924 vorgestellte Zwei-Film-Theorie ist das am häufigsten verwendete Grenzschichtmodell [41], [42]. Sie entstand aus der Vorstellung der Wärmeübertragung zwischen einem Fluid und einer festen Oberfläche, entlang der das Fluid turbulent strömt. Sie gehört zur Klasse der eindimensionalen Grenzschichtmodelle und beschreibt die Vorgänge als stationär. Dabei werden trotz der starken Vereinfachung die wesentlichen Vorgänge abgebildet, was die weite Verbreitung des Modells erklärt.

Nach der Modellvorstellung des Zweifilmmodells besteht die Grenzschicht aus zwei stagnierenden Schichten entlang der Phasengrenzfläche (siehe Abb. 2.8). Die Konzentrationen ändern sich dabei

ausschließlich normal zur Phasengrenze entlang der ζ -Richtung und innerhalb der dünnen Grenzschicht. Aufgrund der geringen Ausdehnung der Grenzschicht kann ihre Speicherfähigkeit vernachlässigt werden, woraus der stationäre Verlauf der Konzentrationen resultiert. Das im Vergleich dazu große Volumen der Bulkphasen wird als ideal durchmischt angenommen. Die beiden Schichten werden als ruhende Filme dargestellt, wodurch der Stofftransport ausschließlich aufgrund molekularer Diffusion stattfindet. Hierfür wird in der folgenden Vorstellung der Fick'sche Diffusionsansatz verwendet.

Die Materialbilanzen der einzelnen Komponenten werden entlang der Ortskoordinate ζ , die normal von der Phasengrenzfläche in die Flüssigkeit zeigt, gelöst. Die Dicke des Gas- und Flüssigfilms δ^G und δ^L (siehe Abb. 2.8) sind Modellparameter und werden durch Absorptionsversuche bestimmt.

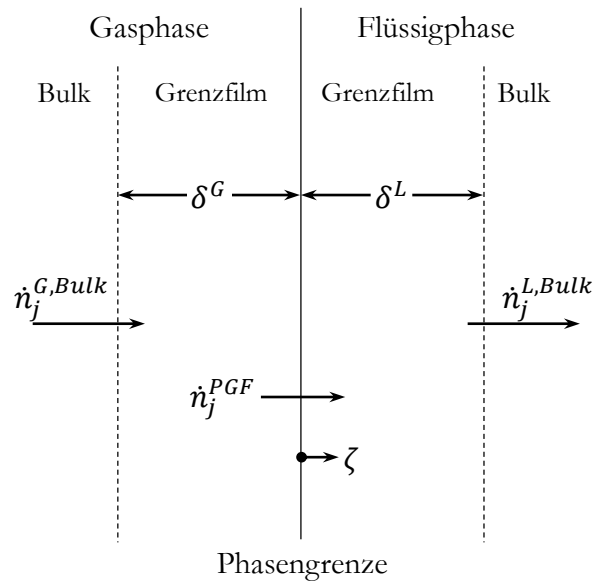


Abb. 2.8: Modellvorstellung des Zweifilmmodells mit Bilanzelementen und Austauschströmen.

Die gesuchten Stoffstromdichten $\dot{n}_j^{G,Bulk}$ und $\dot{n}_j^{L,Bulk}$ werden anhand der Konzentrationsgradienten an den Rändern des jeweiligen Films bestimmt:

$$\dot{n}_j^{L,Bulk} = -D_j^L \left. \frac{\partial c_j^L}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=\delta^L} \quad 2.39$$

$$\dot{n}_j^{G,Bulk} = -\frac{D_j^G}{RT} \left. \frac{\partial p_j^G}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=-\delta^G} \quad 2.40$$

Die Stoffstromdichte über die Phasengrenzfläche \dot{n}_j^{PGF} ergibt sich aus der Betrachtung der Gasphase. Unter Berücksichtigung der Annahmen, dass in der Gasphase keine Reaktion stattfindet, vereinfacht sich die Transportgleichung im Film der Gasphase zu:

$$0 = \frac{\partial^2 p_j^G}{\partial \zeta^2} . \quad 2.41$$

Für die Lösung dieser Differentialgleichung werden zwei Randbedingungen benötigt. Diese ergeben sich aus der Betrachtung der Bilanzen an den Rändern. Die Randbedingung bei $\zeta = -\delta^G$ wird durch die Voraussetzung, dass am Übergang zwischen Film und Bulkphase kein Konzentrationsprung auftreten darf festgelegt:

$$p_j^G|_{\zeta=-\delta^G} = p_j^{G,Bulk} . \quad 2.42$$

Die Randbedingung bei $\zeta = 0$ ergibt sich aus der Annahme, dass an der Phasengrenzfläche Lösungsgleichgewicht herrscht:

$$p_j^G|_{\zeta=0} = H_j c_j^L|_{\zeta=0} . \quad 2.43$$

Gleichung 2.41 kann durch zweimalige Integration und unter Verwendung der Randbedingungen in Gl. 2.42 und 2.43 gelöst werden. Wird die resultierende Gleichung für den Partialdruck in der Gasphase in Gl. 2.40 eingesetzt ergibt sich die Stoffstromdichte in der Gasphase zu:

$$\dot{n}_j^G = -\frac{D_j^G}{\mathbb{R}T} \frac{\partial p_j^G}{\partial \zeta} = \frac{1}{\mathbb{R}T} \frac{D_j^G}{\delta^G} (p_j^{G,Bulk} - H_j c_j^L|_{\zeta=0}) . \quad 2.44$$

Der Stoffstrom \dot{n}_j^G ist unabhängig von der Ortskoordinate ζ . Damit ist er im ganzen Gasfilm konstant und beschreibt damit sowohl den Stoffstrom, der aus der Bulkphase in die Grenzschicht strömt als auch den, der über die Phasengrenzfläche tritt.

$$\dot{n}_j^G = \dot{n}_j^{G,Bulk} = \dot{n}_j^{PGF} \quad 2.45$$

In Flüssigfilm ergibt sich die Transportgleichung unter Berücksichtigung des Fick'schen Diffusionsansatzes und der Reaktion zu:

$$0 = D_j^L \frac{\partial^2 c_j^L}{\partial \zeta^2} + \sum_i \nu_{ij} r_i . \quad 2.46$$

Die Differentialgleichung ist zweiter Ordnung in der Ortskoordinate ζ . Demzufolge werden zwei Randbedingung für die Lösung benötigt. Die Randbedingung bei $\zeta = \delta^L$ wird wieder durch die Voraussetzung, dass am Übergang zwischen Film und Bulkphase kein Konzentrationsprung auftreten darf gegeben.

$$c_j^L|_{\zeta=\delta^L} = c_j^{L,Bulk} \quad 2.47$$

Für die Randbedingung bei $\zeta = 0$ wird Gleichheit der Ströme vorausgesetzt:

$$\dot{n}_j^L|_{\zeta=0} = -D_j^L \frac{\partial c_j^L}{\partial \zeta} = \dot{n}_j^G. \quad 2.48$$

Mit dem Differentialgleichungssystem in Gl. 2.46, den Randbedingungen 2.47 und 2.48 und der Beziehung in 2.45 ist das System vollständig beschrieben. Die Bestimmung der gesuchten Stoffstromdichten $\dot{n}_j^{G,Bulk}$ und $\dot{n}_j^{L,Bulk}$ fordert ein simultanes Lösen des Differentialgleichungssystems.

2.5.2 Oberflächenerneuerungsmodell

Das Oberflächenerneuerungsmodell (kurz: OEM) wurde von Higbie entwickelt, um den Stoffaustausch in Absorptionskolonnen zu berechnen [43]. Es gehört zur Klasse der eindimensionalen Grenzschichtmodelle, die den Stofftransport über die Berechnung des Konzentrationsverlaufes normal zu Blasenoberfläche modellieren. Durch die Berücksichtigung eines Quellterms in den Bilanzgleichungen lassen sich Grenzschichten in reaktiven Blasenströmungen modellieren. Es existieren verschiedene Oberflächenerneuerungsmodelle. In der englischen Literatur wird das OEM nach Higbie oft mit „penetration theory“ bezeichnet. Der Begriff „surface renewal theory“, die wörtliche Übersetzung von „Oberflächenerneuerungsmodell“, bezieht sich auf ein OEM, das Dankwerts aufbauend auf dem Modell von Higbie entwickelt hat.

Nach der Modellvorstellung besteht die Grenzschicht aus einzelnen Fluidelementen. Sie werden direkt aus dem Bulk an die Phasengrenzfläche transportiert, verweilen dort eine Zeit lang und werden dann wieder in den Bulk transportiert und dort eingemischt (siehe Abb. 2.9). Der Stoffaustausch zwischen der Gasphase und dem Fluidelement findet nur statt, solange es an der Grenzfläche verweilt. Währenddessen interagiert das Fluidelement nicht mit der Bulkphase. Während das Fluidelement in der Grenzschicht verweilt, bewegt sich der Betrachter mit dem Fluidelement, so dass es sich aus der Sicht des Betrachters in Ruhe befindet. Der genaue Aufenthaltsort des Fluidelements an der Grenzfläche ist für das Modell nicht relevant, es wird lediglich die Kontaktzeit betrachtet. Im Gegensatz zum Zweifilmmodell wird die Speicherfähigkeit des Fluidelements nicht

vernachlässigt. Aufgrund des Stoffaustausches während der Verweilzeit an der Grenzfläche unterscheidet sich die Konzentration des Fluidelementes zum Zeitpunkt des Ablöses von der Konzentration des Bulks. Der dadurch entstehende Stoffstrom in die Bulkphase ist der gesuchte Austauschstrom $\dot{n}_j^{L,Bulk}$.

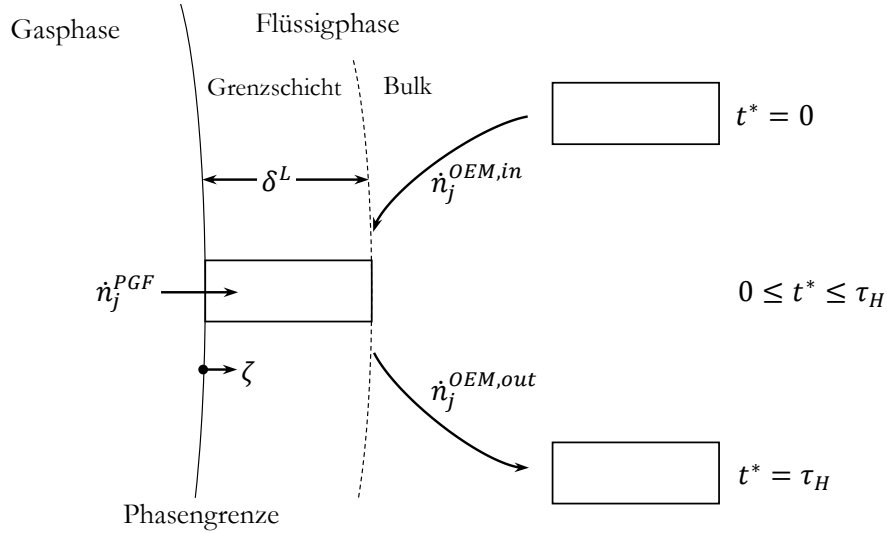


Abb. 2.9: Modellvorstellung des Oberflächenenerneuerungsmodells mit Bilanzelementen und Austauschströmen.

Die Materialbilanzen der einzelnen Komponenten werden entlang der Ortskoordinate ζ , die normal von der Phasengrenzfläche in die Flüssigkeit zeigt, sowie der Verweilzeit t^* bilanziert (siehe Abb. 2.9). Die Länge des Fluidelements wird mit δ^L bezeichnet, die Kontaktzeit mit τ_H . Im Folgenden wird angenommen, dass alle Fluidelemente die gleiche Kontaktzeit haben. Die Stoffstromdichte $\dot{n}_j^{L,Bulk}$, die zwischen Grenzschicht und Bulk ausgetauscht wird, wird anhand der über ζ gemittelten Konzentrationen am Anfang und am Ende der Integration berechnet. Sie ergibt sich somit zu:

$$\dot{n}_j^{L,Bulk} = \dot{n}_j^{OEM,out} - \dot{n}_j^{OEM,in}. \quad 2.49$$

Die Stoffstromdichte, die an die Grenzschicht herantransportiert wird, berechnet sich nach:

$$\dot{n}_j^{OEM,in} = \frac{1}{\tau_H} \int_0^{\delta^L} c_j(\zeta, t^* = 0) d\zeta = \frac{\delta^L c_j^{L,Bulk}}{\tau_H}. \quad 2.50$$

Die Stoffstromdichte von der Grenzschicht in den Bulk ergibt sich aus der Integration der Konzentration im Fluidelement zum Zeitpunkt des Abtransports.

$$\dot{n}_j^{OEM,out} = \frac{1}{\tau_H} \int_0^{\delta^L} c_j(\zeta, t^* = \tau_H) d\zeta. \quad 2.51$$

Die Stoffstromdichte über die Phasengrenzfläche \dot{n}_j^{PGF} ergibt sich aus der Betrachtung der Gasphase. Wird ein Diffusionswiderstand in der Gasphase angenommen und mit dem Filmmmodell berechnet, ergibt sich eine Stoffstromdichte, die als Neumann-Randbedingung in die Bilanzgleichung eingeht.

$$-D_j \left. \frac{\partial c_j}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=0, t^*} = \dot{n}_j^{PGF} \quad 2.52$$

Aufgrund der deutlich schnellen Diffusion in der Gasphase im Vergleich zur Flüssigphase wird der Diffusionswiderstand in der Gasphase in der Regel vernachlässigt. Es resultiert eine Dirichlet-Randbedingung und die Stoffstromdichte ergibt sich aus dem Gradienten der Konzentration an der Phasengrenzfläche, die bei der Integration über ζ berechnet wird.

$$c_j \Big|_{\zeta=0, t^*} = c_j^{L,eq}. \quad 2.53$$

Für die Berechnung der Stoffstromdichten über die Phasengrenzfläche \dot{n}_j^{PGF} und vom betrachteten Fluidelement in die Flüssigbulkphase $\dot{n}_j^{L,Bulk}$ müssen folglich die zeitlichen Verläufe der Konzentrationsgradienten an der Stelle $\zeta = 0$ und die örtlichen Konzentrationsprofile zum Zeitpunkt $t^* = \tau_H$ bekannt sein.

Um diese Informationen zu erhalten müssen die Transportgleichungen innerhalb des betrachteten Fluidelements berechnet werden. Hierfür wird der Fick'sche Diffusionsansatz gewählt, was gerechtfertigt ist, wenn eine Komponente in der Flüssigkeit im Überschuss vorliegt. Außerdem wird angenommen, dass sich das Fluidelement aus der Sicht des mitbewegten Betrachters in Ruhe befindet, das bedeutet es findet kein konvektiver Transport in ζ -Richtung statt. Damit ergibt sich eine instationäre Reaktions-Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t^*} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \zeta^2} + \sum_i v_{ij} r_i. \quad 2.54$$

Die Transportgleichung ist erster Ordnung bezüglich t^* und zweiter Ordnung bezüglich ζ . Es werden demnach eine Anfangsbedingung bezüglich t^* und zwei Randbedingungen bezüglich ζ benötigt.

Die Anfangsbedingung ergibt sich aus der Anschauung, dass das Fluidelement aus dem Bulk an die Grenzfläche herantritt. Folglich liegen zum Zeitpunkt im Fluidelement die gleichen Konzentrationen wie im Bulk vor:

$$c_j|_{\zeta,t^*=0} = c_j^{L,Bulk}. \quad 2.55$$

Die Randbedingung bei $\zeta = 0$ ist je nach Modellierung des Stofftransportes über die Phasengrenzfläche durch Gl. 2.52 oder Gl. 2.53 gegeben. Die Randbedingung bei $\zeta = \delta^L$ ergibt sich aus der Annahme, dass das Fluidelement während seines Aufenthalts in der Grenzschicht nicht mit dem Bulk interagiert. Dies bedeutet, dass kein Stoffstrom über Grenze zwischen Fluidelement und Bulk fließt:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=\delta^L,t^*} = 0. \quad 2.56$$

Alternativ kann angenommen werden, dass die Konzentration an der Grenze zum Bulk der Bulk-konzentration entspricht. Dafür muss gewährleistet sein, dass der Modellparameter δ^L groß genug gewählt wird.

$$c_j|_{\zeta=\delta^L,t^*} = c_j^{L,Bulk}. \quad 2.57$$

Das hier besprochene OEM entspricht der Vorstellung nach Higbie. Hierbei ergeben sich die beiden Modellparameter Kontaktzeit τ_H und Länge des Fluidelements δ^L . Dankwerts erweiterte das Modell und bestimmt die Kontaktzeit durch eine Verweilzeitfunktion. Dadurch ergibt sich $\delta^L = \infty$, so dass nur noch der Modellparameter der Oberflächenerneuerungsfrequenz s benötigt wird. Die Darstellung mittels einer Verweilzeitfunktion für die Fluidelemente ist für turbulente Strömungen realistischer, allerdings ist die Integration für $\delta^L = \infty$ numerisch sehr aufwendig. Die Unterschiede zwischen den beiden Modellen sind dabei geringer als die entsprechenden Unsicherheiten der verwendeten Modellparameter beziehungsweise der Messungenaugigkeit der experimentellen Vergleichsdaten. [11], [25], [43]

2.6 Reales Mischungsverhalten chemischer Reaktoren

Idealisierte Reaktormodelle unterliegen stets der Annahme einer vollständigen und daher idealen Vermischung. Tatsächlich vorhandene Abweichungen realer Prozesse von diesem Idealverhalten werden dabei pauschal in Faktoren wie effektiven Wärmedurchgangszahlen oder den Parametern

der Bruttokinetik berücksichtigt. Dies schränkt jedoch die Extrapolierbarkeit der betrachteten Reaktormodelle ein und birgt die Gefahr von Fehlinterpretationen im Zuge der Diskussion tatsächlich ablaufender Vorgänge.

Andererseits sind die konkreten Strömungs- und Vermischungsvorgänge in vielen Fällen entweder nicht hinreichend aufgeklärt oder so komplex, dass ihre detaillierte Berücksichtigung einen erheblichen Mehraufwand erfordert. Daher sollen im Folgenden einige Wege zur näherungsweisen Abbildung in der Modellierung vorgestellt werden.

Bei der Darstellung der Mischung wird zwischen der makroskopischen Vermischung auf der Reaktorskala und der mikroskopischen Vermischung auf der molekularen Längenskala unterschieden. Zur Charakterisierung makroskopischer Vermischung realer Reaktoren führten 1935 MacMullin und Weber [44] die Verweilzeitverteilung (engl.: residence time distribution, kurz: RTD) ein. 1953 griff Danckwerts die Idee erneut auf und wendete Sie auf die klassische Reaktionstechnik an [45]. Unter der Annahme, ein Reaktor bestehe aus vielen kleinen, gleichen und unabhängigen Volumenelementen beschreibt die Verweilzeitverteilung wie lange einzelne Volumenelemente in einem Reaktor verweilen. Abweichungen der Verweilzeitverteilung eines Reaktors von der theoretischen Verteilung eines idealen Reaktortyps in Form von Verzögerungen oder Tailing weisen auf eine nicht vollständige Vermischung des Reaktors hin. Die Grundlagen der Verweilzeitverteilung werden in Kapitel 2.6.1 beschrieben.

Basierend auf der Verweilzeitverteilung eines Reaktors existieren eine Vielzahl an Modellen zur Darstellung seines realen Verhaltens. Diese bilden die makroskopische Vermischung ab und werden im Folgenden anhand der benötigten Parameter gruppiert.

Mehr-Parameter-Modelle: Durch die Verschaltung verschiedener idealer Reaktoren kann das reale Verhalten eines Reaktors angenähert werden. Ein Beispiel hierfür ist ein idealer CSTR der mit einem Bypass und einem Totvolumen kombiniert wird. Die zu ermittelnden Parameter sind hierbei das Totraumvolumen und der Volumenstrom des Bypasses. Ein weiteres Beispiel ist die Kombination eines idealen RR mit einem idealen CSTR sowie einem Totvolumen oder einem Bypass. Hierbei ist eine Vielzahl verschiedener Verschaltungen denkbar. Es gilt jedoch, je größer und aufwendiger die Verschaltung wird, desto mehr Parameter sind zu dessen Beschreibung nötig.

Ein-Parameter-Modelle: Die einfachste Kombination idealer Reaktoren ist die Verschaltung mehrerer idealer CSTR in Reihe. Unter der Annahme, dass sich das Volumen des zu modellierenden Reaktors V_R gleichmäßig auf die einzelnen in Reihe geschalteten Reaktoren aufteilt, muss lediglich deren Anzahl n bestimmt werden. Diese kann bei bekannter Verweilzeit nach

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)! \tau_i^n} e^{-t/\tau_i} \quad 2.58$$

berechnet werden. Wobei n die Anzahl der in Reihe geschalteten Reaktoren ist. $\tau_i = \tau/n$, wobei τ die mittlere Verweilzeit des zu modellierenden Reaktors darstellt.

Ein weiterer sehr verbreiteter Ansatz ist das Dispersionsmodell. Hierbei wird eine Dispersion, ähnlich der Diffusion angenommen, so dass sich für einen Rohrreaktor folgende Molenbilanz ergibt:

$$D_a \frac{d^2 c_j}{dz^2} - u \frac{dc_j}{dz} + r_j = 0. \quad 2.59$$

Mit D_a wird der Dispersionskoeffizient bezeichnet, welcher an die Verweilzeitverteilung angepasst werden muss. z gibt die Länge des Rohrreaktors wieder und u die Strömungsgeschwindigkeit. [46]

Null-Parameter-Modelle: Aufbauend auf dieser Vorstellung der RTD stellten Ende der 50er-Jahre Danckwerts [47] und Zwietering [48] zwei Modellansätze für die Beschreibung der Vermischung in einem Reaktor vor. Demnach können sich die Volumenelemente zum frühestmöglichen Zeitpunkt („Early Mixing“) oder zum spätestmöglichen Zeitpunkt („Late Mixing“) vermischen. Die Early- und Late-Mixing Modelle stellen dabei die Extremfälle der mikroskopischen Vermischung (totalen Segregation und totale Vermischung) in einem Reaktor bei gegebener Verweilzeit dar. Ist die Ordnung der betrachteten Reaktion größer Eins oder kleiner Null so gibt das Late-Mixing Modell den maximalen Umsatz an. Ist die Ordnung der Reaktion zwischen Null und Eins gib das Early-Mixing Modell den maximalen Umsatz wieder. Für eine Reaktion erster Ordnung ist der Umsatz X nicht von der Eduktkonzentration abhängig:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad 2.60$$

So dass beide Extremfälle zu einem identischen Reaktionsumsatz führen [49]. Beide Modelle sind durch die Angabe der RTD und der Reaktionskinetik vollständig bestimmbar und benötigen keine weiteren Modellparameter, wie in Kapitel 2.6.2 und 2.6.3 gezeigt.

In den vergangenen Jahren wurden hauptsächlich CFD Simulationen genutzt um die nicht ideale Vermischung in Reaktoren zu modellieren. Die makroskopische Vermischung wird über den konvektiven und diffusiven Transport dargestellt. Die Längenskala der abgebildeten Prozesse ist hierbei abhängig von der Auflösung des Rechengitters. Um auch die mikroskopische Vermischung abzubilden, muss ein separates Modell in der Berechnung berücksichtigt werden. Hierfür existiert

eine Vielzahl an Modellen basierend auf unterschiedlichsten Vorstellungen und Methoden, welche in zwei Gruppen unterteilt werden können: empirische Modelle und mechanistische Modelle. Einen Überblick aktueller Modelle wird in [50]–[52] gegeben.

Für die Darstellung der nicht idealen Vermischung wird in dieser Arbeit auf das Early-Mixing-Modell basierend auf der RTD zurückgegriffen. Das Early-Mixing-Modell bietet den Vorteil, dass es neben der Angabe der RTD keine weiteren Parameter benötigt. Da es sich bei der Toluoloxidation um eine Reaktion erster Ordnung in Sauerstoff handelt, führen sowohl das Early- als auch das Late-Mixing-Modell zu identischen Ergebnissen. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass die Toluoloxidation im Vergleich zur Fluidodynamik eine langsam ablaufende Reaktion ist und daher die mikroskopische Vermischung nicht im Detail aufgelöst werden muss.

2.6.1 Verweilzeitverteilung

Zwei Volumenelemente, die zum gleichen Zeitpunkt in einen Reaktor eintreten, legen unterschiedliche Wege innerhalb des Reaktors von Eintritt bis zum Austritt zurück. Dafür benötigen sie unterschiedlich viel Zeit. Folglich hat ein Fluid in einem Reaktor nicht eine feste Verweilzeit, sondern eine Verweilzeitverteilung. Da der Umsatz einer Reaktion neben den Reaktionsbedingung und der Reaktionskinetik auch von der Verweilzeit der Edukte und Produkte im Reaktor abhängt, muss für seine Berechnung die Verweilzeitverteilung bekannt sein.

Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wird der Reaktor mit einem Lösungsmittel kontinuierlich durchspült und zum Zeitpunkt t_0 eine Störung in Form einer Tracer-Substanz am Reaktoreingang zugegeben. Abgesehen davon, dass es sich um inerte Spezies handelt, die leicht detektierbar ist, sollte der Tracer ähnliche physikalische Eigenschaften wie die reagierende Mischung haben und in der Mischung vollständig löslich sein. Aus der am Reaktorausgang gemessenen Systemantwort wird die Verweilzeitverteilung erhalten.

In der Praxis wird die Störung meist in Form einer Stoß- oder Sprungmarkierung aufgegeben. Bei der Stoßmarkierung wird der Tracer nur für einen kurzen Zeitpunkt zugegeben, idealisiert in der Form eines Dirac-Stoßes:

$$c_{Stoß}^{in}(t) = \delta(t - t_0). \quad 2.61$$

Das gemessene Signal am Ausgang $c_{Stoß}^{out}(t)$ gibt die Verweilzeitverteilung wieder. Durch eine Normierung wird die Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ erhalten.

$$E(t) = \frac{c_{Sto\ss}^{out}(t)}{\int_0^{\infty} c_{Sto\ss}^{out} dt} \quad 2.62$$

Die zweite Möglichkeit ist die Sprungmarkierung. Dabei wird zum Zeitpunkt t_0 die Konzentration der Tracer-Substanz im Einlass von 0 auf c_{Sprung}^0 gestellt und konstant gehalten.

$$c_{Sprung}^{in}(t) = \begin{cases} 0 & t < t_0 \\ c_{Sprung}^0 & t \geq t_0 \end{cases} \quad 2.63$$

Die normierte Ausgangskonzentration ergibt die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$.

$$F(t) = \frac{c_{Sprung}^{out}(t)}{c_{Sprung}^0} \quad 2.64$$

Die beiden Funktionen hängen über folgenden Ausdruck zusammen:

$$F(t) = \int_0^t E(\hat{t}) d\hat{t} \Leftrightarrow E(t) = \frac{dF(t)}{dt}. \quad 2.65$$

Anschaulich beschreibt die Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ den Anteil des Tracers, der zu der Zeit t den Reaktor verlässt. Die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ gibt die Summe der Tracer-Partikel wieder, die den Reaktor zum Zeitpunkt t bereits verlassen haben.

Die in der Reaktionstechnik definierten idealen Reaktoren sind Grenzfälle hinsichtlich der Vermischung: Dem idealen Rohrreaktor liegt die Annahme zugrunde, dass sich das Fluid in Strömungsrichtung nicht vermischt und alle Moleküle somit die gleiche Verweilzeit haben. Die Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ behält daher die ideale Form des Dirac-Stoßes, die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ die Form der Sprungfunktion (siehe Abb. 2.10 oben). Dem idealen Rührkessel liegt die Annahme zu Grunde, dass alle Fluidelemente im Reaktor perfekt miteinander vermischt werden. Durch die ideale Vermischung werden Moleküle in dem Moment, in dem sie in den Reaktor gelangen, zum Reaktorausgang transportiert, andere wiederum verweilen sehr lange im Reaktor. Die Verweilzeitverteilung entspricht daher einer abklingenden Exponentialfunktion (siehe Abb. 2.10 unten).

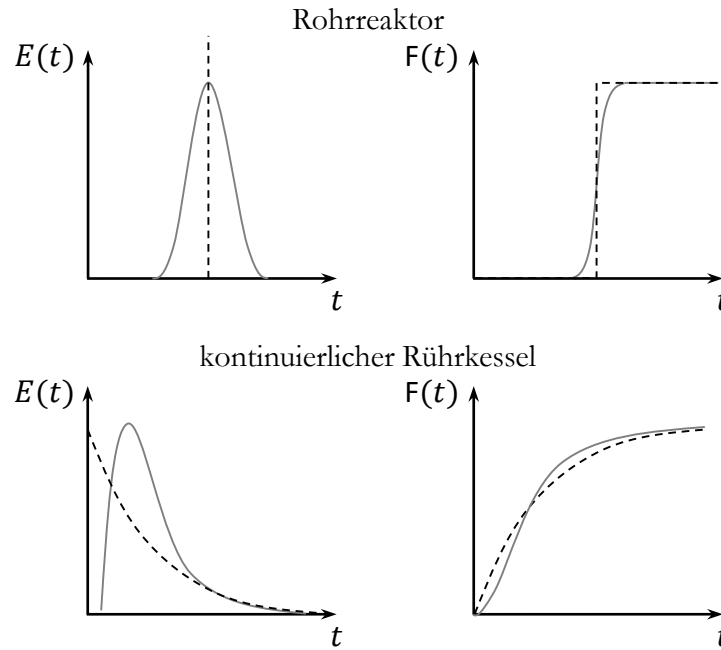


Abb. 2.10: Typische Verläufe von Verweilzeitverteilungen für idealer Reaktoren (--) und realer Reaktoren (—).

In realen Reaktoren liegt ein anderes Verhalten vor. In Rohrreaktoren existiert eine axiale und radiale Rückvermischung, wodurch einige Volumenelemente eine kürzere oder längere Verweilzeit als die mittlere Verweilzeit im Reaktor haben. In kontinuierlichen Rührkesseln müssen die Moleküle einen Weg vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang zurücklegen. Dadurch steigt die Verweilzeitverteilungsfunktion bei einer endlichen Zeit größer als Null an und klingt dann wieder ab. [47], [54]

2.6.2 Late-Mixing-Modell

Das Late-Mixing-Modell basiert auf der Annahme, dass sich die einzelnen Volumenelemente in einem Reaktor nicht miteinander vermischen. Jedes Volumenelement kann folglich als separater Batchreaktor betrachtet werden. Erst am Austritt des Reaktors werden alle Volumenelemente ideal miteinander vermischt. Diese Modellvorstellung kann mit einem idealen Rohrreaktor veranschaulicht werden, dem an der Seite kontinuierlich ein Strom entnommen wird (siehe Abb. 2.11). Mit der Entnahme kommt die Reaktion zum Stillstand. Die Entnahme erfolgt so, dass die Verweilzeit der entnommenen Volumenelemente der Verweilzeitverteilung des zu modellierenden Reaktors entspricht. Am Ende werden die entnommenen Volumenelemente ideal miteinander vermischt. Da sich die einzelnen Volumenelemente untereinander nicht beeinflussen, hat lediglich die Zeit, die diese zur Reaktion im Reaktor verweilen, einen Einfluss auf deren Zusammensetzung. [49], [54]

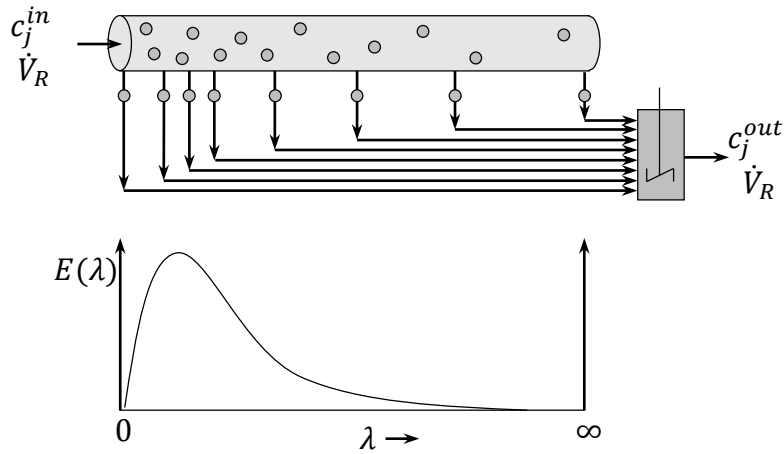


Abb. 2.11: Modellvorstellung des Late-Mixing-Modells.

Nach dieser Modellvorstellung kann jedes Volumenelement als idealer Batchreaktor modelliert werden. Demnach ergibt sich die Bilanz für die Komponente j in einem Volumenelement (Index VE) zu

$$\frac{dc_j^{VE}}{d\lambda} = \sum_i \nu_{ij} r_i \quad 2.66$$

bei der Anfangsbedingung

$$c_j^{VE}(\lambda = 0) = c_j^{in}. \quad 2.67$$

Durch die Gewichtung der Konzentrationen der einzelnen Volumenelemente mit der Verweilzeitverteilung wird die Konzentration des Rohrreaktors nach der Verweilzeit λ erhalten.

$$\frac{dc_j}{d\lambda} = E(\lambda) c_j^{VE}(\lambda) \quad 2.68$$

Dabei gilt die Anfangsbedingung

$$c_j(\lambda = 0) = 0. \quad 2.69$$

2.6.3 Early-Mixing-Modell

Dem Early-Mixing-Modell liegt die Annahme zugrunde, dass einzelne Volumenelemente entsprechende der Verweilzeitverteilung in einen Reaktor zudosiert und ideal durchmischt werden. Diese Modellvorstellung kann mit einem idealen Rohrreaktor veranschaulicht werden, dem an der Seite

kontinuierlich ein Strom zu dosiert wird (siehe Abb. 2.12). Die Dosierung erfolgt so, dass die Verweilzeitverteilung des Rohrreaktors identisch mit der des zu modellierenden Reaktors ist. Entlang des Rohrreaktors verläuft die Zeitkoordinate λ entgegengesetzt zur Fließrichtung. Sie gibt die verbleibende Verweilzeit des Fluids am jeweiligen Punkt im Reaktor an. Volumenelemente mit einer kurzen Verweilzeit werden am Ende des Rohrreaktors zudosiert während das Volumenelement mit der längsten Verweilzeit zu Beginn des Rohres zugegeben wird. Dabei basiert das Modell auf der Annahme, dass die Vermischung der Volumenelemente sofort und vollständig bei der Zugabe stattfindet. Die Vermischung findet in radiale Richtung, nicht jedoch in axiale Richtung statt und hat zur Folge, dass die Volumenelemente am Ausgang des Rohrreaktors nicht voneinander unterscheidbar sind.

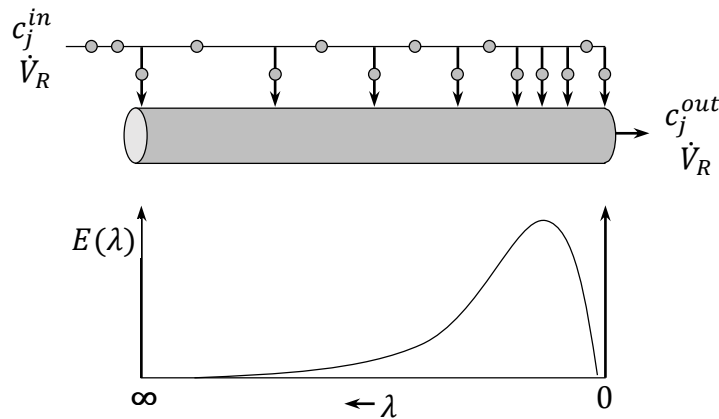


Abb. 2.12: Modellvorstellung des Early-Mixing-Modells.

Aus der Betrachtung eines differentiellen Volumenelements (siehe Abb. 2.13) lässt sich die Gleichung für den Volumenstrom

$$\dot{V}(\lambda) = \dot{V}_R [1 - F(\lambda)] \quad 2.70$$

sowie die Komponentenbilanz einer beliebigen Komponente j erhalten:

$$\frac{dc_j}{d\lambda} = \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)} [c_j(\lambda) - c_j^{in}] - \sum_i \nu_{ij} r_i \quad 2.71$$

Die zu berücksichtigende Anfangsbedingung lautet

$$c_j \Big|_{\lambda=\infty} = c_j^{in} \quad 2.72$$

Für eine detaillierte Herleitung sei auf [49] verwiesen.

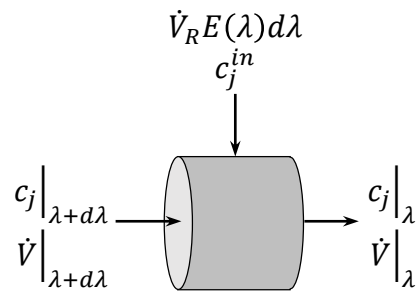


Abb. 2.13: Bilanzierung am differentiellen Volumenelement zur Herleitung der Early-Mixing-Gleichungen.

Für die numerische Lösung der Gleichung 2.71 mit Hilfe von ODE-Solvern ist zu beachten, dass die Integration rückwärts durchzuführen ist, also von $\lambda = \infty$ hin zu $\lambda = 0$. Dies kann durch Definition einer Ersatzvariablen $\Lambda = (\lambda_{max} - \lambda)$ umgesetzt werden.

3. Bestimmung einer Gas-Flüssigreaktionskinetik in homogener flüssiger Phase

Für die Bestimmung der Reaktionskinetik einer Gas-Flüssigsynthese werden bisher, wie in Kapitel 2.1 dargelegt ausschließlich mehrphasige Systeme betrachtet. Dies führt zu Nachteilen wie einer akuten Explosionsgefahr bei hohen Sauerstoffkonzentrationen oder eines geringen Reaktionsumsatzes aufgrund der aus dem Explosionsschutz resultierenden, notwendigen Verdünnung von Sauerstoff. Zudem stellt der unerwünschte Austrag an flüssiger Phase und die Bestimmung der Phasengrenzfläche für die Berechnung des Stoffübergangs eine große Herausforderung dar, beziehungsweise ist in vielen Ansätzen nicht möglich.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, besteht der in dieser Arbeit entwickelte Ansatz darin, die Reaktionskinetik in homogener flüssiger Phase zu vermessen. Hierfür wird die Gasphase in einem gekühlten Umlauf komplett in der flüssigen Phase gelöst, bevor das mit Sauerstoff angereicherte Gemisch in den Reaktor eintritt und die Reaktion stattfindet. Durch diese Entkopplung des Stoffübergangs und der Reaktion wird die Problematik der Explosionsgefahr umgangen, da eine potenziell gefährliche Gasphase lediglich für kurze Zeit außerhalb des Reaktors im gekühlten Umlauf existiert. Im heißen Reaktor selbst ist jedoch keine Gasphase vorzufinden. Infolgedessen ist der Aufbau inhärent sicher und es besteht keine Limitierung der zugeführten Sauerstoffmenge.

Die niedrige Temperatur im Umlauf stoppt die ablaufende Reaktion, weshalb der kleine Volumenstrom im gekühlten Umlauf die Untersuchung der Kinetik nicht beeinflusst. Des Weiteren kann angenommen werden, dass auch der Zerfall von instabilen Zwischenprodukten durch die niedrigen Temperaturen reduziert wird, wodurch die Analyse dieser Spezies wahrscheinlicher wird.

Durch das komplette Einlösen des zugeführten Reaktionsgases ist die Menge des in der Flüssigphase gelösten Gases bekannt, weshalb keine Stoffübergangsberechnungen in Abhängigkeit der Phasengrenzfläche gemacht werden müssen. Folglich besteht keine Limitierung der eingetragenen Rührleistung, wodurch stets eine ideale Mischung erzeugt wird. Der Zielkonflikt zwischen idealer Durchmischung und bekannter Phasenoberfläche der in Kapitel 2.1 beschriebenen zweiphasigen Ansätze ist im in dieser Arbeit vorgestellten Vorgehen folglich nicht vorhanden.

Im Folgenden wird die Realisierung des vorgeschlagenen Reaktorkonzeptes beschrieben. Als Modellsystem für die Bestimmung der Reaktionskinetik eines Gas-Flüssigsystems wird die Oxidation von Toluol betrachtet. Die sich ergebenden Anforderungen an den experimentellen Aufbau und die diesbezüglichen Voruntersuchungen werden in Kapitel 3.1 und 3.2 vorgestellt. Anschließend wird der experimentelle Aufbau der Versuchsanlage sowie die analytischen Methoden besprochen. Die Anlagensicherheit und die damit verbundene Versuchsdurchführung werden in Kapitel 3.4 und 3.5 beschrieben. In Kapitel 3.6 und 3.7 werden die experimentellen Ergebnisse und das Modell der effektiven Reaktionskinetik vorgestellt, welche in Kapitel 3.9 gegeneinander validiert werden. Um eine effektive und robuste Reaktionskinetik aufzustellen, werden ausschließlich experimentell zugängliche und messbare Reaktionsintermediate in das kinetische Modell mit aufgenommen. Abschließend wird eine kurze Zusammenfassung gegeben.

3.1 Anforderungen

Um eine homogene Flüssigphase im Reaktor sicherzustellen ergeben sich für die Realisierung des experimentellen Aufbaus einige Anforderungen, welche nachfolgend erläutert werden.

- Um ein schnelles Einlösen der gewünschten Menge an Sauerstoff zu gewährleisten, muss der Aufbau bei einem erhöhten Systemdruck betrieben werden. Wie hoch der Druck dabei gewählt werden muss, wird in Kapitel 3.2.1 mittels der PCSAFT-Gleichung berechnet.
- Um möglichst keine inerten Gase in den Reaktor einzuschleusen, wird mit reinem Sauerstoff gearbeitet. Des Weiteren müssen alle zugeführten Flüssigkeiten entgast werden.
- Um eine homogene flüssige Phase zu gewährleisten, müssen alle mit Gas gefüllten Toträume vermieden werden. Eine sich hier ansammelnde Gasphase hätte eine potenzielle explosive Zusammensetzung.
- Der Betrieb der in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Mehrphasenreaktoren im thermodynamischen Gleichgewicht ermöglicht die Bestimmung der gelösten Sauerstoffkonzentration über den bekannten Druck und Temperatur. Befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht und ist die Reaktion nicht stofftransportlimitiert entspricht die abreagierte Menge an Sauerstoff der zugeführten Menge. Diese kann aus den ein- und austretenden Gaskonzentrationen bestimmt werden. Somit ist sowohl die gelöste Sauerstoffkonzentration als auch der Verbrauch an Sauerstoff bekannt.

Um eine homogene Flüssigphase in dem hier vorgeschlagenen Ansatz zu gewährleisten kann der Reaktor nicht im thermodynamischen Gleichgewicht betrieben werden. Folglich ist die beschriebene rechnerische Bestimmung der gelösten Sauerstoffkonzentration als

auch des Sauerstoffverbrauchs nicht möglich. Dementsprechend muss in dem hier gewählten Ansatz die gelöste Sauerstoffkonzentration analytisch gemessen werden. In Kapitel 3.3.2 wird die verwendete Analyse der gelösten Sauerstoffkonzentration im Detail erläutert.

3.2 Voruntersuchungen

In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst die Phasengleichgewichte der Toluol-Gas-Gemische für Gase, die möglicherweise bei der ablaufenden Oxidationsreaktion entstehen können, vorgestellt. Anschließend wird die Explosionsgefahr eines entstehenden Toluol-Sauerstoff-Gemisches diskutiert. Die Betrachtung dieser Themen ist eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung und den Aufbau der Versuchsanlage sowie für die Festlegung der Betriebsparameter.

3.2.1 Phasengleichgewicht

Für den sicheren Betrieb des homogenen Kinetikreaktors ist es erforderlich, eine Gasphase im beheizten Reaktor zu vermeiden. Dies bedeutet, dass das Einlösen des zugeführten Gases stets gewährleistet, bzw. das Ausgasen während der Reaktion entstehender Gase stets verhindert werden muss. Um die maximal lösbare Menge der entsprechenden Gase abschätzen zu können, wurde das Phasendiagramm der Gas-Flüssigmischungen Toluol-Sauerstoff (siehe Abb. 3.1), Toluol-Kohlenstoffdioxid (siehe Abb. 3.4) und Toluol-Wasserstoff (siehe Abb. 3.2) betrachtet.

Phasendiagramme lassen sich mit Hilfe von Zustandsgleichungen berechnen, wie beispielsweise der Van der Waals oder Peng-Robinson Zustandsgleichung. Moderne Zustandsgleichungen werden aus den Theorien der molekularen Thermodynamik entwickelt. Diesen liegt ein molekulares Modell zugrunde, wobei angenommen wird, dass sich die Moleküle als aneinander gereihte sphärische Segmente beschreiben lassen. Die Segmente üben repulsive und attraktive Kräfte aufeinander aus. Des Weiteren werden spezifische, assoziierende sowie dipolare Wechselwirkungen modelliert. Die bekanntesten Modelle sind vom SAFT-Typ (engl.: statistical associating fluid theory). Eine weitere Entwicklung des SAFT-Modells ist die PC-SAFT (engl.: perturbed-chain statistical associating fluid theory) von Groß et al. [55].

Die nachfolgenden Phasendiagramme wurden mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung berechnet. Hierbei wurden die Mischungsparameter k_{ij} mithilfe der Dortmunder Daten Bank (DDB) angepasst. Die Daten der DDB wurden vom Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt. Die für die PC-SAFT-Gleichung verwendeten Stoffparameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Das Phasendiagramm des Toluol-Sauerstoff-Gemischs ist in Abb. 3.1 für Temperaturen von 20 °C und 160 °C gezeigt. Hierbei sind die Tau- (—) und Siedekurven (---), welche das Mehrphasengebiet umschließen, als Funktion des Druckes über dem molaren Sauerstoffanteil aufgetragen. In der linken Darstellung ist das komplette Phasendiagramm bei einer Temperatur von 160 °C abgebildet.

Tabelle 3.1: Verwendete Stoff- und Mischungsparameter für die Berechnung der Phasendiagramme mit der PC-SAFT-Gleichung.

	m / -	σ / Å	ϵ/k / K	k_{ij}
Toluol	2,8149	3,7169	285,69	-
Sauerstoff	1,1335	3,1947	114,43	0,148
Kohlenstoffdioxid	2,0729	2,7852	169,21	0,0305
Kohlenstoffmonoxid	1,4358	3,13556	87,719	0,09276
Wasserstoff	1,00	2,9150	38,00	0,25

Es ist zu erkennen, dass sich bei dieser Temperatur ein kritischer Punkt bei einem Druck von 998 bar und einem gelösten Sauerstoffanteil von 78,5 mol% ergibt. Der rechte Graph zeigt eine Vergrößerung des für die Auslegung des Reaktors relevanten Konzentrations- und Druckbereiches. Bei Temperaturen von 160 °C können demnach bei einem Systemdruck von 100 bar mehr als 10 mol% Sauerstoff gelöst werden. Bei 20 °C und einem Druck von 100 bar können noch 9 mol% gelöst werden.

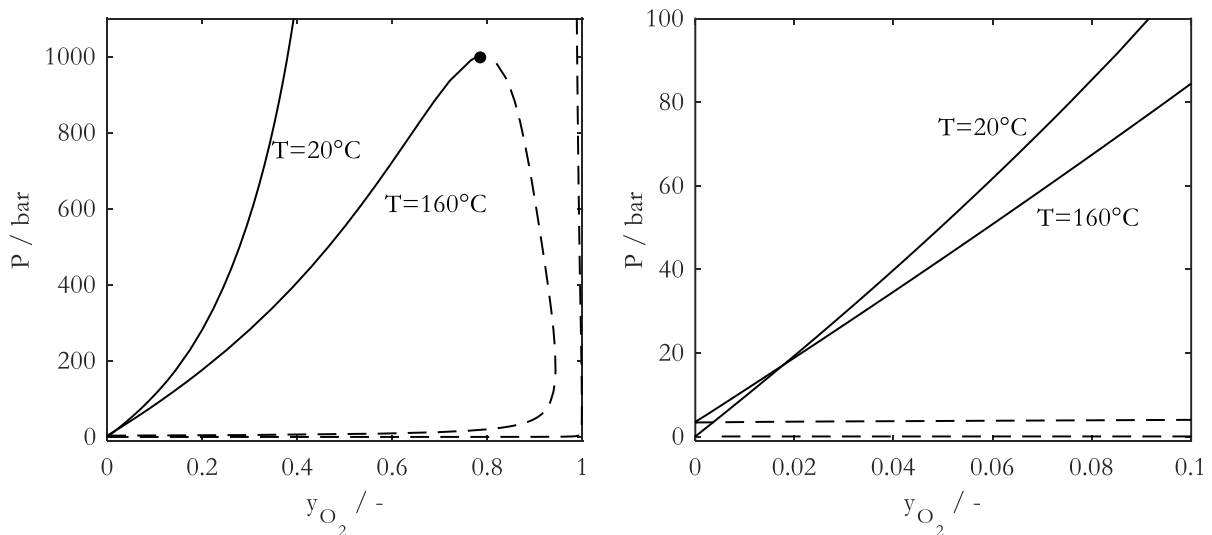


Abb. 3.1: Phasendiagramm für Toluol-Sauerstoff bei 160 °C und 20 °C mit Tau- (---) und Siedelinie (—) und kritischem Punkt (•). Links: kompletter Mischungsbereich. Rechts: Vergrößerung des für Reaktorauslegung relevanten Bereiches.

Darüber hinaus zeigt die Vergrößerung, dass sich die Siedelinien der beiden Temperaturen bei einem Druck von 17 bar und einem Sauerstoffanteil von 1,75 mol% kreuzen. Unterhalb dieses Punktes ist demnach bei gleichem Druck bei 20 °C mehr Sauerstoff lösbar als bei 160 °C. Oberhalb dieses Punktes ist es umgekehrt. Bei einem Betrieb mit einem Systemdruck von über 17 bar wird sich folglich zuerst eine Gasphase im gekühlten Umlauf bilden, bevor sich diese im Reaktor bildet. Die Entstehung einer Gasphase im Reaktor kann demnach frühzeitig über eine Kontrolle des gekühlten Umlaufes erkannt werden.

Die Phasendiagramme der Toluol-Kohlenstoffdioxid, Toluol-Kohlenstoffmonoxid und Toluol-Wasserstoff Mischungen in Abb. 3.2, Abb. 3.3 und Abb. 3.4 zeigen eine maximale Löslichkeit von 35 mol% Kohlenstoffdioxid, 12 mol% Kohlenstoffmonoxid und 6 mol% Wasserstoff bei 100 bar und 160 °C. Damit ist Wasserstoff das Gas mit der niedrigsten Löslichkeit. Da bei der Oxidationsreaktion nur sehr geringe Mengen an Wasserstoff zu erwarten sind, stellt dies kein Problem dar.

Aus Sicherheitsgründen sollen bei einem Systemdruck von 100 bar ein Sauerstoffanteile von 5 mol% nicht überschritten werden. Sollte entgegen allen Erwartungen eine Gasphase im Reaktor beobachtet werden, kann der Druck angehoben werden, um die Gasphase wieder einzulösen.

Bei Standardbedingungen von 20 °C und 1 bar findet bei allen gezeigten Gas-Flüssigmischungen eine nahezu vollständige Entmischung statt.

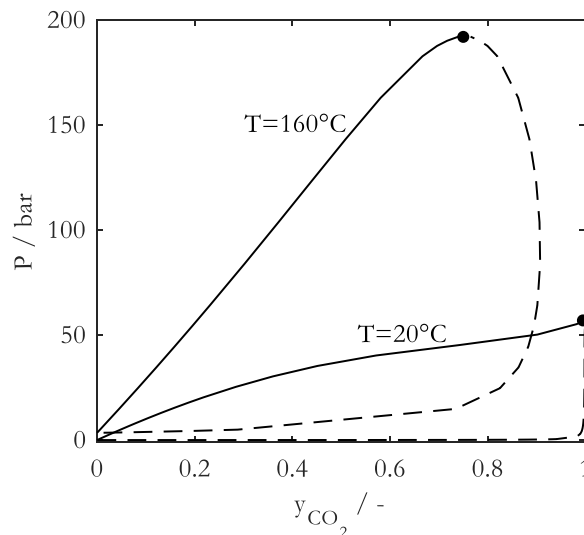


Abb. 3.2: Phasendiagramm für Toluol-Kohlenstoffdioxid bei 160 °C und 20 °C mit Tau- (--) und Siedelinie (—) und kritischem Punkt (•).

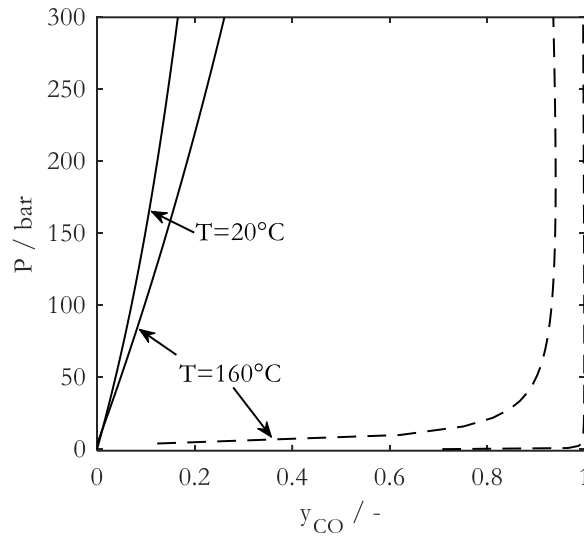


Abb. 3.3: Phasendiagramm für Toluol- Kohlenstoffmonoxid bei 160 °C und 20 °C mit Tau- (--) und Siedelinie (—).

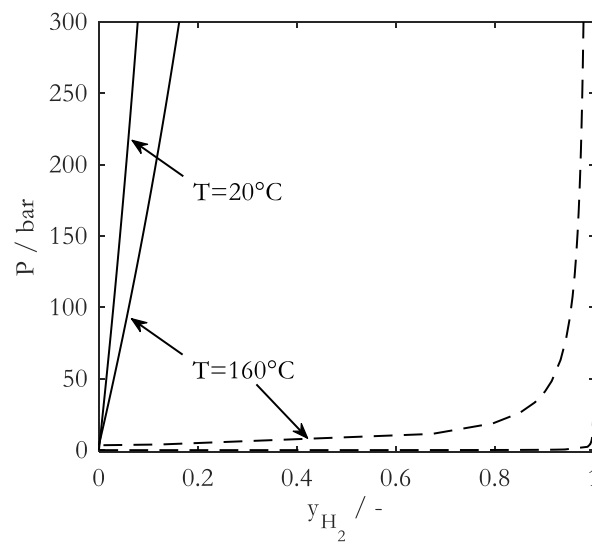


Abb. 3.4: Phasendiagramm für Toluol-Wasserstoff bei 160 °C und 20 °C mit Tau- (--) und Siedelinie (—).

3.2.2 Explosionsgrenzen

Toluol besitzt bei Umgebungsdruck einen Flammpunkt von 6 °C [56]. Das bedeutet, dass Toluol bei Umgebungsdruck ab einer Temperatur von 6 °C ein zündfähiges Dampf-Luft Gemisch bildet. Gemäß der europäischen Norm EN 60079 ist Toluol der Explosionsgruppe II A und der Temperaturklasse T1 zugeteilt. Dies macht eine sicherheitstechnische Betrachtung bezüglich der Explosionsgrenzen notwendig [57].

Die untere bzw. obere Explosionsgrenze (kurz: UEG und OEG) beschreiben dabei den unteren bzw. oberen Grenzwert der Konzentration eines brennbaren Stoffes (hier Toluol) in einem Gemisch mit Luft, bei dem sich nach der Zündung eine von der Zündquelle unabhängige Flamme gerade nicht mehr selbstständig fortpflanzen kann [57]. Sind die Konzentrationen des Stoffes zwischen UEG und OEG besteht die Gefahr der Flammenfortpflanzung, die auch als Explosionsgefahr bezeichnet wird. Literaturwerte für die UEG und OEG bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Explosionsgrenzen für ein Sauerstoff-Toluol Gemische bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bedingungen		UEG	OEG	USG	Quelle
P / bar	T / °C	vol% Toluol	vol% Toluol	vol% O2	
1	25	1,2	-	-	[58]
1	25	-	-	11,6	[58]
1	180	0,75	8	-	[56]
1	250	0,83+-0,02	-	-	[59]
1	220	-	8,7+-0,1	-	[59]
1	190	0,93	8,59	-	Gl. 3.1
1	190	1,01	7,72	-	Gl. 3.1

Die in den letzten beiden Zeilen in Tabelle 3.2 angegebenen Explosionsgrenzen wurden mit Gleichung 3.1 berechnet. Diese beschreibt nach Goethals et al. die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen [59].

$$EG(T_1) = EG(T_0) \left[1 + c \left(\frac{T_1 - T_0}{100} \right) \right] \quad 3.1$$

Dabei beschreibt $EG(T_0)$ die Explosionsgrenze bei der Temperatur $T_0 = 20$ °C, T_1 die gesuchte Temperatur und die Konstante c die Änderungsrate der Explosionsgrenzen mit der Temperatur. Die für die Berechnung verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.3 angegeben.

Tabelle 3.3: Verwendete Parameter zur Berechnung der Explosionsgrenzen [59].

Explosionsgrenzen	Offene Behälter		Geschlossene Behälter	
	EG(T_0) / vol.%	$c / \frac{1}{K}$	EG(T_0) / vol.%	$c / \frac{1}{K}$
Oben	7,8	0,06	6,9	0,07
Unten	1.19	-0,13	1,42	-0,13

Für den Fall einer Zündung eines explosionswilligen Gemisches kann eine maximale Druckerhöhung um einen Faktor 7,7 auftreten [56]. Diese tritt bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung von $y_{\text{PhCH}_3} = 2,27$ vol.% in Luft auf.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Einschätzung der Explosionsgefahr ist die Zündtemperatur. Die Zündtemperatur ist die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche, bei der die Entzündung eines brennbaren Dampf-Luft-Gemisches stattfindet [57]. Bei Toluol liegt die Zündtemperatur bei Umgebungsdruck bei 535 °C und nimmt mit zunehmendem Druck ab [56]. Für eine Abschätzung der Zündtemperatur bei erhöhten Drücke wurden die in [56] angegebenen Messwerte linear extrapoliert. Demnach sinkt die Zündtemperatur für Drücke über 80 bar unter 200 °C ab. Da die durchgeführte Extrapolation auf nur wenigen Messpunkten basiert ist diese jedoch nicht belastbar. Die Zündtemperaturen für erhöhte Drücke sollten daher als Schätzwert angesehen werde.

Dennoch gilt: Entsteht während eines Versuches mit einem Betriebsdruck von 80 bar im heißen Reaktor eine Gasphase, so hat diese nach dem in Kapitel 3.2.1 berechneten Phasengleichgewicht in der Gasphase einen Sauerstoffgehalt von $y_{\text{O}_2} = 92,7$ vol.%. Bei einem reinen Sauerstoff-Toluol Gemisch ergibt sich demnach eine Toluolkonzentration von $y_{\text{PhCH}_3} = 7,3$ vol.%, womit die entstehende Gasphase zündfähig ist. In diesem Fall bildet die heiße Reaktorwand mit einer Temperatur von ca. 200 °C eine potenzielle Zündquelle. **Das Entstehen einer zusammenhängenden Gasphase, die in Kontakt mit der Reaktorwand kommen kann, muss daher zwingend verhindert werden.**

Um bei der Entstehung einer Gasphase während eines Versuches den Systemdruck erhöhen zu können, werden alle Messreihen bei Betriebsdrücken kleiner 80 bar durchgeführt.

Tabelle 3.4 fasst die wichtigsten in dieser Arbeit berücksichtigten Kennzahlen zur Einschätzung der Explosionsgefahr zusammen. Die Versuchsanlage ist nach allgemeinen Explosionsrichtlinien als Explosionszone 2 einzustufen [57]. Das bedeutet, dass bei Normalbetrieb eine explosionsfähige Atmosphäre NICHT oder aber nur kurzfristig auftritt, wie beispielsweise während einer Störung oder Leckage. Der Versuchsaufbau und -durchführung wurden so angepasst, dass während eines Versuches keine Gasphase entsteht, wie in Kapitel 3.4 vorgestellt.

Tabelle 3.4: Wichtige Kenngrößen zur Beurteilung der Explosionsgefahr.

Kenngröße	Wert		Quelle
Obere Explosionsgrenze	0,75	vol.%	[56]
Untere Explosionsgrenze	8,59	vol.%	Gl. 3.1
Untere Sauerstoffkonzentration	11,6	vol.%	[58]
Maximale Druckerhöhung	7,7	-	[56], [59]
Zündtemperatur bei $p = 1$ bar	535	°C	[56]
Flammpunkt	6	°C	[56]
Mindestzündenergie	0,232	mJ	[56]
Explosionsgruppe	IIA		[57]
Temperaturklasse	T1		[57]

3.3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Kinetik einer Gas-Flüssigreaktion, wie in Abb. 3.5 als Fließbild dargestellt, besteht aus einem beheizten Reaktor (A) und einem gekühlten externen Umlauf.

Der Reaktor ist als Sichtzelle gestaltet und, wie in Abb. 3.6 als Schnittzeichnung dargestellt, für diese Arbeit von der Firma SITEC high-pressure Technology angefertigt. Er verfügt über eine integrierte Heizung und ist für einen Betrieb für Temperaturen bis 200 °C und Drücke bis 200 bar ausgelegt. Hierbei wurde ein Sicherheitsfaktor von 4,5 berücksichtigt. Damit kann der Reaktor der Druckerhöhung im Falle einer Explosion bei Betriebsdrücken von bis zu 115 bar standhalten.

Das Volumen des Reaktors beträgt 420 mL, womit sich ein Druck-Volumen-Produkt von $p_{\max} V_R = 84 \text{ bar} \cdot \text{Liter}$ ergibt. Da das Druck-Volumen-Produkt kleiner 100 und das Volumen des Reaktors kleiner 1 Liter ist, fällt der Reaktor (gemäß Artikel 4 Absatz 1 Richtlinie 2014/68/EU) nicht unter die Druckbehälterverordnung 2014/68/EU.

Der Reaktor wird als kontinuierlicher, idealer Rührkessel (engl.: continuous stirred tank reactor, kurz: CSTR) betrieben. Der Rührer ist von unten an den Reaktor montiert. Dies bringt zwei Vorteile mit sich. Zum einen wird der Schaft des Rührers mit Flüssigkeit geflutet, womit es keine Möglichkeiten für eine versteckte Gasphase im Reaktor gibt. Zum anderen ist so der Kopf des Reaktors über zwei gegenüberliegende Schaufenster mit einem Durchmesser von 18 mm einsehbar. Entsteht während der Reaktion eine Gasphase, so ist dies optisch detektierbar. Somit kann diese entweder

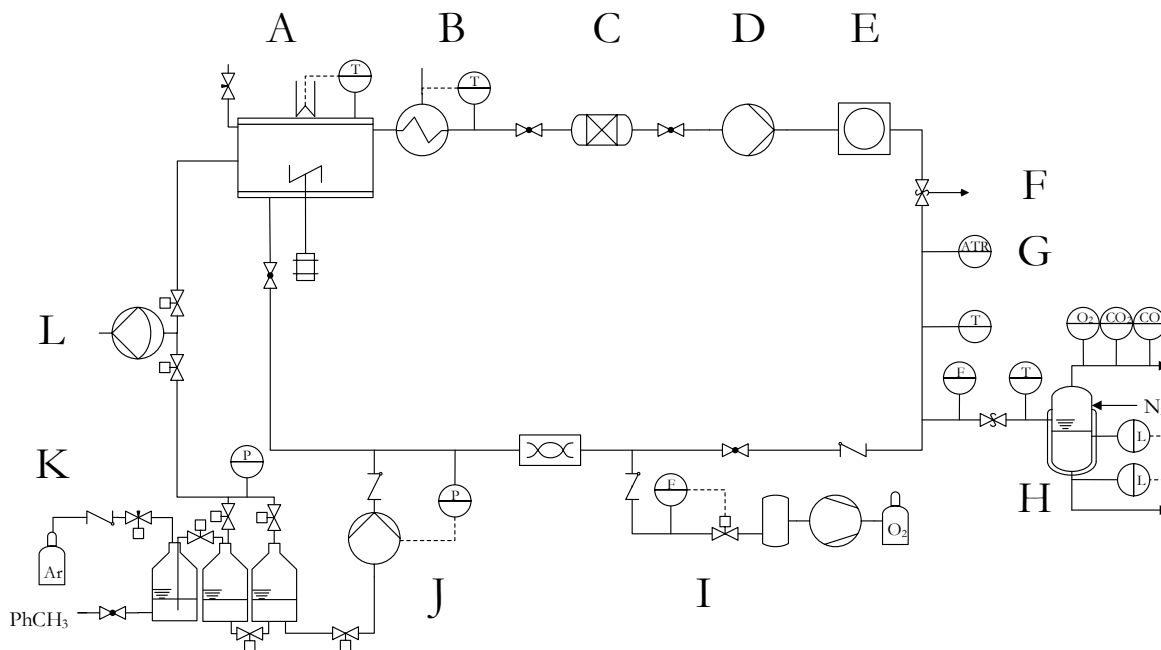


Abb. 3.5: R&I Flussdiagramm des experimentellen Aufbaus für die Untersuchung der Kinetik einer Gas-Flüssigreaktion in homogener Flüssigphase. A: Hochdruck-Sichtzellenreaktor, B: Durchlaufkühler, C: Wasserabsorber, D: Zahnringpumpe, E: Sichtfenster, F: Überdruckventil, G: ATR-FITR-Spektrometer, H: online Sauerstoffanalytik, I: Einheit zur Sauerstoffdosierung, J: Dosierung von Toluol und Druckhaltung, K: Einheit zur Aufbereitung des Toluols, L: Vakuumpumpe.

über ein Feindosierventil am Kopf des Reaktors abgelassen werden oder durch eine Erhöhung des Druckes wieder eingelöst werden. Abb. 3.7 zeigt den Blick durch das beschriebene Sichtfenster mit und ohne Blasenbildung. Am Boden sowie am Kopf des Reaktors sind seitliche Anschlüsse in einem Winkel von 45° angebracht (siehe Abb. 3.6 links). Des Weiteren sind am Kopf des Reaktors insgesamt drei Anschlüsse angebracht, worüber der höchste Punkt des Reaktors zugänglich ist.

Analytik- und Prozessapparaturen sind an den gekühlten, externen Umlauf angebracht. Eine konstante Zirkulation von $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ wird mittels einer Zahnringpumpe (D) aufgeprägt. Die Temperatur des heißen Reaktionsgemisches wird direkt nach dem Reaktoraustritt mit einem Durchlaufkühler auf Raumtemperatur abgesenkt. Die niedrige Temperatur im Umlauf bringt mehrere Vorteile mit sich. So werden durch die Temperaturabsenkung die ablaufenden Reaktionen gestoppt. Weiterhin kann angenommen werden, dass sich der Zerfall instabiler Zwischenprodukte wie beispielsweise Peroxide stark verlangsamt. Ferner wird die Explosionsgefahr während des Einlöseprozesses des Sauerstoffgases deutlich reduziert und die reduzierte Temperatur erweitert das Spektrum möglicher Analysemethoden und vereinfacht dessen Handhabung und Kalibrierung. Nach dem Durchlaufen des Umlaufs wird das entnommene Reaktionsgemisch dem Reaktor zurückgeführt.

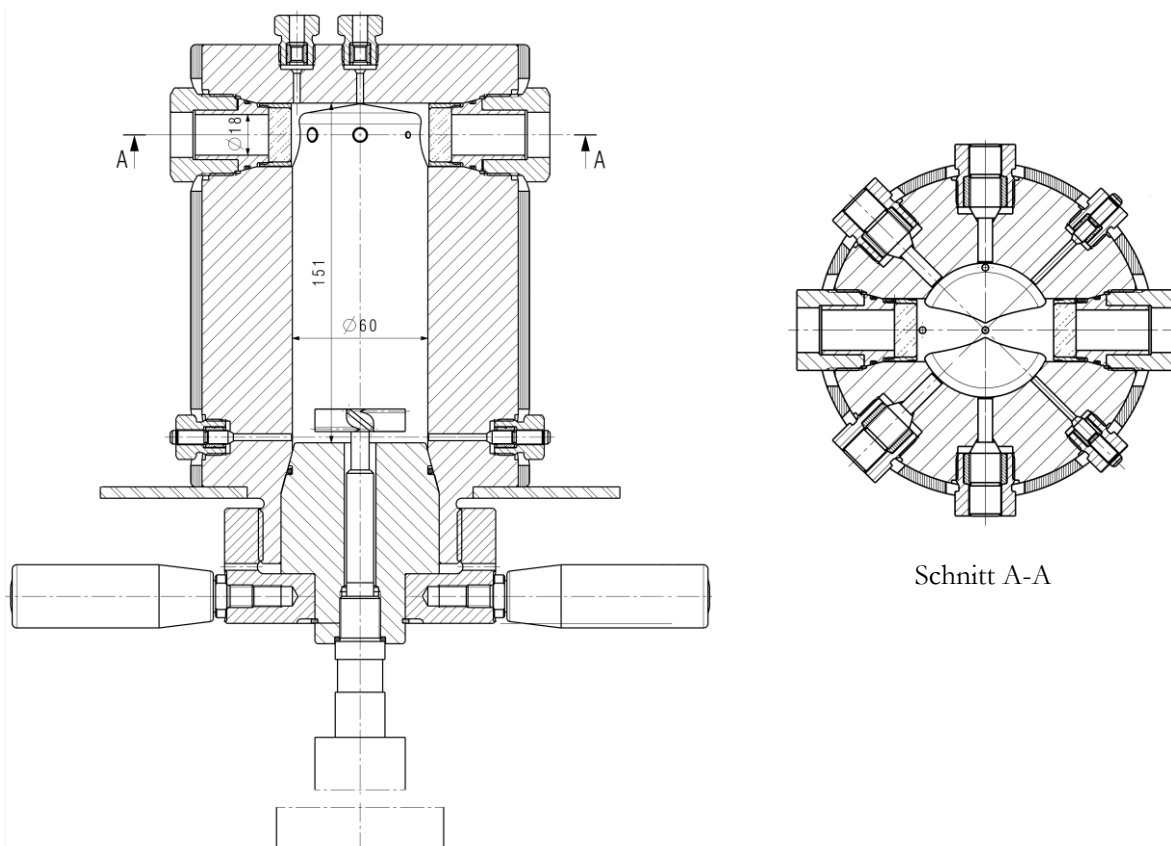


Abb. 3.6: Zeichnung des Hochdruck-Kinetikreaktors. Links: Vertikaler Schnitt durch den Reaktor, rechts: Schnitt durch den Reaktorkopf.

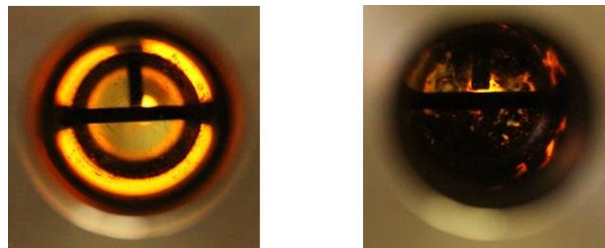


Abb. 3.7: Blick durch den Hochdruck-Kinetikreaktor ohne Gasbildung (links) und mit Gasbildung (rechts).

Der Umlauf selbst ist in Strömungsrichtung mit den folgenden Baugruppen ausgestattet:

- einem Durchlaufkühler (B) mit
- einem Wasserabsorber (C),
- einer Zahnringpumpe (D),
- einem Sichtfenster (E) zur frühzeitigen Erkennung einer entstehenden Gasphase,
- einem Überdruckventil zur Gewährleistung der Prozesssicherheit (F),

- einem abgeschwächten Totalreflexion – Fourier Transformation Infrarot Spektrometer (kurz: ART-FTIR) Spektrometer (G),
- einer Analytikeinheit (H) zur Erfassung der gelösten Sauerstoffkonzentration sowie zur Entnahme flüssiger Proben für eine offline Konzentrationsbestimmung,
- einer Sauerstoffdosierung mit einem zugehörigen statischen Mischer (I), und
- einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (kurz: HPLC) Pumpe für die Druckregelung und Dosierung von Toluol (J).

Die zugeführte Gasmenge wird mit einem Massendurchflussregler (engl.: Mass Flow Controller, kurz: MFC) der Firma Bronkhorst dosiert. Diesem ist ein Pufferbehälter von 4 Litern vorgeschaltet, der zur Abfederung von Druckschwankungen dient, die vom Druckminderer der Gasflasche verursacht werden. Um ein möglichst schnelles Einlösen des Sauerstoffs zu gewährleisten, wird das Gas über eine Düse mit einem Durchmesser von 0,01 mm in den Umlauf eingebracht. Des Weiteren erhöht die Düse den Flusswiderstand für die Flüssigkeit und dient so auch als Rückschlagventil, um ein Fluten des MFCs zu verhindern. Zwischen Gasdosierung (I) und Sauerstoffanalytik (H) ist ein Rückschlagventil eingebaut, um einen Gasrückfluss in die Sauerstoffanalytik zu vermeiden. Vor der Zugabe des Toluols wird dieses in einer Aufbereitungseinheit (K) getrocknet und entgast. Um während des Befüllens ein gas- und wasserfreies System zu gewährleisten, sind Reaktor sowie die Einheit zur Toluolaufbereitung an eine Vakuumpumpe (L) angeschlossen.

Die wichtigsten Teile des Aufbaus werden im Folgenden genauer erläutert.

3.3.1 Entgasen und aufbereiten des Toluols

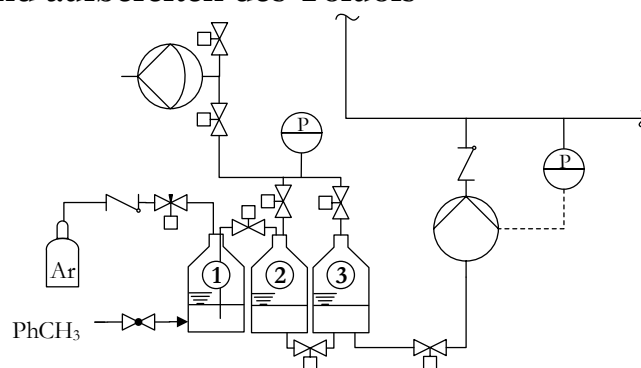


Abb. 3.8: R&I Flussdiagramm der mehrstufigen Aufbereitung des Toluols.

Das verwendete Toluol wurde vor der Dosierung in den Reaktor getrocknet und entgast, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten und möglichst wenig Inertgas in den Reaktor einzuschleusen. Die Aufbereitung durchlief hierbei mehrere Schritte wie in Abb. 3.8 als Fließbild dargestellt und nachfolgend erläutert.

Im ersten Behälter (siehe Abb. 3.8) wurde das Toluol zur Trocknung über einem 4 Å Molekularsieb gelagert. Die zusätzliche Sättigung der Flüssigkeit mit Argon stellte das Vertreiben eventuell gelösten Sauerstoffs sicher.

Mittels eines Druckgradienten wurde die Flüssigkeit in den zweiten Behälter (siehe Abb. 3.8) gepumpt. Um möglichst wenig Inertgas in den Reaktor einzuschleusen, findet in einem zweiten Schritt das Austreiben des Argons durch ein aufgeprägtes Vakuum statt. Bei Raumtemperatur siedet Toluol bei 37 mbar [60]. Um das Verdampfen des Toluols zu vermeiden, wurde das Vakuum daher nicht unter 50 mbar abgesenkt.

Da die für die Dosierung verwendete HPLC-Pumpe nicht aus einem Unterdruck ansaugen kann, wurde das aufbereitete Toluol in einem dritten schanken, gasdichten Behälter unter Vakuum gelagert und für die Dosierung mit einem leichten Überdruck an Argon beaufschlagt. Die Beaufschlagung fand am Kopf des Behälters statt, während das Toluol am Boden des Behälters für die Dosierung entnommen wurde. Eine schlanke Bauform des Behälters erhöht dabei die Diffusionszeit des Argons vom Kopf bis an den Boden und gewährleistet damit ein Minimum an gelöstem Argon. Da Argon nicht an der Reaktion teilnimmt, haben kleine Mengen an gelöstem Argon keinen Einfluss auf die Reaktionskinetik.

3.3.2 Bestimmung der gelösten Sauerstoffkonzentration

Die Erfassung der gelösten Sauerstoffkonzentration spielt schon seit je her eine wichtige Rolle für biologische und chemische Prozesse [61]. Schon 1919 beschrieben Stern und Volmer in der nach ihnen benannten Gleichung den Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt einer Lösung und der durch den Sauerstoff verursachten Quenchung der Fluoreszenz eines zugegebenen Farbstoffes [62]. Meist wurde hierbei der Sauerstoffgehalt in wässrigen Lösungen bestimmt. Dieselbe Bestimmung in organischer Phase gestaltet sich jedoch schwierig. In den vergangenen Jahren wurden hierfür Methoden unter Verwendung von Drucksprüngen, Titration, Elektronenspinresonanz und Chromatographie vorgestellt [61], [63]–[65], wobei keine dieser Methoden eine kontinuierliche online-Messung der Sauerstoffkonzentration ermöglicht. Hierfür kommen lediglich elektrochemische Methoden wie die Clark-Elektrode oder photochemische Methoden unter Quenchung eines lumineszierenden Farbstoffes in Frage. Für beide Methoden wurden nur sehr wenige Anwendungen in organischer Phase vorgestellt. Bei der Methode der Clark-Elektrode führt die organische Phase meist zum Quellen der verwendeten Membrane, bei den photochemischen Sonden lässt sie die Polymereinbettung des Farbstoffes schwellen oder greift den Farbstoff selbst an [61], [63].

Es konnten nur zwei kommerzielle Sensoren gefunden werden, die nach Angaben des Herstellers den Sauerstoffgehalt in organischer Phase bei den verwendeten Betriebsbedingungen mit einem erhöhten Druck von bis zu 100 bar erfassen können. In der vorliegenden Arbeit wurden daher folgende Methoden zur Messung der gelösten Sauerstoffkonzentration entwickelt bzw. getestet:

- Photochemische Bestimmung des Sauerstoffgehaltes mit der *FireSting Solvent-Resistant Oxygen Probe* der Firma PyroScience
- Elektrochemische Bestimmung mit der lösemittelresistenten Clark-Elektrode *Orbisphere* der Firma Hach
- Volumetrische Bestimmung der Gasphase
- Konzentrationsbestimmung der Gasphase eines kleinen Seitenabzugs.

Die ersten drei Methoden führten bei den verwendeten Betriebsbedingungen nicht zu einer erfolgreichen, kontinuierlichen und zuverlässigen Aufzeichnung der gelösten Sauerstoffkonzentration. Eine detaillierte Ausführung dieser drei Verfahren ist im Anhang A.4 zu finden.

Die Konzentrationsbestimmung der Gasphase eines kleinen Seitenabzugs mittels einer kontinuierlichen Entgasung, Phasentrennung und Gasanalyse zeigte jedoch sehr gute Ergebnisse. Die Entwicklung dieser Methode fand im Rahmen dieser Dissertation statt und wird nachfolgend näher erläutert. In Abb. 3.9 ist die Methode als Fließbild schematisch dargestellt.

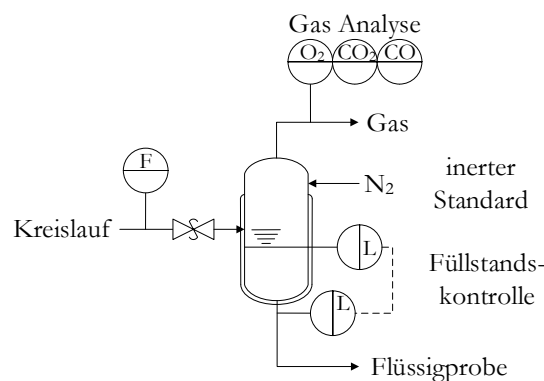


Abb. 3.9: R&I Flussdiagramm der Sauerstoffanalytik des in Toluol gelösten Sauerstoffs bei erhöhtem Druck.

Für die Analyse der gelösten Sauerstoffkonzentration wird dem gekühlten Kreislauf kontinuierlich ein kleiner Volumenstrom des Reaktionsgemischs von 1 bis 2 g/min entnommen. Um den Druck im Reaktor konstant zu halten, wird kontinuierlich frisches Toluol mittels einer HPLC Pumpe (I in Abb. 3.5) nachdosiert. Die damit erzeugte Verdünnung der Reaktionsmischung muss in der späteren Versuchsauswertung berücksichtigt werden. Für die Aufzeichnung der entnommenen Menge des Reaktionsgemisches kommt ein Massendurchflussmesser (engl.: Mass Flow Meter,

kurz: MFM) zur Anwendung. Mittels eines Überströmventils wird der entnommene Volumenstrom sprunghaft auf Umgebungsdruck entspannt, der aufgrund der geringen Löslichkeit von Gasen in Toluol bei Umgebungsbedingungen zu einer Entgasung führt. In einem nachgeschalteten gekühlten Phasenseparator wird die Gasphase von der Flüssigkeit getrennt und durch einen bekannten Stickstoff-Inertgasstrom (inert Standard) verdünnt. Eine paramagnetische bzw. eine FTIR-Gasanalyse misst die Konzentrationen von Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid im resultierenden Gasstrom. Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid treten dabei in sehr kleinen Mengen auf, weshalb sie im Folgenden nicht mehr explizit erwähnt werden. Sie sind jedoch in allen Berechnungen und (atomaren) Bilanzen des Sauerstoffes berücksichtigt.

Ausgehend von den bekannten Messgrößen des Massenstroms des entnommenen Reaktionsgemischs $\dot{M}_{\text{Mix}}^{\text{fl}}$, dem Volumenstrom des Inertgasstroms \dot{V}_{Inert} , sowie der Gaskonzentrationen $x_{\text{O}_2}^{\text{gas}}$, $x_{\text{CO}}^{\text{gas}}$, $x_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}$ im ausströmenden Gas, können die Konzentrationen der im entnommenen Reaktionsgemisch gelösten Gase $x_{\text{O}_2}^{\text{fl}}$, $x_{\text{CO}}^{\text{fl}}$, $x_{\text{CO}_2}^{\text{fl}}$ mit den nachfolgenden Gleichungen 3.2 berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 \dot{V}_j &= \dot{V}_{\text{Inert}} \frac{x_j^{\text{gas}}}{1 - x_j^{\text{gas}}} \\
 \dot{N}_{\text{Mix}} &= \frac{\dot{M}_{\text{mix}}^{\text{fl}}}{3600 MW_{\text{Tol}}} \\
 \dot{N}_j &= \dot{V}_j \cdot \frac{p^{\text{std}}}{\mathbb{R} T^{\text{std}}} \\
 x_j^{\text{fl}} &= \frac{\dot{N}_j}{\dot{N}_{\text{Mix}}} \quad \text{für } j = \text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Dabei ist $\mathbb{R} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Mol K}}$ die ideale Gaskonstante, \dot{N} steht für den jeweiligen Molenstrom und \dot{V} für den jeweiligen Volumenstrom. Für die Berechnungen ist es wichtig mit Standardbedingungen von $T^{\text{std}} = 0 \text{ °C} = 273 \text{ K}$ und $p^{\text{std}} = 1013 \text{ hPa}$ zu rechnen, da die gemessenen Volumen- und Massenströme stets auf Standardbedingungen bezogen sind.

Die Menge des im Toluol zurückbleibenden Sauerstoffs kann, wie in den Voruntersuchungen in Kapitel 3.2.1 gezeigt, vernachlässigt werden. Eine zusätzliche Kühlung des Phasenseparators auf 4 °C mittels eines Doppelmantels sichert eine bestmögliche Entgasung und reproduzierbare Bedingung die Entgasung und Phasentrennung bei starken saisonalen Temperaturschwankungen der Laborumgebung.

Eine Erhöhung der Temperatur im Bereich des Überströmventils kann die Dynamik der Entgasung beschleunigen. Allerdings führte dies zu zusätzlichen Schwankungen und Instabilität der Analyse, wie in Anhang A.3.3 gezeigt. Aufgrund der erhöhten Schwankungen wurde auf die Beheizung des Überströmventils für die durchgeführten Messreihen verzichtet.

Die im Phasenseparator abgeschiedene Flüssigkeit wird in einer Glaskapillare aufgefangen und über eine Füllstandsregelung in Volumina von 1 ml abgelassen. Die abgelassene Flüssigkeit kann anschließend für eine Konzentrationsbestimmung der flüssigen Komponenten mittels Gas-Chromatographie verwendet werden.

In der Literatur konnte kein vergleichbares Messsystem für die Konzentration eines in organischer Flüssigkeit gelösten Gases bei erhöhtem Druck gefunden werden. Daher soll die Funktionsweise der entwickelten Sauerstoffanalytik im Folgenden mittels eines Sprungversuchs ohne Reaktion bei Raumtemperatur validiert werden. Hierbei wurde Sauerstoff drei Mal mit dem maximal möglichen Volumenstrom sprunghaft in den Versuchsaufbau zudosiert. Abb. 3.10 zeigt den Vergleich der dabei gemessenen Konzentration des gelösten Sauerstoffs unter Verwendung der vorgestellten Online-Analytik (—) zu der Bilanz des ein- und ausströmenden Sauerstoffs (---). Beide Kurven liegen nahezu komplett übereinander. Lediglich ab Minute 100 kommt es zu einer kleinen Abweichung. Die kontinuierliche Abnahme der gelösten Sauerstoffkonzentration zwischen den einzelnen

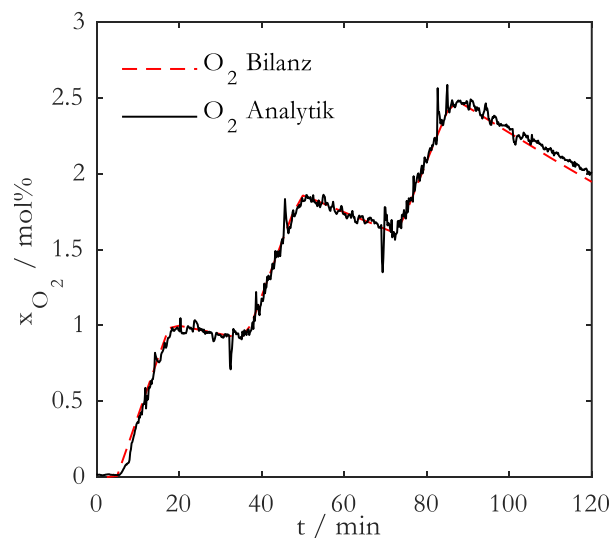


Abb. 3.10: Vergleich der mit der entwickelten Online-Analytik gemessenen Konzentration des gelösten Sauerstoffs (—) und der Bilanz von ein- und ausströmendem Sauerstoff (---) für ein Versuch ohne Reaktion und mit schrittweiser Sauerstoffzugabe bei $T = 25\text{ °C}$ und $p = 70\text{ bar}$, aufgetragen in mol% über der Versuchsdauer.

Sprünge resultiert aus der kontinuierlichen Entnahme eines kleinen Stromes an Reaktionsmischung für die Analyse des Sauerstoffgehaltes wie zuvor beschrieben. Um den Druck konstant zu halten, wurde frisches Toluol zudosiert.

3.3.3 Bestimmung der Konzentrationen in der Flüssigphase

Für die Analyse der flüssigen Proben kam ein Agilent 7890A Gas-Chromatograph (kurz: GC) mittels eines Flammenionisationsdetektors (kurz: FID) und einer CP-Sil 5 CV Kapillarsäule (30 m x 0,25 mm i. D., 0,25 μm Phasendicke) zum Einsatz. Als Trägergas wurde Helium mit einem Volumenstrom von $0,9 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ verwendet. Die Anfangstemperatur der Säule wurde für 2 min auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt, dann auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Aufheizrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ und anschließend auf $280 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Aufheizrate von $25 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ erhöht. Die Probe ($0,5 \mu\text{L}$) wurde mit einem Agilent 7693 Autosampler mit einer Splitverhältnis von 100:1 eingespritzt. Die Temperatur des Injektors betrug $250 \text{ }^\circ\text{C}$, die des FID-Detektors $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Ausbrennen der Säule für 1 min mit $330 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen den einzelnen Injektionen der Proben gewährleistet eine konstante Qualität der Analyse

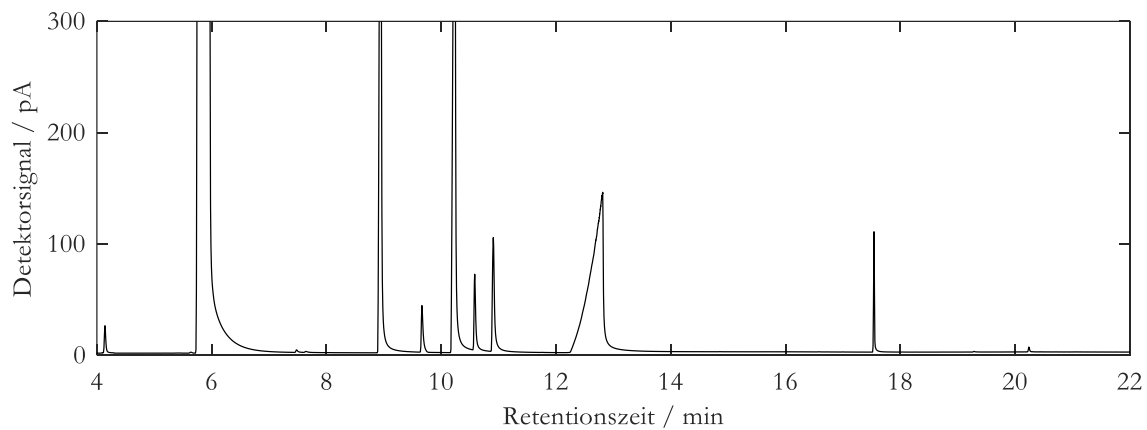


Abb. 3.11: Chromatogramm der offline Konzentrationsanalyse einer flüssigen Probe.

Das in Abb. 3.11 dargestellte Chromatogramm zeigt auf der y-Achse das Signal des FID über der Retentionszeit (Zeit ab Injektion) auf der x-Achse. Die einzelnen Analyten werden in Form von Maxima (engl.: Peaks) registriert, die bei unterschiedlichen, für jeden Analyten charakteristischen Retentionszeiten auftreten. Die Peak-Höhe und -Fläche repräsentieren quantitative Merkmale und verhalten sich linear zu den Konzentrationen der einzelnen Analyten in den Proben. Für jede auftretende Komponente ist hierbei eine Kalibrierung sowie eine Identifizierung mittels eines Reinstoffes oder eine gekoppelte Analyse eines Gas-Chromatographen und eines Massenspektrometers (kurz: GC-MS) nötig. Mittels des GCs werden die Konzentrationen von Benzaldehyd, Benzylalko-

hol, Benzoesäure, Methyl-p-Benzochinon und Benzylbenzoat ermittelt. Benzylbenzoat dient hierbei als Beispiel für Moleküle mit zwei Phenylringen. Ferner wird die Konzentration von o-Kresol, m-Kresol und p-Kresol als Gruppe berechnet, da diese nur als Mischung käuflich zu erhalten sind

Tabelle 3.5: Retentionszeiten der einzelnen Analyten.

Analyt	Retentionszeit / min
Wasser	4,142
Toluol	5,967
Benzaldehyd	8,969
Methyl-p-Benzochinon	9,714
Benzylalkohol	10,252
Kresol 1	10,637
Kresol 2	10,961
Kresol 3	12,119
Benzoesäure	12,462
Benzylbenzoat	17,541

und aufgrund der Stereometrie nicht mittels GC-MS Analyse unterscheidbar sind. Die Konzentration von Wasser kann nicht quantitativ berechnet werden, da Wasser in Toluol nicht löslich ist und sich an der Glaswand des Probenfläschchens absetzt. Somit sind Spuren von Wasser nachweisbar, die Konzentrationen korrelieren aber nicht mit den zugegebenen Mengen an Wasser (siehe Anhang A.3.4). Die Konzentration vom Edukt Toluol wird nicht über GC bestimmt. In Abb. 3.11 ist beispielhaft ein GC Chromatogramm mit den verschiedenen Peaks der Stoffe dargestellt. In Tabelle 3.5 sind die dazugehörigen Retentionszeiten der Komponenten angegeben.

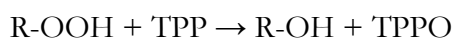
Um die Qualität der GC-Analyse sicherzustellen und um eine Drift ausschließen zu können, wurde bei jeder Messung eine Standardlösung mitgemessen. Diese besteht aus einer bekannten Konzentration von Benzoesäure, Benzaldehyd und Benzalkohol gelöst in Methanol. Weicht der Standard mehr als 5 % von der bekannten Konzentration ab, wurde das GC überprüft und die Messung erneut durchgeführt.

3.3.4 Bestimmung der Peroxidkonzentration in der Flüssigphase

In den erhaltenen Proben wurde Benzylhydroperoxid (kurz: PhCH₂OOH) mittels zusätzlicher GC-MS-Analysen bei der analytischen Abteilung des Institutes für organischen Chemie der Universität Stuttgart als hauptsächliche Peroxidkomponente identifiziert. Für die gekoppelte GC-MS-Messung kam ein Hewlett Packard GC-5890 Serie II mit einer DB-5 HT-Säule (15 m x 0,25 mm i. D., 0,1 µm Phasendicke, Trägergas: Helium) und einem Finnigan MAT 95 Massenspektrometer

mit einer Quelltemperatur von 120 °C zur Anwendung. Die Temperaturen befanden sich während der Analyse stets unter 150 °C, um die Zerstörung der Peroxide zu vermeiden.

Die direkte Reduktion von Hydroperoxiden zu ihrem korrespondierenden Alkohol durch Phosphite und Phosphine ist bei der Analyse der Autoxidationsprodukten ein häufig verwendeter Ansatz [7], [15], [17], [66]–[68]. Für die Bestimmung der Peroxidkonzentration wurde jede flüssige Probe ein zweites Mal mit der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen GC-Methode analysiert. Der zweiten Probe wurde Triphenylphosphin (kurz: TPP) zugesetzt. Dabei reduziert das zugegebene TPP alle vorhandenen Hydroperoxide gemäß Gleichung 3.3 zu dem entsprechenden Alkohol und Triphenylphosphinoxid (kurz: TPPO). Bei der Reaktion entstehen keinerlei Nebenprodukte wie Ketone oder Aldehyde [67].



3.3

Um eine vollständige Umsetzung des Hydroperoxids zu gewährleisten, wurde TPP den Proben stets in stöchiometrischen Überfluss zugegeben. Die Peroxidkonzentration konnte anschließend anhand der Differenz der Alkoholkonzentration in der Probe mit und ohne TPP bestimmt werden.

Bei der Analyse der Peroxidkonzentration gewährleistete die folgende Verfahrensvorschrift eine reproduzierbare Qualität der Analyse:

- Die TPP-Lösung besteht aus 3,5 g TPP in 17,4 g Toluol gelöst.
- Die TPP-Lösung wird jeden Tag neu angesetzt.
- Auf 500 µL der Probe wird 250 µL der TPP-Lösung pipettiert (Mischungsverhältnis 2:1).
- Vial verschließen und schütteln, bei Anwesenheit von Peroxiden kommt es zu einer Wärmeentwicklung!
- Probe für 1 h ruhen lassen, um eine Umsetzung der Peroxide zu ermöglichen.
- Analyse der Probe mit GC-FID mit der in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Methode.

Abb. 3.12 zeigt den Vergleich der Chromatogramme einer Reaktionsmischung mit (unten) und ohne (oben) TPP Zugabe. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Peak-Flächen des Chromatogramms mit TPP kleiner sind als die ohne. Dies kommt durch die Verdünnung der Probe mit der TPP-Lösung im Verhältnis 2:1. Bei gleicher Konzentration sind die Peak-Flächen im Chromatogramm mit TPP um einen Faktor 1,5 kleiner. Des Weiteren sind im Chromatogramm mit TPP

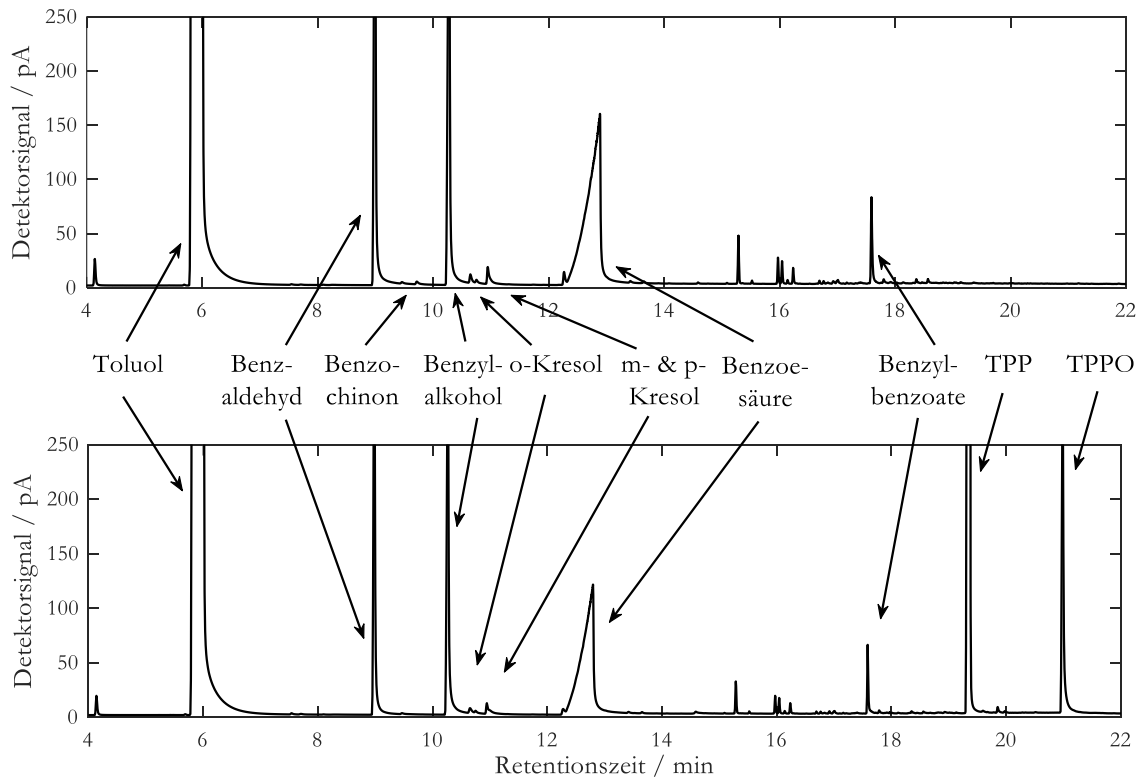
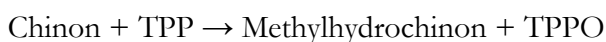


Abb. 3.12: Vergleich Chromatogramm einer Reaktionsmischung mit und ohne TPP.

zusätzliche Peaks für TPP und TPPO vorhanden. Der TPP-Peak bezeugt die überstöchiometrische Zugabe und damit auch die vollständige Umsetzung aller Hydroperoxide. TPPO bestätigt das erfolgreiche Stattfinden der Reduktionsreaktion.

Weiterhin ist der Chinon-Peak nur im oberen Chromatogramm zu erkennen. Dies deutet auf einen Abbau der Chinone gemäß Gleichung 3.4 hin. Demnach wird das Chinon durch die Zugabe des TPP zum Methylhydrochinon reduziert. Methylhydrochinon ist in Toluol nur sehr schlecht löslich und bildet einen milchigen Niederschlag, welcher nach wenigen Minuten nach Zugabe des TPPs beobachtet werden kann.



3.4

Um ein genaueres Verständnis für die Querempfindlichkeiten zu bekommen, wurden mehrere Lösungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte angesetzt und jeweils ohne Zugabe von TPP, mit Zugabe von TPP und mit einer Zugabe von TPP und Peroxid (jeweils eines davon im stöchiometrischen Überschuss) im GC analysiert. Tabelle 3.6 zeigt die Konzentrationen in mol% der einzelnen Reaktionsprodukte einer solchen Messreihe. Als Peroxid wurde das käuflich erhältliche tert-Butylhydroperoxid verwendet. Es hat ähnliche Eigenschaften wie das während der Reaktion entstehende Benzylhydroperoxid und kommt dessen Struktur sehr nahe, wes-

halb ein gleiches Verhalten in der Reaktionslösung erwarten wird. Zudem ist das tert-Butylhydroperoxid stabil genug, um mit der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen GC-Methode detektiert zu werden. Da weder für das Peroxid noch für TPP eine Kalibrierung erstellt wurde, werden hier keine quantitativen Konzentrationen angegeben.

In der ersten Spalte der Tabelle 3.6 ist die Zusammensetzung der Probe in mol% gegeben. Die Zugabe von TPP in die Probe führt, wie in der zweiten Spalte gezeigt, zu einem Abbau der Chinone unter Bildung eines Niederschlages wie zuvor beschreiben. Wird der Probe TPP und Peroxid zugegeben, sodass das Peroxid im stöchiometrischen Überschuss gegenüber TPP vorliegt, wird das Chinon nicht abgebaut und es ist kein Niederschlag zu erkennen, wie in der dritten Spalte in Tabelle 3.6 aufgeführt. Erst bei einer weiteren Erhöhung der TPP-Konzentration, sodass TPP im stöchiometrischen Überschuss gegenüber dem zugegebenen Peroxid vorliegt, reagiert sowohl das Peroxid als auch das Chinon ab und es ist wieder ein Niederschlag zu erkennen. Daraus folgt, dass das TPP sehr selektiv mit dem zugegebenen Hydroperoxid reagiert. Erst wenn dieses vollständig abgebaut ist, findet die Umsetzung des Chinons zum Methylhydrochinon statt, welches dann ausfällt und einen milchigen Niederschlag bildet.

Tabelle 3.6: Konzentrationen einer Reaktionsmischung ohne Zugabe von TPP, mit Zugabe von TPP und mit Zugabe von TPP und einem Peroxid.

Reaktionsprodukte	Konzentrationen / mol%			
	Mix	Mix + TPP	Mix + Peroxid + TPP	Mix + TPP + Peroxid
Benzoessäure	0,7847	0,7517	0,7572	0,7635
Benzaldehyd	1,4438	1,4523	1,3994	1,4267
Benzylalkohol	1,1027	1,1027	1,1070	1,1048
methyl-Benzochinone	0,0975	0	0,1150	0
m-Kresol	0,1239	0,1221	0,0970	0,1132
Triphenylphosphinoxid	0	0,1013	3,9080	4,3520
Triphenylphosphin	0	Rest	0	Rest
tert-Butylhydroperoxid	0	0	Rest	0
Niederschlag	Nein	Ja	Nein	Ja

Neben der Querempfindlichkeit des TPPs zum Chinon konnten keine weiteren Querempfindlichkeiten zu anderen Reaktionsprodukten festgestellt werden.

Um die Analyse der Peroxidkonzentration zu validieren, wurde ein Versuch gemäß der in Kapitel 3.5 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Proben wurden anschließend sowohl am ICVT mit der hier beschriebenen Methode, als auch bei der analytischen Abteilung der organischen Chemie der Universität Stuttgart (IOC) analysiert. Ein Vergleich der Messungen ist in Abb. 3.13 dargestellt. Sie zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentration des Benzylhydroperoxids, wie sie am ICVT gemessen wurden in Schwarz und die Peak-Flächen der am IOC durchgeführten Messungen in Rot. Der Vergleich zeigt einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Während sich zu Beginn des Versuches eine hohe Peroxidkonzentration einstellt, nimmt diese nach 150 min stark ab und bleibt auf einem niedrigen Niveau. Ein quantitativer Vergleich ist hier nicht möglich, da bei den Auftragsmessungen eine andere Methode verwendet wurde und keine Kalibrierung vorhanden war. Um die Peroxide auch im GC zu erkennen, wurden die Reaktionsprodukte kalt in die Kapillarsäule initiiert. Des Weiteren kam eine polare CP-Sil 13 CB Kapillarsäule zum Einsatz. Wohingegen bei der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Analyse die unpolare CP-Sil 5 CV Kapillarsäule verwendet wurde.

Dennoch bestätigt der Vergleich den qualitativen Verlauf der Peroxidkonzentration durch zwei unabhängige Messungen. Womit die entwickelte Analyse als korrekt und sinnvoll angesehen werden kann.

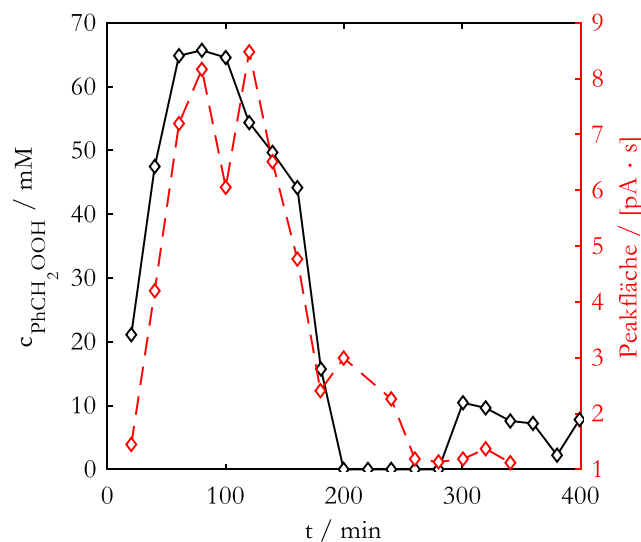


Abb. 3.13: Qualitative Validierung der Analyse der Peroxidkonzentration als zeitlicher Verlauf der Konzentrationen (schwarz, linke Achse) wie sie am ICVT gemessen wurden und der Peakflächen (rot, rechte Achse) der Auftragsmessungen am IOC.

3.4 Anlagensicherheit

Aus Sicherheitsgründen wird der Systemdruck ständig überwacht und geregelt. Das System ist nahezu vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Es befinden sich darin lediglich sehr geringe Mengen an

Gasphase, bevor diese sich gelöst hat. Deshalb ist die Druckregelung ein sehr empfindlicher Prozess. Bei einem unerwarteten Druckanstieg hält das Überdruckventil (F in Abb. 3.5) den Druck unter einem definierten Wert von 110 bar und entspannt das Reaktionsgemisch bei einer Überschreitung dieses Drucks in einen Auffangbehälter. Im Falle eines Druckabfalls wird die Bildung einer Gasphase im Reaktor über die Sichtfenster, die den höchsten Punkt im System bilden, ständig überwacht. Wird eine Gasphase erkannt, wird die Sauerstoffdosierung unverzüglich abgeschaltet und der Druck durch Zuführen von Toluol (J in Abb. 3.5) erhöht. Dieses Verfahren stellt sicher, dass nur winzige Blasen mit einem kleinen Gasvolumen im System vorhanden sind und sich bis zum Eintritt in den Reaktor in der Flüssigphase gelöst haben. Eine kohärente, große Gasphase muss vermieden werden, da die Explosionsgefahr mit zunehmendem Volumen steigt, wie in Kapitel 3.2.2 erläutert.

Im Falle einer Leckage ist das austretende Toluol-Sauerstoff-Gemisch als potenziell explosionsfähig einzustufen. Um die Explosionsgefahr auch für den Fall einer Leckage auf ein Minimum zu reduzieren werden folgende Maßnahmen ergriffen:

- Sichtprüfung zu Beginn jedes Versuches: Nach der Befüllung und dem Erreichen des gewünschten Betriebsdrucks wird die Versuchsanlage auf Dichtheit geprüft. Leckagen müssen behoben werden, bevor Sauerstoff zudosiert wird.
- Isolation einzelner Anlagenpartien: Im System sind mehrere Handventile angebracht, um einzelne Teile der Anlage wie den Reaktor, die Pumpe oder die Probenahme und die Sauerstoff-Dosiereinheit zu isolieren. Sollte während eines Versuches eine Leckage auftreten, können nicht betroffenen Anlagenteile isoliert werden. Dadurch wird verhindert, dass in den jeweiligen Anlagenteilen ein Druckabfall entsteht. Denn das damit verbundene Entgasen der sauerstoffreichen und explosionsfähigen Gasphase geht mit einer erhöhten Explosionsgefahr einher.
- Gewährleistung einer hohen Belüftungsrate: Alle Teile des Versuchsaufbaus, die mit Toluol in Berührung kommen, sind in einem bodentiefen Laborabzug installiert, wodurch eine Ansammlung einer potenziell explosionsfähigen Gasphase verhindert wird. Des Weiteren ermöglicht das Arbeiten in einem Abzug den sicheren Umgang mit allen verwendeten Chemikalien.
- Vermeidung von Zündquellen: Um eine Zündung einer potenziell explosionsfähigen Gasphase zu vermeiden, werden soweit möglich alle Zündquellen aus dem Abzug entfernt. Aus diesem Grund sind der Schaltschrank, diverse Anzeigen und die Regelung des Aufbaus außerhalb des Abzuges installiert. Ferner ist die Stromversorgung aller im Abzug installierten Anlagenteile an die Stromversorgung des Abzuges gekoppelt. Sollte der Abzug, und

damit die Belüftung ausfallen, werden auch alle elektrischen Geräte im Abzug, und damit alle elektrischen Zündquellen, abgeschaltet.

Der Reaktor stellt hierbei keine Zündquelle dar, da der Heizmantel des Reaktors eine Maximaltemperatur von 250 °C nicht überschreitet. Wie in Kapitel 3.2.2 gezeigt liegt die Mindestzündtemperatur einer explosiven Toluolmischung deutlich höher: bei 535 °C.

3.5 Versuchsdurchführung

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Versuche bei einer Temperatur von $T = 190$ °C und einem Systemdruck von $p = 70$ bar durchgeführt. Zuerst wird der Reaktor auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und die Druckregelung aktiviert. Mit der Zugabe von Sauerstoff startet die eigentliche Untersuchung zur Reaktionskinetik. Der Volumenstrom des zudosierten Sauerstoffs bleibt während des gesamten Versuches konstant und wird zwischen den Versuchen von $25 \frac{\text{mLn}}{\text{min}}$ bis maximal $90 \frac{\text{mLn}}{\text{min}}$ variiert. Diese Volumenströme korrelieren, normiert auf das Reaktorvolumen, auf $52,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3 \text{min}}$ bis $189 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3 \text{min}}$. Alle 20 Minuten werden flüssige Proben entnommen und wie in Kapitel 3.3.3 und 3.3.4 dargelegt analysiert.

3.6 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse anhand eines allgemeinen Versuchsablaufes dargestellt sowie die Reproduzierbarkeit der Versuche und der Einfluss der Betriebsbedingungen Rührleistung, Betriebsdruck und Wandeffekte studiert.

3.6.1 Versuche mit konstanter Sauerstoffdosierung

Die in Abb. 3.14 dargestellten experimentellen Daten zeigen einen Versuchsablauf über der Versuchszeit bei Temperaturen von 190 °C. Der Druck wird mittels eine PI Reglers auf 70 bar gehalten. Eine Kaskadenverschaltung zweier PI Regler kontrolliert die Reaktortemperatur. Beim Aufheizen tritt aufgrund der thermischen Trägheit des Reaktors eine Übertemperatur von 15 K auf. Beide Parameter wurden nach dem Aufheizen konstant gehalten (siehe Abb. 3.14a).

Die grau eingefärbten Bereiche zeigen dabei das An- und Abfahren der Versuchsanlage. Zum Zeitpunkt $t = 0$ Minuten startet die Zugabe des Sauerstoffs mit einem konstanten Volumenstrom (in diesem Beispiel $94,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3 \text{min}}$). Der Zeitraum, in dem Sauerstoff zudosiert wurde, ist in Abb. 3.14 weiß hinterlegt. Der Start und das Ende der Sauerstoffzufuhr werden jeweils durch einen roten Balken bei einer Versuchszeit von $t = 0$ und $t = 440$ Minuten gekennzeichnet und markieren damit den für die Untersuchung der Reaktionskinetik relevanten Zeitrahmen. In nachfolgenden Auftragungen wird auf die grau eingefärbten Bereiche verzichtet.

Abb. 3.14b zeigt den Vergleich der atomaren Sauerstoffbilanz und der gemessenen Sauerstoffkonzentration, wie im Kapitel 3.3.2 beschrieben. Die atomare Sauerstoffbilanz berücksichtigt alle ein- und ausströmenden Sauerstoffflüsse (einschließlich kleiner Mengen an CO und CO₂ im abgeleiteten analytischen Gasstrom) und die stöchiometrische Menge an Sauerstoff, die durch die Reaktion verbraucht wird. Die Kurve der atomaren Sauerstoffbilanz beginnt nach 100 min linear zu steigen, während die gemessene Konzentration nach einem kleinen Maximum bei 30 min (vor Beginn der Säureproduktion) auf einem Niveau nahe Null bleibt. Diese zunehmende Abweichung, beginnend mit dem Abfall der Peroxidkonzentration, deutet auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus und eines damit verbundenen Sauerstoffverbrauchs durch eine bisher unbekannte Spezies hin. Dieser Verbrauch könnte auf die Produktion von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) sowie dem dazugehörigen Hydroperoxidradikal (HO₂*), wie von Hermans et al. beschrieben (siehe Kapitel 2.2), zurückzuführen sein. Die Addition der Sauerstoffbilanz würde zu einer akkumulierten Konzentration des Wasserstoffperoxids und Hydroperoxidradikals von $c_{\text{H}_2\text{O}_2} + c_{\text{HO}_2^*} = 200 \text{ mM}$ führen. Jedoch sind

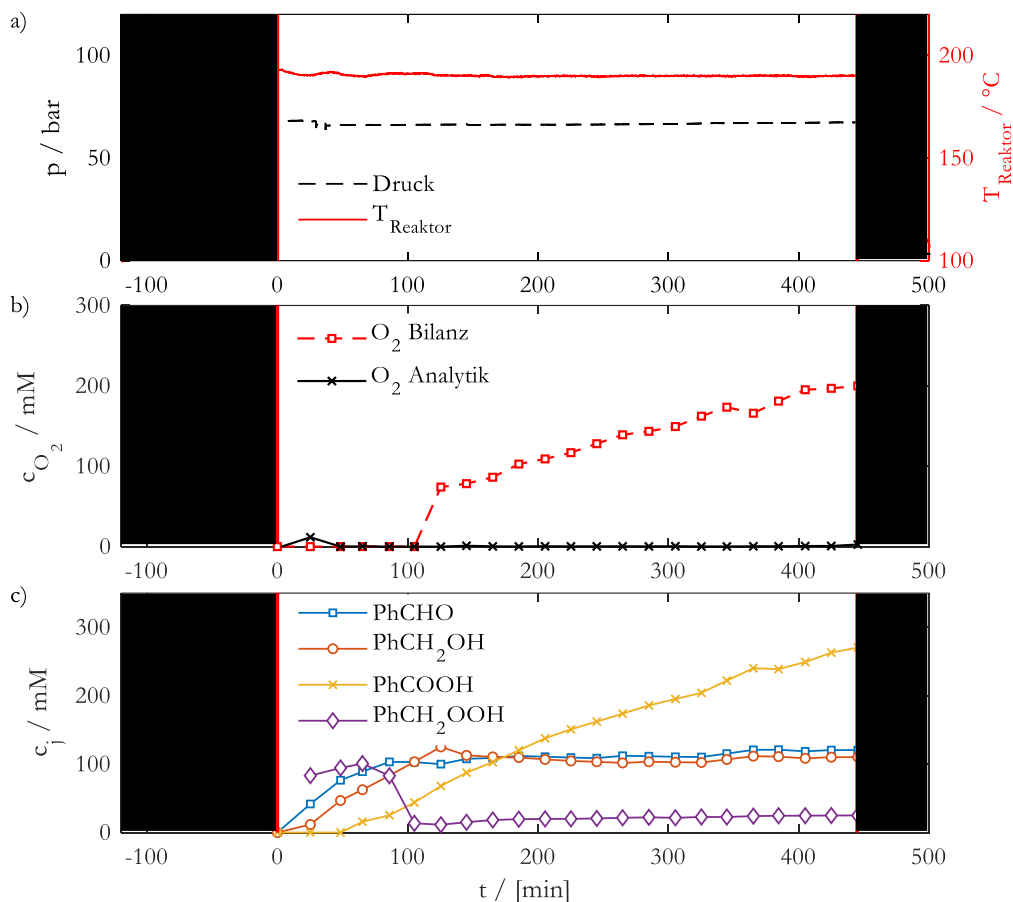


Abb. 3.14: Verlauf eines Versuchs mit einer Sauerstoffdosierung von $\dot{V}_{\text{O}_2}^{\text{zu}} = 94,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 70 \text{ bar}$. a) Betriebsdruck und Reaktortemperatur, b) Sauerstoffbilanz und gemessene in Toluol gelöste Sauerstoffkonzentration, c) Konzentrationsverlauf von Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Peroxid über der Versuchszeit.

weder Wasserstoffperoxid und Hydroperoxidradikal in der atomaren Sauerstoffbilanz oder im kinetischen Modell enthalten. Hierfür gibt es zwei Gründe: Erstens ist die Messung der beiden Spezies innerhalb des entwickelten Versuchsaufbaus und der zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht möglich. Zweitens müsste, um die Spezies und die Veränderung des Reaktionsmechanismus korrekt in das kinetische Modell einzubeziehen, eine Reihe weiterer, meist radikalische Spezies berücksichtigt werden, die ebenfalls nicht gemessen werden können. Dies führt wiederum zu einem sehr detaillierten und komplizierten Reaktionsnetzwerk. Ein derart komplexes Reaktionsnetzwerk widerspricht dem Ziel dieser Arbeit, ein belastbares kinetisches Modell zu bestimmen, wie in Kapitel 3.7 näher erläutert.

Abb. 3.14c zeigt die bei einem konstanten Sauerstoffeintrag typischen Konzentrationsprofile von Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Benzylhydroperoxid. Nach dem Start der Sauerstoffzugabe zum Zeitpunkt $t = 0$ steigen die Konzentrationen der Zwischenprodukte Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzylhydroperoxid schnell an. Die Aldehydkonzentration ist immer etwas höher als die Konzentration des Alkohols. Nach einer Induktionszeit (in diesem Beispiel 50 min) beginnt die Konzentration der Benzoesäure linear zu steigen. Nach 100 Minuten sinkt die Peroxidkonzentration auf ein Niveau nahe Null und der Anstieg der Aldehyd- und Alkoholkonzentration kommt zum Erliegen. Während sich die Konzentrationen aller Zwischenprodukte auf einem stationären Wert einpendeln, steigen die Konzentrationen der Benzoesäure weiter linear an. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass alle Betriebsbedingungen konstant gehalten werden. Eine Konzentrationsänderung aufgrund externer Veränderungen kann damit ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse eines Versuches mit Sauerstoffakkumulation sind in Abb. 3.15 aufgezeigt. Dabei wird der Volumenstrom des zugeführten Sauerstoffs so weit erhöht, dass dieser nicht vollständig von der Reaktion aufgebraucht werden kann. Dadurch akkumuliert der gelöste Sauerstoff, bis er schließlich seine Löslichkeitsgrenze erreicht und Blasen im Reaktor zu erkennen waren. Nach einer Erhöhung des Systemdruckes im Reaktor wurde an diesem Punkt (in diesem Beispiel bei $t = 360$ Minuten) das Experiment aus Sicherheitsgründen abgebrochen indem kein weiterer Sauerstoff zu geführt wurde. Infolgedessen sinkt das Signal der atomaren Sauerstoffbilanz ab $t = 360$ Minuten (siehe Abb. 3.15b). Bei diesem Versuch ergeben sich qualitativ ähnliche Konzentrationsverläufe wie zuvor diskutiert. Während die Konzentrationen von Benzylalkohol und Benzaldehyd auf einem ähnlichen stationären Niveau einpendeln, ist die Konzentration der Benzoesäure bei Versuchen mit einer Sauerstoffakkumulation stets niedriger als bei Versuchen, bei denen der Sauerstoff komplett abreagiert. Zudem geht der Abfall der Peroxidkonzentration deutlich langsamer voran.

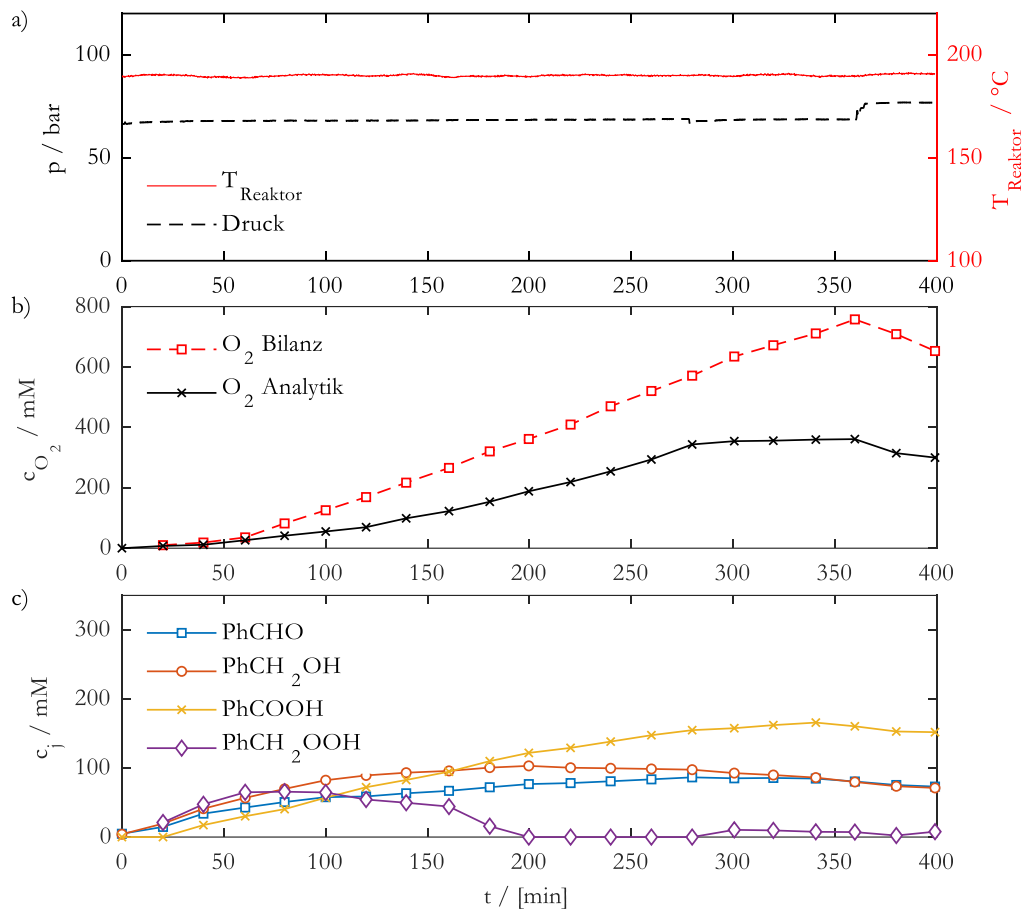


Abb. 3.15: Verlauf eines Versuchs mit einer Sauerstoffdosierung von $\dot{V}_{O_2}^{\text{zu}} = 115,5 \frac{\text{L}_n}{\text{m}^3 \text{min}}$, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 70 \text{ bar}$. a) Betriebsdruck und Reaktortemperatur, b) Sauerstoffbilanz und gemessene in Toluol gelöste Sauerstoffkonzentration, c) Konzentrationsverlauf von Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Peroxid über der Versuchszeit.

3.6.2 Reproduzierbarkeit und Einfluss der Betriebsbedingungen

Um die Unabhängigkeit der Messungen von den gewählten Betriebsbedingungen zu zeigen, wurden zum einen Versuche bei unterschiedlicher Rührleistung (Abb. 3.16) und unterschiedlichen Drücken (Abb. 3.17) durchgeführt. Die Verwendung eines Teflon-Inliners schließt zudem eine dominierende Rolle von Wandeffekten aus. Diese sind im Folgenden dargestellt.

Die in Abb. 3.16 dargestellten Konzentrationsverläufe zweier Experimente mit Rührgeschwindigkeiten von $1750 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ und $700 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ bei identischer Sauerstoffdosierung zeigen die Unabhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Mischintensität. Bei einer konstanten Temperatur von 160 und einem konstanten Betriebsdruck von 55 bar wurden alle 30 Minuten flüssige Proben entnommen und mit der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen GC-Methode analysiert. Für die Auftragung in Abb. 3.16 wurde die Benzoesäurekonzentration gewählt, da sie das Endprodukt der Reaktion darstellt, und damit

der komplette Pfad der Reaktion abgebildet. Der Vergleich zeigt, dass es keinen Einfluss der Rührleistung auf den Reaktionsverlauf gibt, solange sie ausreicht, um eine ideale Vermischung im Reak-

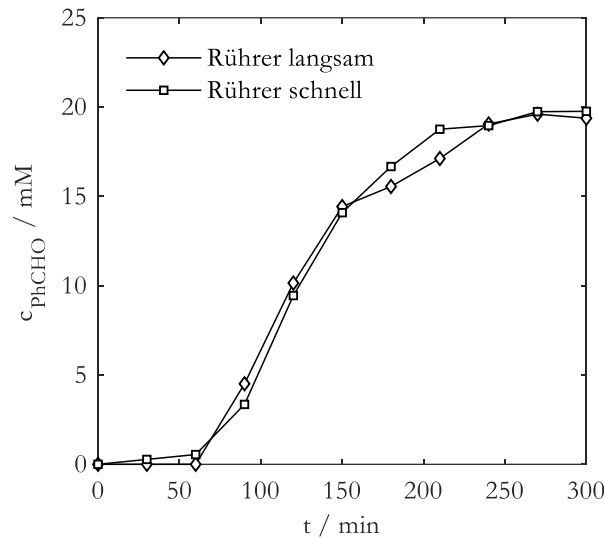


Abb. 3.16: Vergleich der Konzentration von Benzoesäure als Funktion der Reaktionszeit bei Versuchen mit Rührerdrehzahlen von $1750 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ (\square) und $70 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ (\diamond), bei einer Sauerstoffdosierung von $\dot{V}_{\text{O}_2}^{\text{zu}} = 189 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3 \text{min}}$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 55 \text{ bar}$.

tor zu gewährleisten. Alle weiteren Versuche wurden mit einer Rührerdrehzahl von $1500 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ durchgeführt.

Um zu zeigen, dass der für ein schnelles Einlösen der Gasphase benötigte, erhöhte Druck die Reaktionskinetik nicht beeinflusst, wurden Versuche bei Drücken von 50, 70 und 90 bar und identischer Sauerstoffdosierung von $\dot{V}_{\text{O}_2}^{\text{zu}} = 73,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3 \text{min}}$ durchgeführt. Abb. 3.17 zeigt die entsprechenden Konzentrationsverläufe der Benzoesäure in $\frac{\text{mMol}}{\text{L}}$ als Funktion der Reaktionszeit. Es ist zu sehen, dass der Betriebsdruck keinen Einfluss auf den Verlauf der Konzentration hat, und damit die Reaktionskinetik nicht beeinflusst. Dies ist nicht verwunderlich, da eine Reaktion in einer inkompressiblen Flüssigkeit untersucht wird. Wobei die Inkompressibilität der flüssigen Phase die Unabhängigkeit bezüglich des herrschenden Druckes bereits impliziert.

Um weiterhin auszuschließen, dass Wandeffekte den Reaktionsverlauf dominieren, wurde der Reaktor mit einem Teflon-Inliner (kurz: TI) ausgekleidet. Der TI verhindert einen direkten Kontakt der Reaktionsmischung mit der heißen Metallwand des Reaktors, an welcher die an der Reaktion teilnehmende Peroxide bevorzugt abreakieren oder entstehen könnten. Der Konzentrationsverlauf der Benzoesäure für einen Versuch mit TI ist ebenfalls in Abb. 3.17 für einer Sauerstoffdosierung

von $\dot{V}_{\text{O}_2}^{\text{zu}} = 73,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 70 \text{ bar}$ dargestellt. Der TI beeinflusst den Konzentrationsverlauf nicht, weshalb eine dominierende Rolle von Wandeffekten für den untersuchten Reaktionsverlauf ausgeschlossen werden kann.

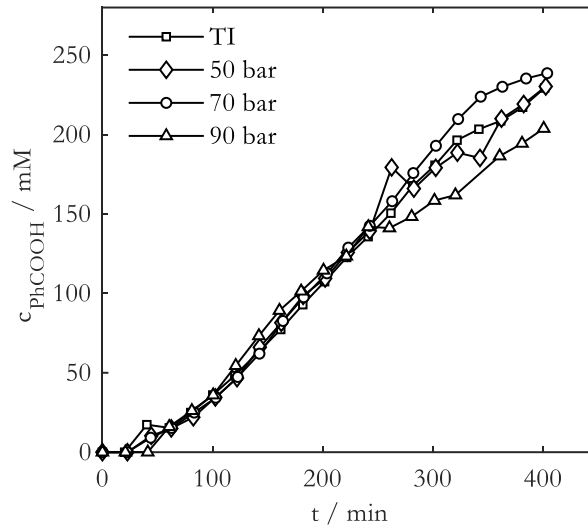


Abb. 3.17: Vergleich der Konzentration von Benzoesäure als Funktion der Reaktionszeit von Experimenten bei 50 bar (◇), 70 bar (○) und 90 bar (△) und mit einem Teflon-Inliner (TI) (□) im Reaktor bei einer Sauerstoffdosierung von $\dot{V}_{\text{O}_2}^{\text{zu}} = 73,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$, $T = 190^\circ\text{C}$ und $p = 70\text{bar}$.

Auch wenn Abb. 3.17 zeigt, dass Wandeffekte im Reaktor vernachlässigt werden können, kann ein Abbau der Peroxide im gekühlten Umlauf nicht ausgeschlossen werden. Falls dieser stattfinden sollte, wird er aufgrund der kühlen Temperaturen auf ein Minimum reduziert. Weiterführende Versuche mit dem während der Reaktion entstehende Benzylhydroperoxid konnten hierbei nicht durchgeführt werden, da dieses käuflich nicht erhältlich ist und am Institut auch nicht synthetisiert werden kann.

Weiterhin bestätigen Abb. 3.16 und Abb. 3.17 jeweils die Reproduzierbarkeit der experimentellen Daten. Die in Abb. 3.17 dargestellte auftretende Streuung der Konzentrationskurven für Zeiten größer als 250 min ist stets kleiner als $\pm 10 \%$. Damit liegt diese innerhalb der tolerierbaren Grenzen für die Reproduzierbarkeit einer Autoxidationsreaktion.

Neben den vorgestellten Versuchen zur Validierung des Versuchsaufbaus in Bezug der Reproduzierbarkeit und Rührerdrehzahl wurden zahlreiche Versuche zur Validierung einzelner Anlagenteile durchgeführt. Diese sind teilweise in Anhang A aufgeführt. Für die Ermittlung der Reaktionskinetik wurden mehrere Messreihen bei unterschiedlichen Sauerstoffdosierungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Kapitel 3.9 im Zuge der Validierung des im folgenden vorgestellten kinetischen Modells vorgestellt.

3.7 Modell der Reaktionskinetik

Um die zuvor beschriebenen experimentellen Ergebnisse numerisch darzustellen, wurde ein kinetisches Modell entwickelt und in dem Simulationstool Predici© implementiert. Da es nicht sinnvoll ist, eine große Anzahl von Parametern an nur wenigen gemessenen Konzentrationen anzupassen, wurde das modellierte Reaktionssystem so reduziert, dass ausschließlich analytisch erfasste Komponenten berücksichtigt werden. In Folge dessen wurden nicht gemessene radikalische und kurzlebige Zwischenprodukte vernachlässigt.

Ein einfaches und grundlegendes Modell der Toluoloxidation ist in Gleichung 3.5 bis 3.8 sowie Abb. 3.18 beschrieben. Es ist gemäß der Stöchiometrie der Reaktionen das kleinste mögliche Netzwerk unter Berücksichtigung der (Zwischen-) Produkte Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure. Hierbei reagiert Toluol mit Sauerstoff zu Benzaldehyd und Benzylalkohol (Gl. 3.5 und 3.6), wobei der Alkohol ebenfalls mit Sauerstoff weiter zum Benzaldehyd reagiert (Gl. 3.7) welches unter Verwendung von Sauerstoff dann Benzoesäure bildet (Gl. 3.8).

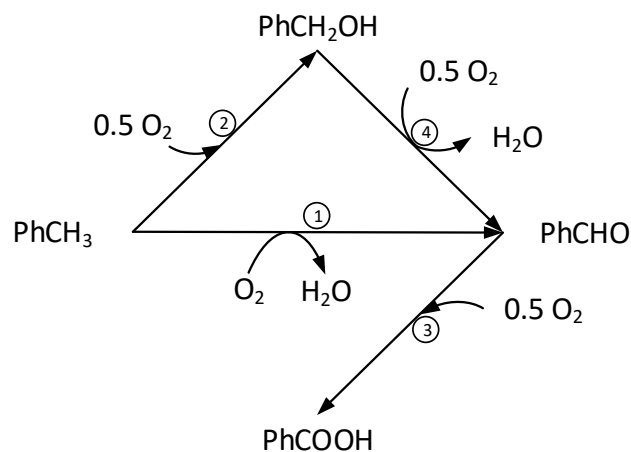


Abb. 3.18: Schematische Darstellung des grundlegenden Reaktionsnetzwerkes wie von Hoorn et al. in [19] parametrisiert.

Ausgehend von diesem grundlegenden Reaktionsschema, wie es Hoorn et al. in [19] vorstellten und parametrisierten, können die Konzentrationsverläufe der wichtigsten Zwischenprodukte Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzoesäure als Funktion der Reaktionszeit numerisch dargestellt werden (siehe Abb. 3.19a-c).

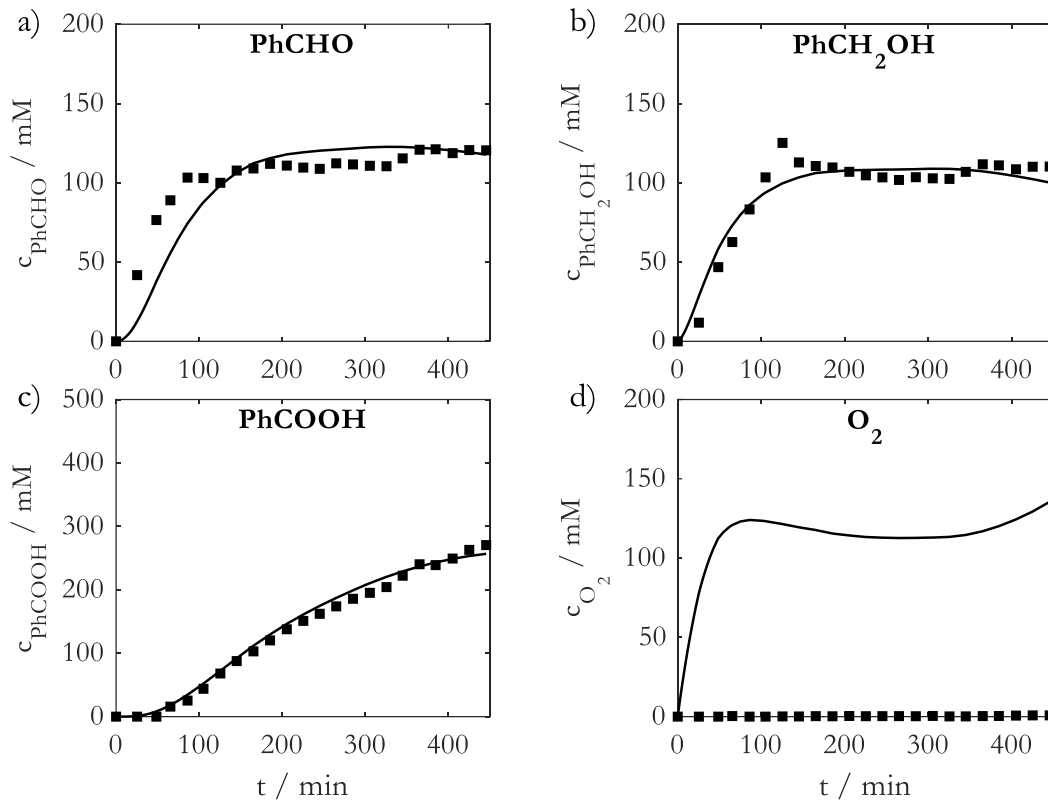
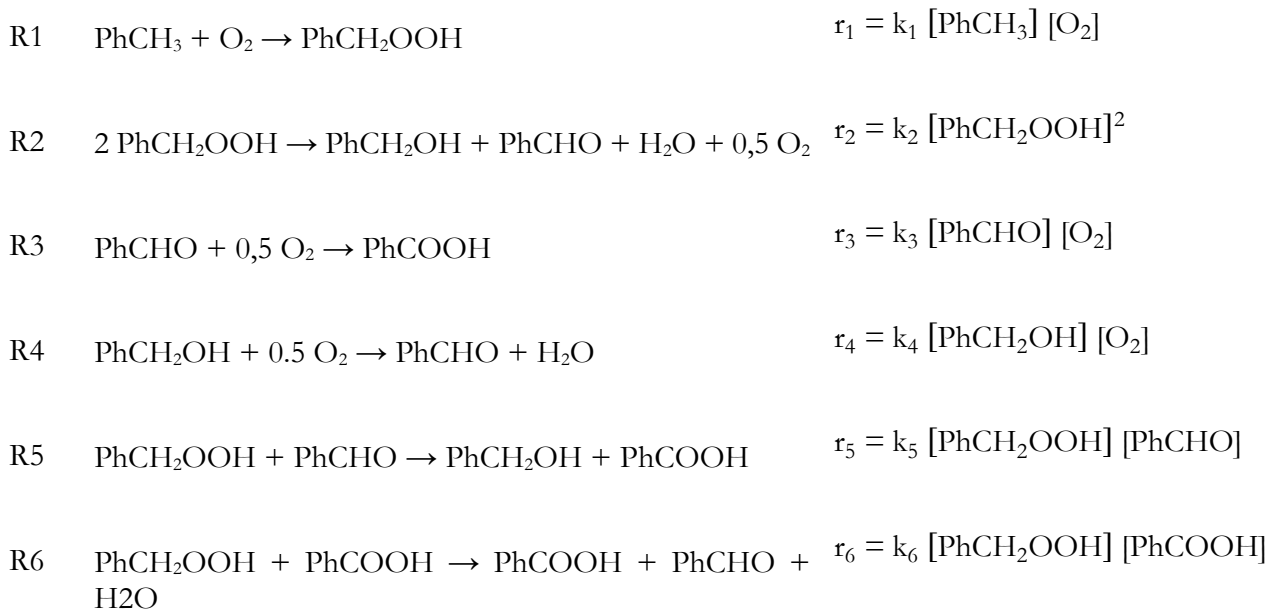


Abb. 3.19: Vergleich der experimentellen (■) und modellierten (—) Konzentrationsverläufe für ein grundlegendes Modell ohne Benzylhydroperoxid für a) Benzaldehyd, b) Benzylalkohol, c) Benzoesäure und d) Sauerstoff aufgetragen über der Versuchszeit bei einer Sauerstoffdosierung von $\dot{V}_{\text{O}_2}^{\text{zu}} = 94,5 \frac{\text{ln}}{\text{m}^3\text{min}}$, $T = 190^\circ\text{C}$ und $p = 70\text{bar}$.

Auffällig ist hierbei jedoch die Überschätzung der Sauerstoffkonzentration um ein bis zwei Größenordnungen (siehe Abb. 3.19d). Eine solche Auftragung war in der bisherigen Literatur nicht möglich, da hier die Konzentration des gelösten Sauerstoffes nicht über der Zeit aufgelöst werden konnte. Stattdessen wurde stets vom thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen. Da der Reaktor in dem in dieser Arbeit entwickelte Reaktorkonzeptes nicht im thermodynamischen Gleichgewicht betrieben wird, entsteht die Notwendigkeit den gelösten Sauerstoff direkt zu messen. Dies wiederum ermöglicht die zeitliche Auftragung der gelösten Sauerstoffkonzentration. Die Abweichung der berechneten zur experimentell ermittelten Sauerstoffkonzentration liegt in derselben Größenordnung wie die Konzentrationen der Zwischenprodukte Benzaldehyd und Benzylalkohol. Daraus lässt sich auf ein weiteres, nicht im grundlegenden Modell enthaltenes Zwischenprodukt schließen. Durch die Erweiterung der GC-Methode um die in Kapitel 3.3.4 beschriebene Analyse

der Peroxide konnte das Benzylhydroperoxid als weiteres Zwischenprodukt analytisch erfasst und bestimmt werden.

Die Erweiterung des Netzwerks um das Benzylhydroperoxid, führt zu dem nachfolgend vorgestellten Reaktionsnetzwerk R1 bis R6 (siehe Abb. 3.20). Das Netzwerk wird durch die Reaktion R1 initialisiert, wobei Toluol und Sauerstoff Benzylhydroperoxid bilden. Reaktion R1 kann damit als Zusammenfassung der Initiierungsreaktionen, wie in Gleichung 2.2 bis 2.4 beschrieben, gesehen werden. In der weiteren Propagation führt die bimolekulare Reaktion von zwei Benzylhydroperoxidmolekülen in R2 zu Benzylalkohol und Benzaldehyd, wie von Hermans et al. postuliert und von Sandhiya et al. bestätigt [17], [32]. Die Reaktionen R3 und R4 werden aus den grundlegenden stöchiometrischen Reaktionen übernommen, wobei Benzaldehyd bzw. Benzylalkohol mit Sauerstoff zu Benzoesäure bzw. Benzaldehyd mit einer Nebenproduktion von Wasser reagieren. R5 ist eine weitere bimolekulare Reaktion von Benzylhydroperoxid mit Benzaldehyd, gemäß der Co-Oxidation des Aldehyds, wie von Hermans und Sandhiya in Gleichung 2.13 vorgeschlagen und aus anderen Autoxidationsreaktionen, wie beispielsweise der Oxidation von Cyclohexan bekannt ist. R6 bildet den von Benzoesäure katalysierten Zerfall des Benzylhydroperoxids ab, wie von Hoorn et al. und Vasvári und Gál vorgeschlagen und in Gleichung 2.15 beschrieben [15], [19].



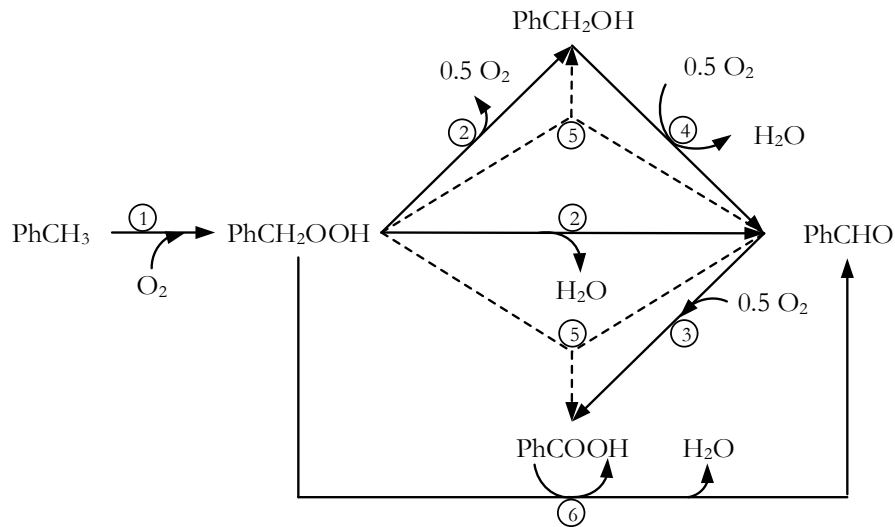


Abb. 3.20: Schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerks der Toluoloxidation.

Das erweiterte kinetische Modell trifft die gemessene Sauerstoffkonzentration deutlich besser, wie der Vergleich der beiden Simulationen mit und ohne Benzylhydroperoxid gegenüber den gemessenen Sauerstoffkonzentrationen zeigt (siehe Abb. 3.21). Um die niedrige Konzentration des Sauerstoffes zu verdeutlichen, soll an dieser Stelle auf den Sprung in der y-Achsen in Abb. 3.21 hingewiesen werden.

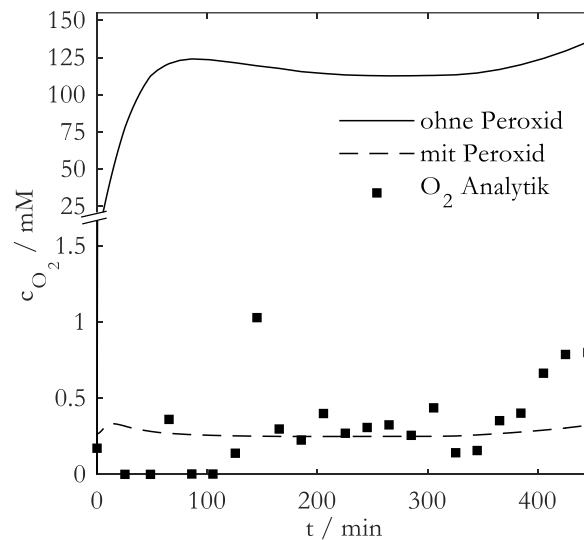


Abb. 3.21: Vergleich der simulierten Sauerstoffkonzentration für ein Modell mit (--) und ohne (—) Benzylhydroperoxid gegenüber der experimentell gemessenen Sauerstoffkonzentration aufgetragen über der Versuchszeit bei einer Sauerstoffdosierung von $\dot{V}_{O_2}^{zu} = 94,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$, $T = 190^\circ\text{C}$ und $p = 70\text{bar}$.

Die Co-Oxidation des Benzylalkohols, wie von Hermans et al. beschrieben (siehe Gl. 2.14), welche Reaktion R4 ersetzen könnte und eine weitere bimolekulare Reaktion des Benzylhydroperoxids

wäre, ist nicht im kinetischen Modell enthalten. Auch daraus resultierende Produktion von Wasserstoffperoxid und die Terminierung über die Gleichgewichtsreaktion des Wasserstoffperoxids und Hydroperoxidradikals wurden nicht mit in das Modell aufgenommen. Um die zugrundeliegenden Effekte korrekt zu beschreiben, müssten mehrere zusätzliche, hauptsächlich radikalische Spezies in das Modell mit aufgenommen werden. Dies würde zu einem viel größeren und komplizierteren Netzwerk führen. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit nicht erwünscht.

Ein weiterer Grund die Terminierung über Wasserstoffperoxid und Hydroperoxidradikal nicht einzubeziehen ist die daraus resultierende Änderung des Reaktionsmechanismus. Hermans et al. benennen in [17] zwar die Änderung des Reaktionsmechanismus, beschreiben aber nicht weiter wie der entstehende Mechanismus mit dem Hydroperoxidradikal als hauptsächlich Radikalträger innerhalb der Kettenreaktion aussieht.

Die Modellreduktion und Vernachlässigung der Existenz von Wasserstoffperoxid und Hydroperoxidradikal führen zu einer systematischen Überschätzung der Konzentrationen von Benzaldehyd und Benzoesäure, wie im folgenden Kapitel 3.9 gezeigt.

3.8 Parameteranpassung des kinetischen Modells

Das in Kapitel 3.7 vorgestellte kinetische Modell wurde in der Simulationsumgebung Predici© implementiert. Der Versuchsaufbau wurde als kontinuierliche Rührkessel (engl.: continuous stirred tank reactor, kurz: CSTR) bei 190 °C und 70 bar gemäß den Gleichungen 3.9 bis 3.15 modelliert. Da die Experimente in homogener flüssiger Phase durchgeführt werden und der zugegebene Sauerstoff sich sofort komplett in der organischen Phase löst, ist keine weitere Modellierung des Stoffübergangs oder anderen Interaktionen zwischen einer Gas- und Flüssigphase nötig. Die Masse des einströmenden Toluols und Sauerstoffs sind durch zeitlich aufgelöste experimentelle Daten gegeben. Aus der Randbedingung eines konstanten Reaktorvolumens ergibt sich die Masse des ausströmenden Reaktionsgemischs.

$$\frac{d[\text{PhCH}_3]}{dt} = -r_1 + \frac{1}{V_R} (\dot{N}_{\text{PhCH}_3}^+ - \dot{N}_{\text{PhCH}_3}^-) \quad 3.9$$

$$\frac{d[\text{PhCOOH}]}{dt} = r_3 + r_5 - \frac{1}{V_R} \dot{N}_{\text{PhCOOH}}^- \quad 3.10$$

$$\frac{d[\text{PhCH}_2\text{OH}]}{dt} = r_2 - r_4 + r_5 - \frac{1}{V_R} \dot{N}_{\text{PhCH}_2\text{OH}}^- \quad 3.11$$

$$\frac{d[\text{PhCHO}]}{dt} = r_2 - r_3 + r_4 - r_5 + r_6 - \frac{1}{V_R} \dot{N}_{\text{PhCHO}}^- \quad 3.12$$

$$\frac{d[\text{PhCH}_2\text{OOH}]}{dt} = r_1 - 2r_2 - r_5 - r_6 - \frac{1}{V_R} \dot{N}_{\text{PhCH}_2\text{OOH}}^- \quad 3.13$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -r_1 + \frac{1}{2}r_2 - \frac{1}{2}r_3 - \frac{1}{2}r_4 - \frac{1}{V_R} (\dot{N}_{\text{O}_2}^+ - \dot{N}_{\text{O}_2}^-) \quad 3.14$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = r_2 + r_4 + r_6 - \frac{1}{V_R} \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^- \quad 3.15$$

Für die Parameterschätzung wurde die Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Werten minimiert. Für die Lösung des daraus resultierenden Minimierungsproblems kam ein gedämpfter Gauß-Newton-Algorithmus mit einer Genauigkeit von 10^{-3} zur Anwendung. Die Abweichungen in den Konzentrationen von Sauerstoff und Benzylhydroperoxid wurden doppelt gewichtet, da diese Spezies als besonders wichtig angesehen werden.

In Tabelle 3.7 sind die Ergebnisse der Parameteranpassung zusammengefasst. Sowohl die Werte der Reaktionsparameter als auch der Reaktionsumsatz sind um ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die von Hoorn et al. ermittelten Werte [18], [19]. Dies kann durch die Abwesenheit eines Katalysators in dieser Arbeit erklärt werden. Hoorn et al. katalysierte seine Reaktion mit Bromid.

Hermans et al. untersuchten ebenfalls die Toluoloxidation ohne Verwendung eines Katalysators. Während die Reaktionsumsätze in gleichen Größenordnungen liegen sind in den Veröffentlichungen keine Vergleichswerte für kinetische Parameter gegeben [17], [30], [31], [69].

Tabelle 3.7: Kinetische Parameter des entwickelten Modells.

Parameter	Werte	Einheit
k1	3,7928e-5	$\frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
k2	4,1630e-6	$\frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
k3	4,2042e-4	$\frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
k4	3,8642e-6	$\frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
k5	1,7609e-6	$\frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
k6	8,3924e-6	$\frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$

3.9 Validierung des kinetischen Modells

Abb. 3.22 bis Abb. 3.24 zeigen den Vergleich der experimentellen und modellierten Konzentrationsverläufe in $\frac{\text{mMol}}{\text{L}}$ über der Versuchszeit für Sauerstoffdosierung von $52,5, 73,5$ und $94,5 \frac{\text{L}}{\text{m}^3 \text{min}}$. Für die Berechnung des kinetischen Modells wurden die Tabelle 3.7 aufgeführten kinetischen Parameter verwendet. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Oxidation von Toluol eine Autoxidationsreaktion mit einer stark variierenden Induktionszeit ist, ist die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Daten sehr gut. Das kinetische Modell ist in der Lage, den steilen Anstieg der Konzentrationen der Zwischenprodukte Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzylhydroperoxid

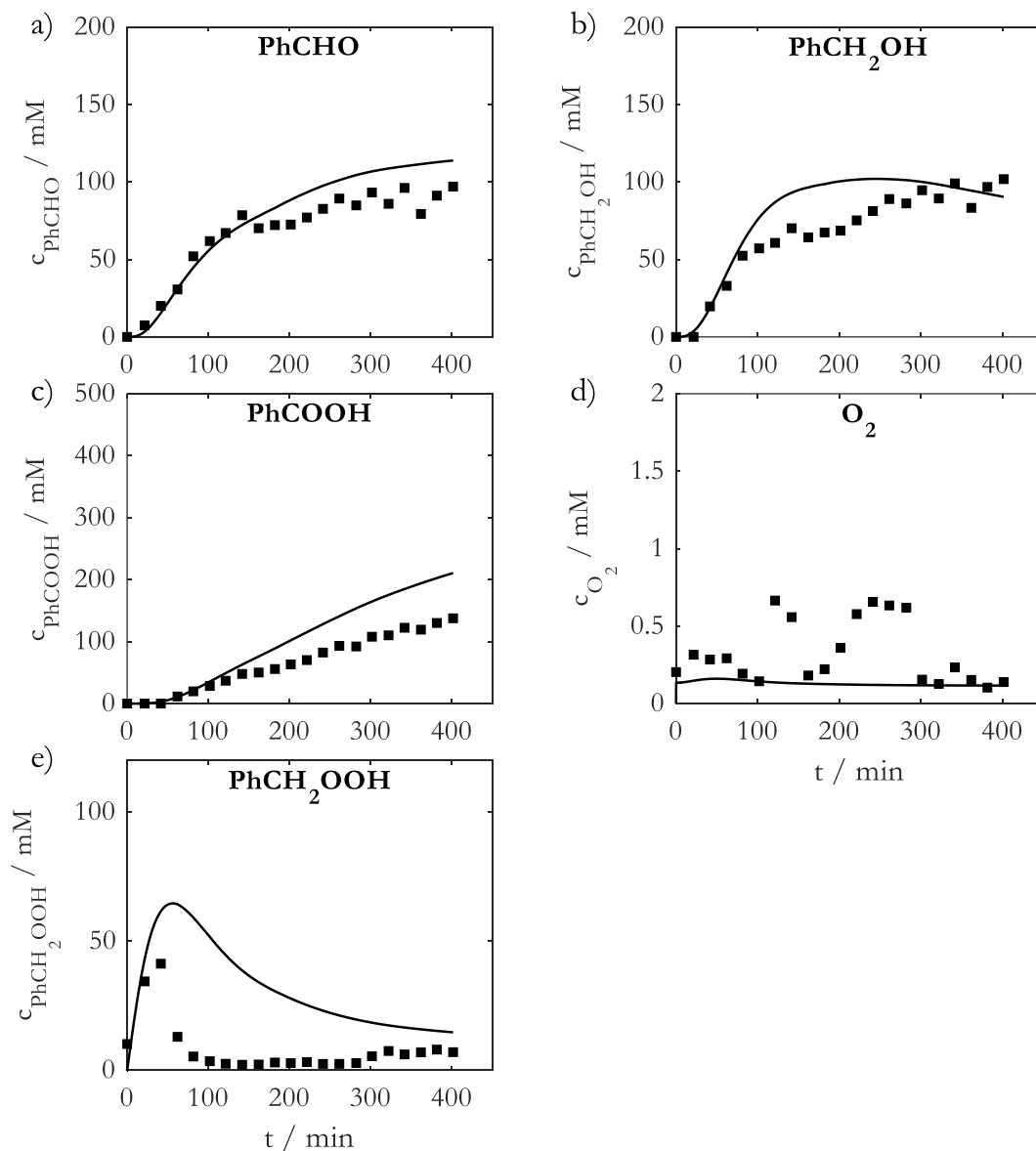


Abb. 3.22: Vergleich der experimentellen (■) und modellierten (—) Konzentrationsverläufe für a) Benzaldehyd, b) Benzylalkohol, c) Benzoesäure, d) Benzylhydroperoxid und e) Sauerstoff aufgetragen über der Versuchszeit bei einer Sauerstoffdosierung von $52,5 \frac{\text{L}}{\text{m}^3 \text{min}}$, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 70 \text{ bar}$.

zu Beginn der Reaktion sowie die verzögerte Produktion von Benzoesäure abzubilden. Weiterhin wird auch das Maximum in der Peroxidkonzentration und die daraus resultierenden reduzierten Produktionsraten des Benzaldehyds und Benzylalkohols beschrieben.

Innerhalb des entwickelten Reaktionsnetzwerkes sind die Zwischenreaktionen des Benzylhydroperoxids R5 und R6 der Hauptgrund für den Abfall der Konzentration des Peroxids und die daraus resultierende Reduzierung der Produktionsraten. Weiterhin stellt das Modell die Sauerstoffkonzentration dar, die etwa zwei Größenordnungen niedriger ist als die Konzentrationen aller anderen Zwischenprodukte

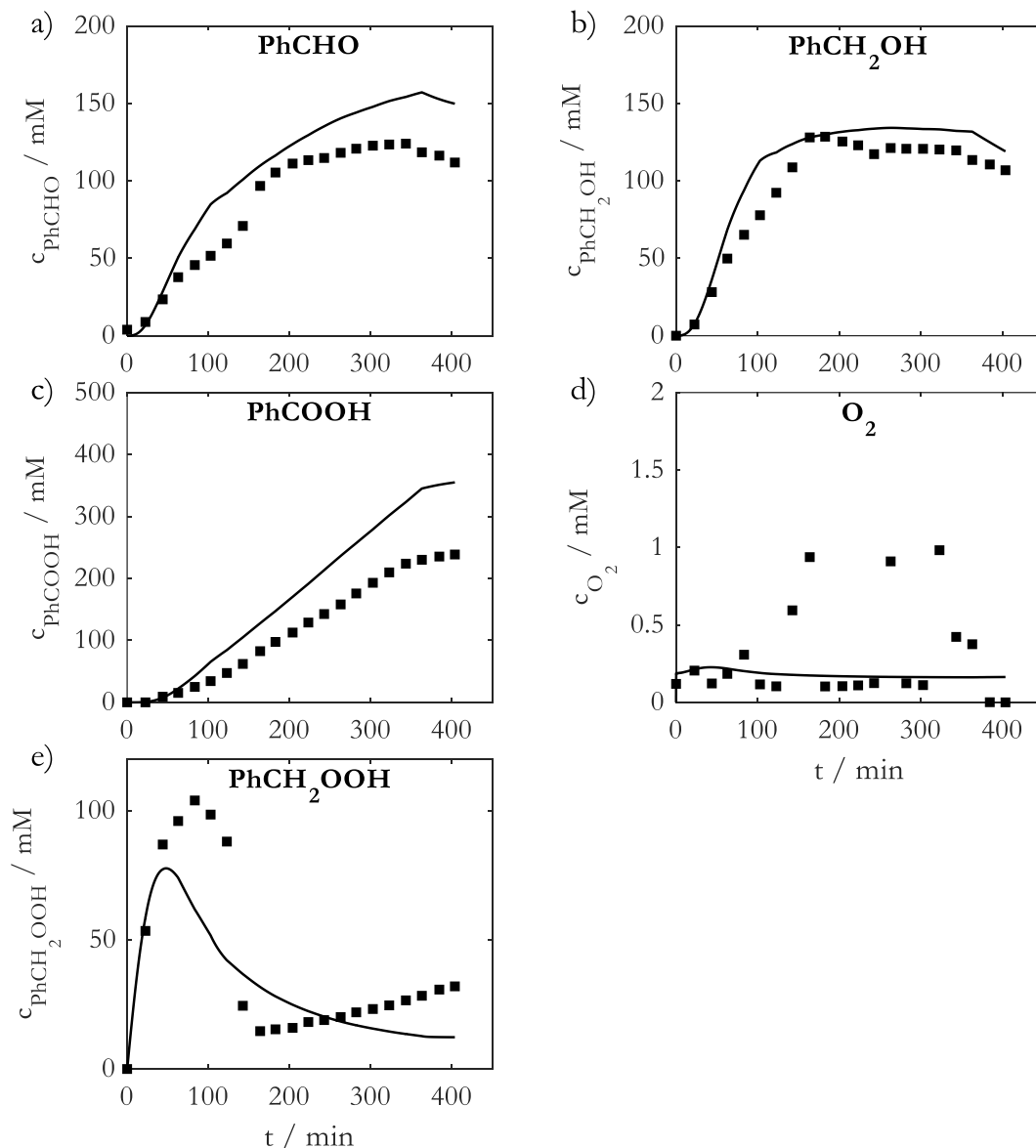


Abb. 3.23: Vergleich der experimentellen (■) und modellierten (—) Konzentrationsverläufe für a) Benzaldehyd, b) Benzylalkohol, c) Benzoesäure, d) Benzylhydroperoxid und e) Sauerstoff aufgetragen über der Versuchszeit bei einer Sauerstoffdosierung von $73,5 \frac{\text{L}_n}{\text{m}^3 \text{min}}$, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 70 \text{ bar}$.

Die zuvor beschriebene Vernachlässigung des Wasserstoffperoxids und des Hydroperoxidradikals innerhalb des Reaktionsnetzwerks und der Fokus auf die Sauerstoffkonzentration bei der Parameteranpassung führt in allen Vergleichen zu einer systematischen Überschätzung der Konzentrationen von Benzaldehyd und Benzoesäure mit zunehmender Reaktionszeit.

Während das kinetische Modell niedrige Sauerstoffdosieraten von $52,5$ bis $94,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$ gut beschreiben kann, sind Volumenströme von über $115,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$ unzureichend abgebildet. Abb. 3.25 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Produktkonzentrationen für eine Sauerstoffdosierung von $115,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$. Es zeigt sich, dass die Konzentrationen aller Spezies stark überschätzt werden, mit

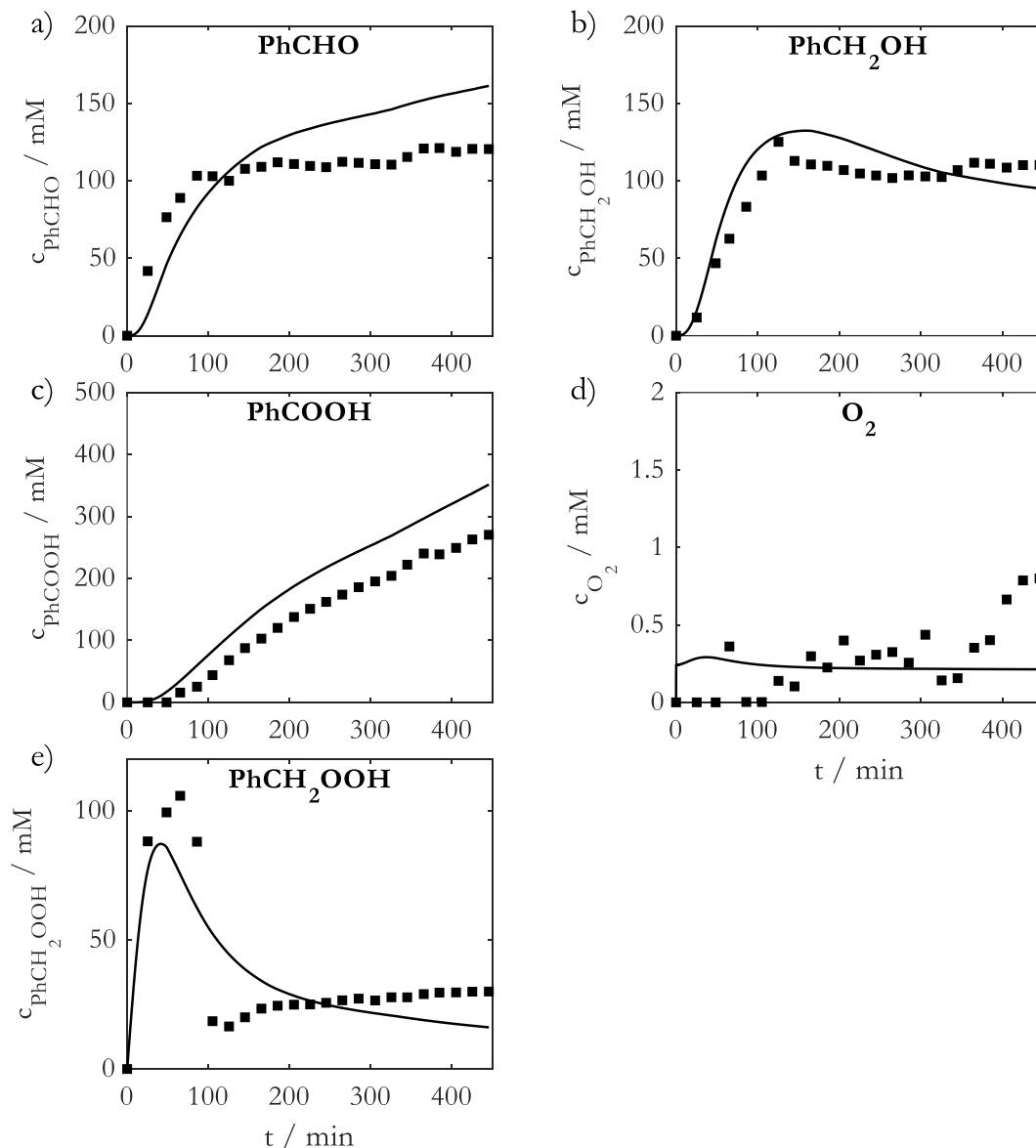


Abb. 3.24: Vergleich der experimentellen (■) und modellierten (—) Konzentrationsverläufe für a) Benzaldehyd, b) Benzylalkohol, c) Benzoesäure, d) Benzylhydroperoxid und e) Sauerstoff aufgetragen über der Versuchszeit bei einer Sauerstoffdosierung von $94,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 70 \text{ bar}$.

Ausnahme des Sauerstoffs. Diese wird unterschätzt, wobei die modellierte Sauerstoffkonzentration bei Werten nahe Null gehalten wird, während die gemessenen Konzentrationen mit zunehmender Versuchszeit ansteigen. Im Versuch akkumuliert der gelöste Sauerstoff bis zur Höhe der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze (hier ca. 7 mol%), was schlussendlich zu einer Gasphase im Reaktor führt, die aus Sicherheitsgründen das Beenden des Versuches erzwingt. Im Gegensatz dazu reagiert im numerischen Modell der gesamte Sauerstoff sofort ab. Dies führt zu der Überschätzung aller anderen entstehenden Produkte.

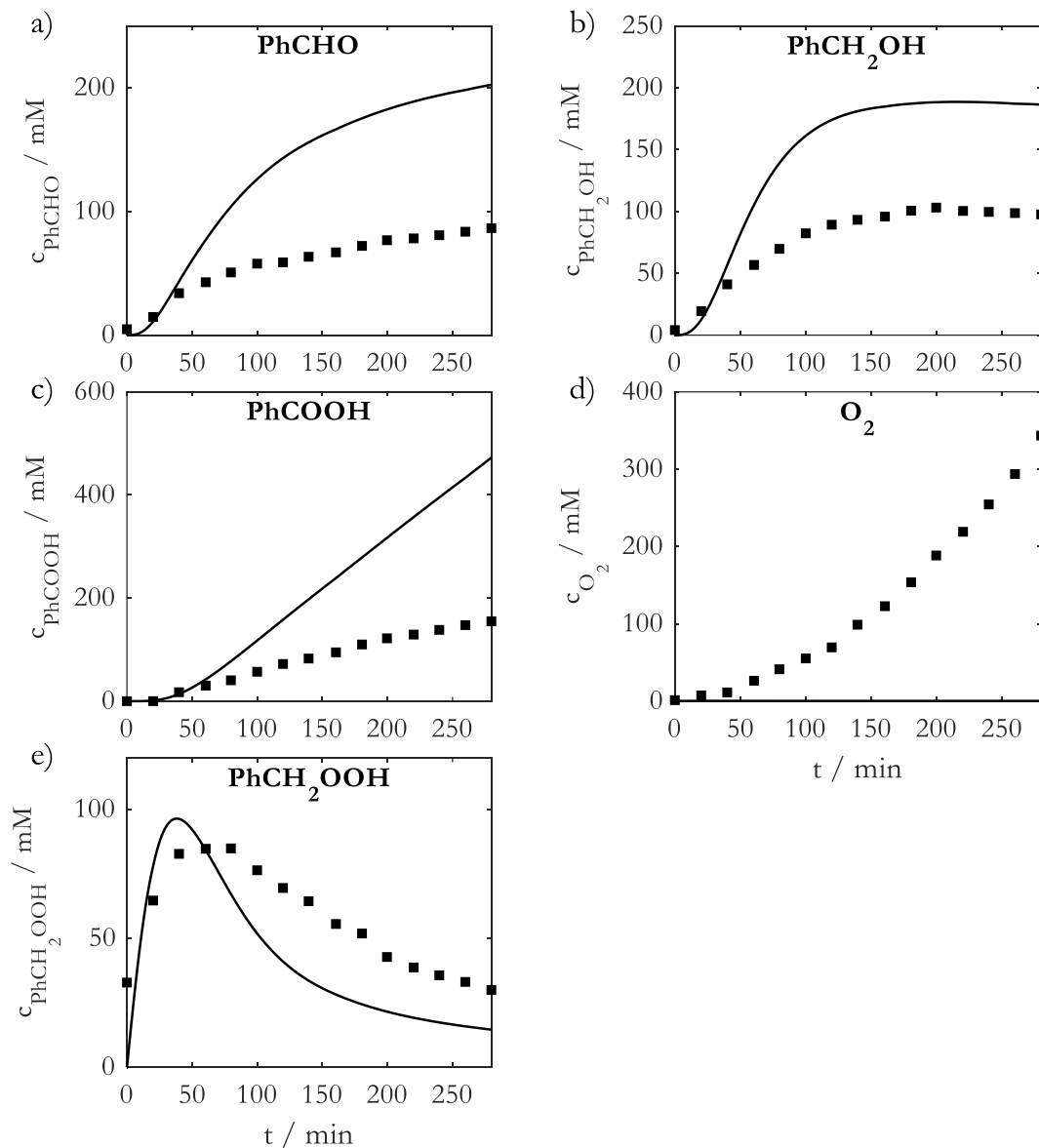


Abb. 3.25: Vergleich der experimentellen (■) und modellierten (—) Konzentrationsverläufe für a) Benzaldehyd, b) Benzylalkohol, c) Benzoesäure, d) Benzylhydroperoxid und e) Sauerstoff aufgetragen über der Versuchszeit bei einer Sauerstoffdosierung von $115,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3 \text{min}}$, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 70 \text{ bar}$.

Bereits 1967 beschrieben Morimoto und Ogata eine Änderung des Reaktionsmechanismus bei hohen Sauerstoffkonzentrationen im einströmenden Gas. Sie postulierten, dass die Reaktionskinetik erster Ordnung in Sauerstoff für niedrige Sauerstoffkonzentrationen ist und bei einer Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im zugeführten Gas zu einer Kinetik nullter Ordnung in Sauerstoff wird. Diese Änderung der Reaktionsordnung in Sauerstoff erklärt die Überschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten für hohe Volumenströme an Sauerstoff, da der in dieser Arbeit entwickelte Reaktionsmechanismus stets erster Ordnung in Sauerstoff bleibt.

Das vorgestellte kinetische Modell ist folglich für Sauerstoffdosierung kleiner $115,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$ gültig, was dem Einlösen von $4,73 \frac{\text{Mol}_{\text{O}_2}}{\text{m}^3\text{min}}$ entspricht. Unter industriellen Bedingungen läuft die Toluoloxidation bei 10 bis 30 bar und 150 bis 250 °C ab ([70], [71]) wodurch eine so hoher Massenstrom über die Grenzfläche nicht erzeugt werden kann. Daher deckt der vom Modell abgedeckte Bereich des Sauerstoffeintrags den industriell relevanten Bereich ab.

Da das Modell in homogener flüssiger Phase bestimmt wurde, gibt es keine Stofftransportlimitierung. Daher ist das Modell unabhängig von jeglichen Betriebsbedingungen, die den Stofftransport über die Phasengrenzfläche beeinflussen, und kann zum Beispiel in numerischen Studien ohne Einschränkungen bezüglich dieser Eigenschaften verwendet werden.

3.10 Zusammenfassung und Fazit

Dieses Kapitel stellt die erfolgreiche Entwicklung und Implementierung eines neuen Reaktorkonzeptes für die Bestimmung einer Reaktionskinetik einer Gas-Flüssigsynthese in homogener flüssiger Phase und damit ohne Stofftransportlimitierung vor. Als Modellsystem dient hierbei die Toluoloxidation. Hierfür wurde:

- Eine Hochdrucksichtzelle als beheizbaren Reaktor konstruiert.
- Der experimentelle Aufbau unter Berücksichtigung diverser Sicherheitsaspekte automatisiert und in Betrieb genommen.
- Eine Methodik zur zeitlich aufgelösten Messung der Konzentrationen der in einer organischen Flüssigkeit gelösten Gase Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid bei erhöhtem Druck entwickelt.
- Eine Methodik zur Erfassung der Produktkonzentrationen in der Flüssigphase, inklusive des Peroxids mittels eines GC-FID erarbeitet.

Für Versuche mit Sauerstoffdosieraten von $52,5$ bis $136,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$ wurde die Konzentration von Benzylhydroperoxid und weiteren Zwischenprodukten wie Benzylalkohol, Benzaldehyd und Ben-

zoesäure bestimmt und in das entwickelte Reaktionsnetzwerk aufgenommen. Auf Basis der experimentellen Daten wurde ein makroskopisches kinetisches Modell implementiert und dessen Parameter angepasst. Für eine Sauerstoffdosierung von $94,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$ und kleiner beschreibt das aufgestellte Modell die experimentellen Messdaten sehr gut. Die experimentellen Daten zeigen eine Veränderung des Reaktionsmechanismus, wie er bereits in der Literatur beschrieben ist, und durch das kinetische Modell abgebildet werden kann.

Bei Sauerstoffdosierungen von $115,5 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$ und höher kommt es zu einer weiteren Änderung des Reaktionsmechanismus, bzw. der Reaktionsordnung welche durch das aufgestellte Modell nicht abgebildet wird. An diesem Punkt sind weitere Untersuchungen sinnvoll. Thermochemische Berechnungen könnten hier einen erheblichen Beitrag zur Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen beisteuern, um beispielsweise die Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der zugeführten Sauerstoffkonzentration bzw. -menge genauer zu untersuchen.

Des Weiteren sollte der Reaktionsmechanismus mit Hydroperoxidradikal als hauptsächlichen Radikalträger untersucht werden. Auch hier ist der Beitrag aus thermochemischen Berechnungen als sehr wertvoll einzuschätzen.

Da die Experimente in homogener flüssiger Phase durchgeführt wurden, ist das entwickelte kinetische Modell unabhängig vom Stoffübergang und verfügt über keine Stofftransportlimitierung. Damit ist es auch unabhängig von den Betriebsbedingungen, die den Stoffübergang beeinflussen, wie beispielsweise dem Betriebsdruck.

Wie in Kapitel 1 erwähnt ist die Unabhängigkeit der Reaktionskinetik von Stoffübergang und -transport die Voraussetzung für die im Folgenden vorgestellte Untersuchung des Wechselspiels der physiko-chemischen Prozesse.

4. Numerische Darstellung einer reaktiven Blasenströmung

Ziel der nachfolgend vorgestellten Simulationen ist es ein vertieftes Verständnis der Abhängigkeiten und Wechselwirkungen zwischen der Fluidodynamik, Stoffübergang und chemischer Reaktion zu erhalten. Dabei soll in einem ersten Schritt herausgearbeitet werden, ob die untersuchte Reaktion im Nahbereich der Blase abläuft.

In den vergangenen Dekaden kam die numerische Strömungsmechanik (kurz: CFD) bei der Modellierung von Mehrphasenreaktoren mehr und mehr zum Einsatz. In den meisten Studien werden jedoch unter anderem der Stofftransport und die chemische Reaktion aufgrund des zu hohen Bedarfs an Rechenleistung ignoriert. So hat sich die Forschung hauptsächlich auf die Modellierung der Hydrodynamik der Reaktoren und die Darstellung der Mehrphasenströmung, unter anderem durch das verfolgend der Phasengrenzfläche konzentriert [10], [72].

Demgegenüber soll in der nachfolgend vorgestellten Untersuchung der Fokus auf der Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen der Fluidodynamik, Stoffübergang und chemischer Reaktion liegen. Hierfür wird eine einzelne frei aufsteigende Blase unter Berücksichtigung aller beteiligten physiko-chemischen Prozesse betrachtet. Basierend auf der Vorstellung, dass der Mehrphasenreaktor gleichmäßig mit identischen Blasen gefüllt ist, beschreibt eine einzelne, frei aufsteigende Blase als kleinste charakteristische und repräsentative Einheit die Vorgänge innerhalb des Reaktors (siehe Abb. 4.1). Sie kann folglich als repräsentativen Elementarvolumens (kurz: REV) bezeichnet.

Die Idee des REVs findet häufig Anwendung in der Abbildung poröser Medien, beispielsweise in der Geologie und beschreibt das kleinste Volumen, für das eine aussagekräftige Messung durchgeführt werden kann. Hill beschreibt ein REV als typischen und vollständigen Ausschnitt einer heterogenen Mischung, der dessen Durchschnitt wiedergibt [73].

Der Durchmesser der Blase d_b , die Aufstiegsgeschwindigkeit u sowie der Gasgehalt ε^{gas} des REV sind gleich dem des Mehrphasenreaktors gewählt (siehe Abb. 4.1). Die Blase ist dabei als starre, 2D Blase mit einer konstanten Sauerstoffkonzentration modelliert. Die Navier-Stokes Gleichungen bilden, wie in Anhang B näher erläutert, die Fluidodynamik ab. Die Konzentration des Sauerstoffs

auf der Blasenoberfläche wird über das Henry'sche Gesetz hergeleitet. Der Stoffübergang des Sauerstoffes J_{O_2} von der Gas- in die Flüssigphase ergibt sich aus dem Konzentrationsgradienten zwischen der Sauerstoffkonzentration an der Blasenoberfläche und in der Bulkphase. Die Transportgleichungen der einzelnen Spezies stellen den reaktiven Stofftransport in der flüssigen Phase dar. Wobei die chemische Reaktion als Quellterm berücksichtigt wird.

Für die Korrekte Abbildung der Wechselwirkungen wurden die Fluidodynamik, Stoffübergang und die Reaktion getrennt betrachtet und implementiert. Als Reaktion dient die im vorangegangenen Kapitel entwickelte Reaktionskinetik der Toluoloxidation, welche durch die Vermessung in homogener flüssiger Phase entkoppelt vom Stoffübergang und -transport ermittelt wurde. Zur Lösung des dabei entstehenden örtlich verteilten Systems gekoppelter Differenzialgleichungen wurde das Strömungssimulationstool OpenFOAM© verwendet.

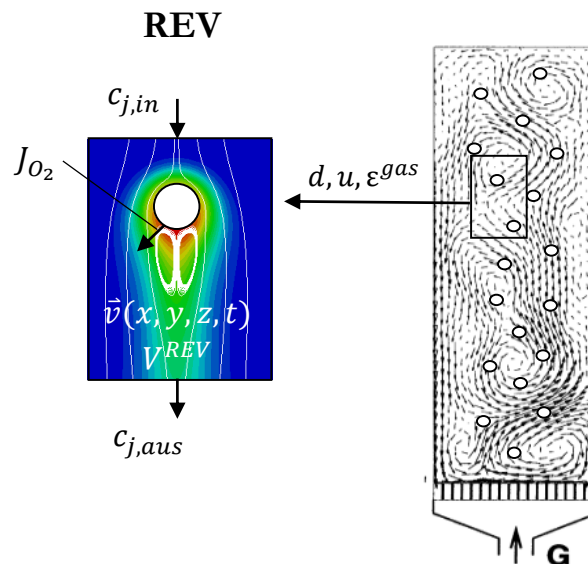


Abb. 4.1: Schematisch Darstellung des repräsentativen Elementarvolumens

Mit der Betrachtung eines REV werden viele im Reaktor vorhandene Vorgänge vernachlässigt. So sind in einem Reaktor viele Blasen unterschiedlicher Größe vorhanden mit unterschiedlichen Aufstiegsgeschwindigkeiten, die sich gegenseitig beeinflussen. Kleine Blasen steigen oft in der Spur großer Blasen auf. Es kommt zur Koaleszenz und zum Zerfall von Blasen. Bei der Betrachtung eines REV bestehend aus einer einzelnen Blase werden Interaktionen zwischen verschiedenen Blasen vernachlässigt. Diese sehr starke Reduzierung der Problemstellung ist gerechtfertigt, da in dieser Arbeit die Reaktion und deren Einflussparameter an der Blasenoberfläche und im Blasenachlauf untersucht werden. Hierbei spielen Blasen-Blasen Wechselwirkungen eine eher untergeordnete Rolle.

Eine weitere Vereinfachung ist die Darstellung der einzelnen Blasen in 2D. Die Blase wird als starrer Zylinder dargestellt. Damit ist die Komplexität der Strömungsmechanik stark reduziert gegenüber einer frei aufsteigenden einzelnen 3D-Blase mit beweglicher Phasengrenzfläche. Abgesehen davon, dass die voll aufgelöste numerische Darstellung frei aufsteigender Einzelblasen immer noch Gegenstand aktueller Forschungen sind [74]–[76], werden die wesentlichen physikalischen Prozesse einer Blasenströmung, wie die Übergänge zwischen den einzelnen Strömungsregimen und die damit verbundene Ausbildung eines Blasenachlaufes (vgl. Kapitel 2.3) auch vom 2D-Modell abgebildet. Wenngleich sich die Dynamik und das Ablösen des Wirbels einer 2D-Blase deutlich von dem einer 3D-Blase unterscheidet, kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss des Blasenachlaufes auf die chemische Reaktion und die lokale Vermischung in beiden Fällen qualitativ sehr ähnlich ist. In den nachfolgenden Unterkapiteln wird die Durchführung dieser Simulationen beschrieben. Dabei wird durch eine Variation der Reaktionskinetik herausgearbeitet wann die Reaktion im Nahbereich der Blase abläuft. Eine vertiefte Diskussion der Wechselwirkungen findet in Kapitel 6 statt. In Kapitel 4.1 wird das verwendete Rechengitter und Modell vorgestellt. Die Diskussion der Ergebnisse der numerischen Simulationen des REV für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten findet in Kapitel 4.2 statt.

4.1 Simulationsmodell

Im folgenden Kapitel wird das Simulationsmodell und -methodik zur Darstellung des repräsentativen Elementarvolumens vorgestellt. Hierfür wird auf die Punkte Rechengitter, Randbedingungen, Stoffparameter, verwendeter Solver und Ermittlung der analysierten Größen eingegangen. Detaillierter Erläuterungen sowie Rechnungen zur Validierung sind im Anhang B zu finden.

RECHENGITTER: Wie in der Einleitung beschrieben, stellt die numerischen Simulationen eine Einzelblase als REV eines Mehrphasenreaktors dar. Da in dieser Arbeit eher das methodische Vorgehen sowie eine qualitative Aussage im Vordergrund steht, soll die aufsteigende Einzelblase als starre 2D Blase abgebildet werden. Der grundlegende Aufbau des Rechengitters mit Angabe der entsprechenden Maße und Benennung der Ränder ist in Abb. 4.2 als schematische Skizze dargestellt.

Die betrachtete Einzelblase hat einen Durchmesser von 2 mm. Das Rechengitter ist 16 mm hoch und 40 mm lang. Die Länge des Rechengitters unterteilt sich in 2 Bereiche. Vor der Blase befindet sich eine Einlaufzone von 20 mm. Diese ist nötig, um einen Einfluss der am Einlass aufgeprägten homogenen Geschwindigkeit auf die Blasenströmung zu verhindern. Numerische Voruntersuchungen ergaben, dass eine kürzere Einlaufzone zur Beeinflussung und folglich falschen Abbildung der Strömung im Nahbereich der Blase führt. Der zweite Bereich des Rechengitters von der Vorderseite der Blase bis zum Auslass der Rechendomain wird als Nachlaufzone bezeichnet und ist

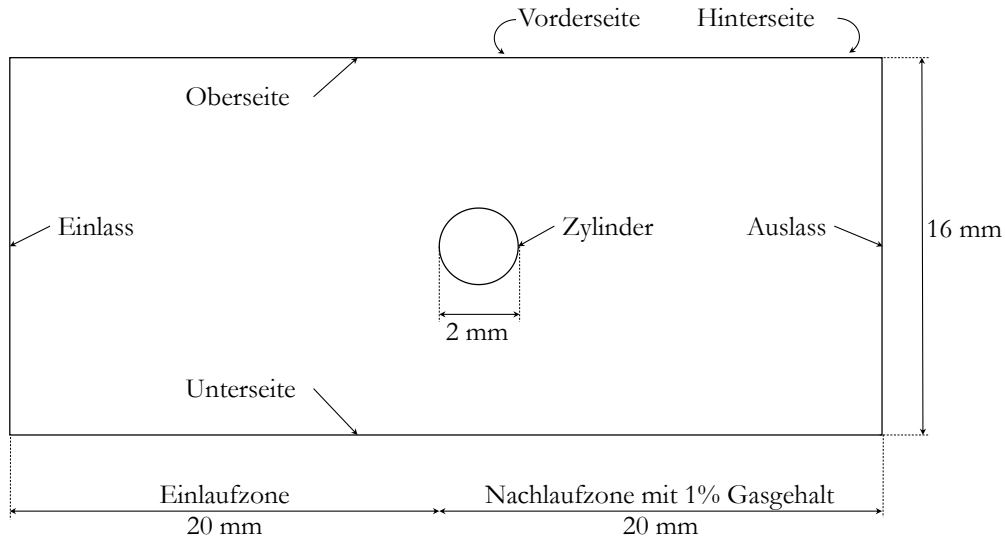


Abb. 4.2: Schematisch Darstellung des Rechendomain

ebenfalls 20 mm lang. Für die im Folgenden gezeigten Untersuchungen ist ausschließlich die Nachlaufzone von Relevanz, da nur hier die Reaktion abläuft. Die Einlaufzone wird lediglich aus numerischen Gründen für die korrekte Darstellung der Fluidodynamik benötigt. Daher wird auch für die Berechnung des Gasgehaltes ausschließlich die Nachlaufzone berücksichtigt. Bei einer Höhe des Rechengitters von 16 mm entspricht der Gasgehalt der Nachlaufzone $\varepsilon^{gas} = 1\%$. Während in industriellen Mehrphasenreaktoren mit Gasgehalten von 40 % bis 50 % gearbeitet wird [6] entspricht 1 % einem realistischen Gasgehalt für Laborversuche. Hier liegt der Gasgehalt aufgrund der optischer Auswerteverfahren beispielsweise zur Bestimmung der Blasengrößenverteilung deutlich unter dem industriellen Gasgehalt.

Für das Rechengitter wurde eine Auflösung mit 120 Zellen in x-Richtung und 48 Zellen in y-Richtung gewählt. Das entspricht einer Zellengröße von $h = 0,33$ mm in x- und y-Richtung am Rand der Rechendomain. Weiterhin wird das Gitter in fünf Stufen hin zur Blase verfeinert. Die kleinsten Zellen direkt an der Blasenoberfläche haben eine Größe von $h = 0,0103$ mm. Eine durchgeführte Gitterkonvergenzstudie ergab einen Gitterkonvergenzindex von $GCI = 1,5\%$ (siehe Anhang B.7)

RANDBEDINGUNGEN: Den in Abb. 4.2 aufgeführten Ränder werden die in Tabelle 4.1 aufgelistet Randbedingungen zugewiesen. Für die Dirichlet-Randbedingung muss jeweils ein Zahlenwert vorgegeben werden. Diese sind in Tabelle 4.2 für die verschiedenen Konzentrationen angegeben. Die Geschwindigkeit in x-Richtung am Einlass berechnet sich aus der Re-Zahl nach:

$$u = \frac{Re \eta_{Tot}}{\rho_{Tot} d_b}. \quad 4.1$$

Tabelle 4.1: Randbedingungen der Simulation.

Rand	p	u	C _{j≠O2}	CO ₂
Einlass	Neumann	Dirichlet	Dirichlet	Dirichlet
Auslass	Dirichlet	Neumann	Neumann	Neumann
Zylinder	Neumann	Dirichlet	Neumann	Dirichlet
Oberseite	periodisch	periodisch	periodisch	periodisch
Unterseite	periodisch	periodisch	periodisch	periodisch
Vorderseite	empty	empty	empty	empty
Hinterseite	empty	empty	empty	empty

Tabelle 4.2: Zahlenwerte der Dirichlet-Randbedingungen.

Rand	Einlass	Zylinder
C _{CO2}	$0 \frac{\text{Mol}}{\text{m}^3}$	$101,4 \frac{\text{Mol}}{\text{m}^3}$
C _{PhCH3}	$7552,1 \frac{\text{Mol}}{\text{m}^3}$	
C _{j≠PhCH3}	$0 \frac{\text{Mol}}{\text{m}^3}$	

Die Definition der Ränder „Vorderseite“ und „Hinterseite“ sind nötig, da OpenFOAM© immer 3D Modelle berechnet. Die Randbedingung „empty“ führt hierbei zu einer Vernachlässigung der Dimension entlang der z-Koordinate, wodurch das Modell auf eine 2D Darstellung reduziert wird.

VERWENDETE STOFFPARAMETER: Tabelle 4.3 fasst die für die Simulation verwendeten Referenzbedingung zusammen. Es wird angenommen, dass die Reaktionsmischung die Fluideigenschaften von Toluol besitzt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da mit einem sehr kleinen Reaktionsumsatz innerhalb der Simulationsdomain zu rechnen ist. Weiterhin wird angenommen, dass die Reaktion

die Fluideigenschaften der Reaktionsmischung nicht verändert. Druck und Temperatur entsprechen den experimentellen Bedingungen der Versuche im Blasensäulenreaktor. Diese werden in Kapitel 5 vorgestellt und dienen zur Validierung der hier gezeigten Berechnungen.

Tabelle 4.3: Referenzbedingungen der Simulation.

Parameter	Zahlenwert
p	30 <i>bar</i>
T	463,15 <i>K</i>
$c_{O_2,Zyl}$	101,4 $\frac{Mol}{m^3}$
H_{O_2Tot}	0,06905 $\frac{bar \cdot m^3}{Mol}$
ν_{Tot}	$2,3232e^{-7} \frac{m^2}{s}$
η_{Tot}	$1,429e^{-4} Pas$
ρ_{Tot}	$695,85 \frac{kg}{m^3}$

Die Sauerstoffkonzentration auf der Zylinderoberfläche $c_{O_2,Zyl}$ wird mit dem Henry'schen Gesetz berechnet. Weitere komponentenspezifische Stoffdaten wie der binäre Diffusionskoeffizient und das für dessen Berechnung notwendige molare Volumen am Siedepunkt sind in Anhang B.1 gegeben. Die Diffusionskoeffizienten wurden entsprechend der Korrelation nach Wilke und Chang [77], das molare Volumen am Siedepunkt nach der additiven Methode von Schröder [78] berechnet. Die Ausführung der Berechnung der Stoffdaten unter Angabe aller verwendeten Koeffizienten und Faktoren ist im Anhang B.1 bis B.3 gegeben.

Die Reaktion wurde gemäß des in Kapitel 3.7 vorgestellten Reaktionsmodells implementiert und wird in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

SOLVER: Für die Darstellung einer reaktiven Blasenumströmung wurde ein neuer „transientReactingFoam“-Solver für das gleichzeitige Lösen der inkompressiblen Fluidodynamik und der ablaufenden Reaktion entwickelt und implementiert. Eine detaillierte Beschreibung des Solvers ist in Anhang B.4 zu finden. Das gleichzeitige Lösen beider physikalischer Vorgänge ist zwingend notwendig für die korrekte Abbildung einer reaktiven Blasenumströmung im Strömungsregime mit

einer dynamischen Wirbelablösung (bei $Re > 50$). Diese Notwendigkeit wird in Anhang B.5 näher erläutert.

Tabelle 4.4: Im Simulationsmodell implementierte Reaktionskinetik.

	Reaktionsgeschwindigkeit	Kinetik Parameter
R1	$r_1 = k_1 [\text{PhCH}_3] [\text{O}_2]$	$k_1 = 3,7928\text{e-}5 \frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
R2	$r_2 = k_2 [\text{PhCH}_2\text{OOH}]^2$	$k_2 = 4,1630\text{e-}6 \frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
R3	$r_3 = k_3 [\text{PhCHO}] [\text{O}_2]$	$k_3 = 4,2042\text{e-}4 \frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
R4	$r_4 = k_4 [\text{PhCH}_2\text{OH}] [\text{O}_2]$	$k_4 = 3,8642\text{e-}6 \frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
R5	$r_5 = k_5 [\text{PhCH}_2\text{OOH}] [\text{PhCHO}]$	$k_5 = 1,7609\text{e-}6 \frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$
R6	$r_6 = k_6 [\text{PhCH}_2\text{OOH}] [\text{PhCOOH}]$	$k_6 = 8,3924\text{e-}6 \frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}}$

MITTELUNG DER BERECHNETEN GRÖßEN: aus der dynamischen Wirbelablösung und dem Ausbilden der Kármánschen Wirbelstraße bei höheren Reynolds-Zahlen (bei $Re > 50$) resultiert des Weiteren eine Oszillation aller berechneten Werte um den stationären Wert. Für weitere Auswertungen wurden bei $Re > 50$ der arithmetische Mittelwert über 20 Perioden der Wirbelablösung gebildet. Die Mittelung der Anhang B.6 detaillierter beschrieben.

4.2 Die unkatalysierte Toluoxidation in einer reaktiven Blasen- und Strömung

Abb. 4.3 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Reaktion R1 (siehe Tabelle 4.4 oder Kapitel 3) im Nahbereich der Blase für drei Simulationen mit unterschiedlich schneller Reaktionskinetik und einer Aufstiegs- und Abstiegsgeschwindigkeit von $Re = 100$.

Abb. 4.3a zeigt dabei die Reaktionskinetik wie sie in Kapitel 3 bestimmt und parametrisiert wurde. In Abb. 4.3b und c wurden die Kinetik aller Reaktionen um einen Faktor 100 und 10000 beschleunigt. Die Farbskala beschreibt die Reaktionsrate der ersten Reaktion (R1). Diese von essenzieller Bedeutung für das restliche Netzwerk ist, da in dieser Reaktion Toluol zu Benzylhydroperoxid umgesetzt wird, welches in den Folgereaktionen zu den verschiedenen Produkten weiterreagiert. Findet folglich die Produktion des Benzylhydroperoxids in der ersten Reaktion nicht statt, kann auch das restliche Reaktionsnetzwerk nicht ablaufen.

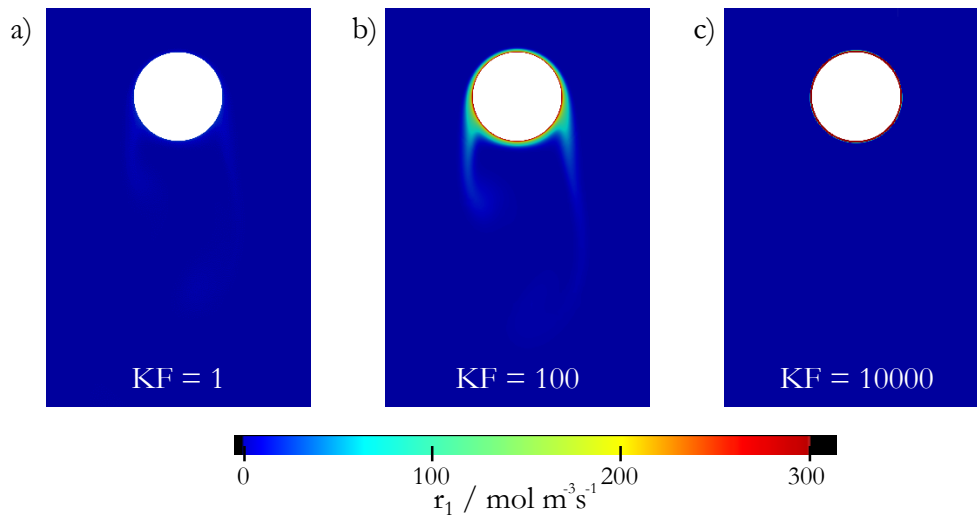


Abb. 4.3: Ortsaufgelöste Auftragung der Reaktionsrate r_1 für die Toluoloxidation mit einer beschleunigten Kinetik um den Faktor a) 1, b) 100, c) 10000 bei $Re = 100$.

Um ein Verständnis des ablaufenden Reaktionsnetzwerkes zu generieren, sind des Weiteren in Abb. 4.4 die Konzentrationsfelder der Komponenten Toluol, Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Sauerstoff analog zu Abb. 4.3 für die Beschleunigungsfaktoren 1, 100 und 10000 aufgetragen. Die Farbskala ist innerhalb der einzelnen Komponenten, für die verschiedenen Beschleunigungsfaktoren jeweils gleich, zwischen den Komponenten ist sie jedoch nicht vergleichbar. Für die Farbskala sind keine Zahlenwerte gegeben, da die Abbildungen lediglich einen qualitativen Eindruck der Konzentrationsfelder geben soll.

BESCHLEUNIGUNGSFAKTOR $KF = 1$: Abb. 4.3a zeigt eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Reaktion R1 die sich lediglich im Bereich unterhalb des Blasenäquators minimal von Null unterscheidet. Die Reaktion läuft folglich nicht an oder in der Nähe der aufsteigenden Blase ab, sondern deutlich später in der Bulkphase. Die dazugehörigen Konzentrationsfelder, aufgetragen in der ersten Zeile der Abb. 4.4 bestätigen dies. Der Sauerstoff diffundiert aus der Blase heraus, reagiert aber nicht ab. Die Konzentration aller Folgeprodukte ist folglich Null. Im Vergleich mit der Zeitskala der Fluidodynamik einer Blasenumströmung ist die Dynamik der Reaktion sehr langsam. Die Umströmung der Blase hat demnach keinen Einfluss auf den Ablauf des Reaktionsnetzwerkes und das dabei entstehende Produktspektrum. Aus dem Blickwinkel der Reaktion kann die Blasenumströmung als ideal durchmischter Reaktor angesehen werden.

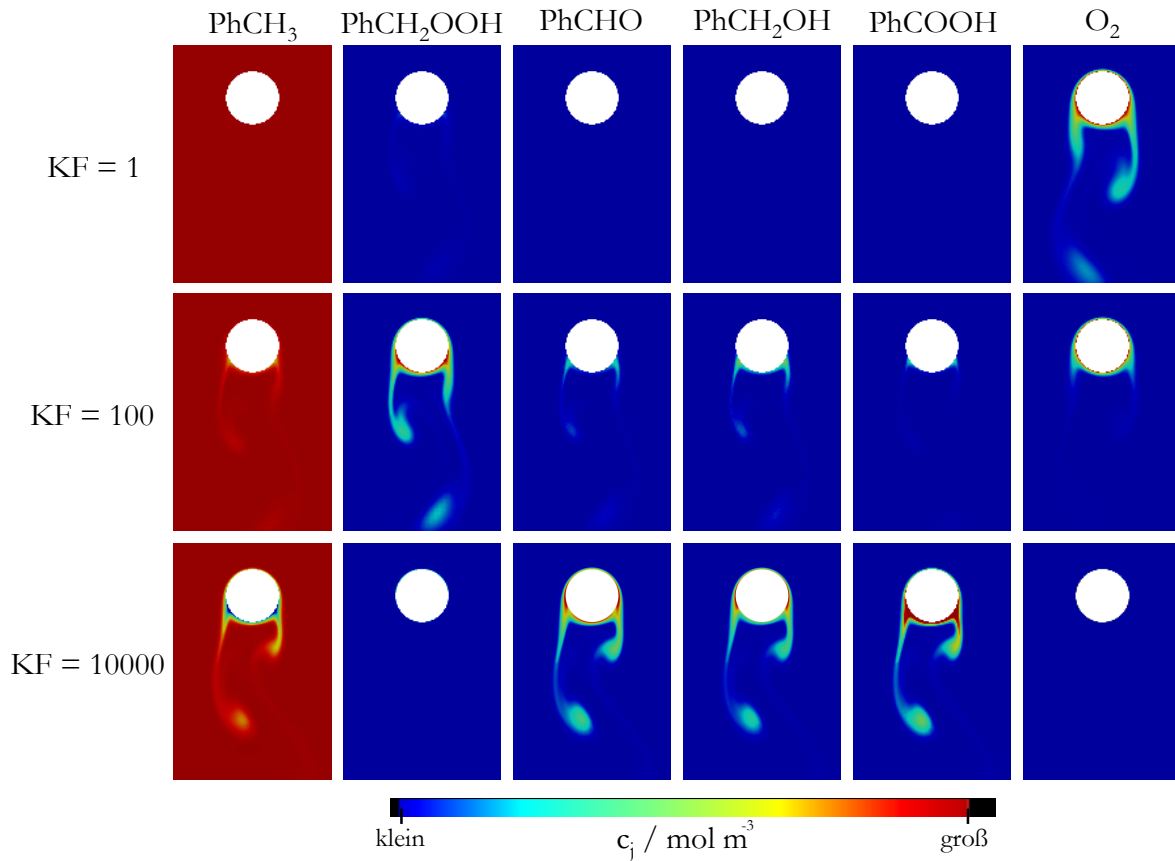


Abb. 4.4: Konzentrationsfelder der Komponenten Toluol, Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Sauerstoff (von links nach rechts) einer Blasenströmung bei $Re = 100$ für kinetische Beschleunigungsfaktoren (KF) von 1, 100, 1000 (oben nach unten). Die Farbskala ist innerhalb einer Spalte gleich.

BESCHLEUNIGUNGSFAKTOR $KF = 100$: Für die um einen Faktor 100 beschleunigte Reaktionskinetik, abgebildet in Abb. 4.3b, findet die erste Reaktion der Toluoloxidation R1 sowohl an der Blasenoberfläche, als auch im Blasenachlauf statt. Wobei die Reaktionsgeschwindigkeit an der Blasenoberfläche aufgrund der erhöhten Sauerstoffkonzentration deutlich höher ist gegenüber der im Blasenachlauf. Daraus resultiert eine deutlich erhöhte Konzentration des Benzylhydroperoxids im Nahbereich und Nachlauf der Blase, wie die zweite Zeile in Abb. 4.4 zeigt. Ferner kommt es zu einer leichten Verarmung an Toluol und Bildung der Folgeprodukte Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzoesäure. Die höchste Konzentration der Folgeprodukte ist stets am Ablösepunkt des Blasenachlaufes festzustellen.

BESCHLEUNIGUNGSFAKTOR $KF = 10000$: Bei der um einen Faktor 10000 beschleunigte Reaktionskinetik in Abb. 4.3c läuft die erste Reaktion ausschließlich an der Blasenoberfläche ab. Wie die Konzentrationsprofile in Abb. 4.4 zeigen reagiert das produzierte Benzylhydroperoxid an der Bla-

senoberfläche komplett zu den Folgeprodukten weiter. Hier wird der aus der Blase herausdiffundierende Sauerstoff direkt verbraucht. Die Reaktionszone verarmt an Toluol, wodurch die Folgereaktionen R2 bis R6 begünstigt werden. Hieraus folgt eine deutlich erhöhte Konzentration der Folgeprodukte Benzaldehyd, Benzalkohol und Benzoesäure.

Abb. 4.3 und Abb. 4.4 zeigen, dass mit einer zunehmenden Beschleunigung der Reaktion diese mehr und mehr im Nahbereich der Blase stattfindet, bis sie schließlich bei einer Beschleunigung um den Faktor 10000 ausschließlich an der Blasenoberfläche abläuft. Der aus der Blase herausdiffundierende Sauerstoff wird dabei in einem zunehmend kleineren Raum verbraucht, wodurch dieser mehr und mehr an Toluol verarmt. Die Folge hieraus ist die Begünstigung der Folgereaktionen R2 bis R6, die wiederum zu einer zunehmenden Produktion der Folgeprodukte führen.

4.3 Zusammenfassung

Um die eng miteinander verbundenen Vorgänge in Mehrphasenreaktoren besser zu verstehen wurde eine frei aufsteigende Einzelblase als repräsentatives Elementarvolumen betrachtet. Hierfür wurde ein vereinfachtes Modell einer reaktiven Blasenumströmung in OpenFOAM© implementiert sowie ein „transientReactingFoam“-Solver entwickelt für die gleichzeitige Berechnung der inkompressiblen Fluidodynamik, abgebildet durch die Navier-Stokes Gleichungen, als auch den Stofftransport und die ablaufende Reaktion, abgebildet durch die Transportgleichungen der einzelnen Spezies.

Die Simulationen zeigen, dass das Reaktionsnetzwerk, wie es in Kapitel 3 aufgestellt und parametrisiert wurde, nicht von der Blasenumströmung beeinflusst wird, da die Zeitskala der Reaktion deutlich langsamer ist als die der Blasenumströmung. Folglich sollte der Reaktionsablauf nicht von der Größe der aufsteigenden Blasen abhängen, beziehungsweise das Produktspektrum für verschiedene Blasen Größen gleichbleiben. Diese These wird im nachfolgenden Kapitel 5 experimentell mit Versuchen in einer druckfesten Blasensäule untersucht.

Ferner konnte gezeigt werden, dass **bei einer Beschleunigung der Reaktionskinetik um einen Faktor 100 die Reaktion im Nahbereich der Blase und im Blasenachlauf stattfindet**. Für eine Beschleunigung um einen Faktor 10000 läuft das Reaktionsnetzwerk nahezu ausschließlich an der Blasenoberfläche ab. Eine mögliche Beeinflussung dieser beschleunigten Reaktionen durch die nicht ideale Mischung im Nahbereich und Nachlauf der Blase wird in Kapitel 6 genauer studiert.

4.4 Ausblick

Das entwickelte DNS-Modell der REV-Einheit kann in zukünftigen Arbeiten für die Charakterisierung von realen gas-flüssig Reaktoren genutzt werden. Wird das bestehende DNS-Modell um zyklische Randbedingungen in den Konzentrationen erweitert und dabei eine Verdünnung der Konzentrationen berücksichtigt, so entspricht es der Vorstellung eines Differentialkreislaufreaktors. Aus dieser Betrachtung ergibt sich der Umsatz zu

$$\Delta c_j = \frac{\dot{V}^+}{\dot{V}^{circ}} (c_j^+ - c_j^-).$$

Dabei entspricht $\frac{\dot{V}^+}{\dot{V}^{circ}}$ der Verdünnungsrate, \dot{V}^{circ} dem Kreislaufvolumenstrom welcher durch die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blase gegeben ist und \dot{V}^+ dem Zu- und Ablaufvolumenstrom. Letztere sind unter der Annahme einer inkompressiblen Flüssigphase und einer molzahlerhaltenden Reaktion gleich.

Folglich können über die Variation der Verdünnungsrate verschiedene stationäre Zustände mit entsprechenden Umsätzen dargestellt werden. Damit ermöglicht die Darstellung des REV als Differentialkreislaufreaktor die Untersuchung der Selektivität des Reaktionsnetzwerkes für verschiedene Umsätze.

Entspricht die Verdünnungsrate der realen Aufstiegsgeschwindigkeit einer Blase sowie dem Zulaufvolumenstrom eines realen industriellen Reaktors, so stelle das REV einen gemittelten Ausschnitt aus diesem Reaktor dar und charakterisiert diesen unter den gegebenen Betriebsbedingungen. Dadurch kann die Wirtschaftlichkeit eines Reaktors unter Berücksichtigung aller relevanten physiko-chemischen Vorgänge durch das vorgeschlagene zyklische REV-Modell abgeschätzt und gegebenenfalls optimiert werden.

5. Experimentelle Untersuchung der unkatalysierten Toluoloxidation an frei aufsteigenden Blasen unter industriellen Bedingungen

Um die im vorhergehenden Kapitel postulierte Unabhängigkeit des Reaktionsumsatzes und -selektivität von der Blasengröße zu validieren, wurde die Toluoloxidation an frei aufsteigenden Blasen unter industriellen Bedingungen durchgeführt. Hierfür wurden Versuche in einem optisch einsehbaren Hochdruckblasensäulenreaktor bei 190 °C und 30 bar durchgeführt.

Im folgenden Kapitel wird der hierfür verwendete experimentelle Aufbau vorgestellt. In Kapitel 5.2 werden die Ergebnisse der Versuche gezeigt und diskutiert, bevor das Kapitel mit einer kurzen Zusammenfassung in Kapitel 5.3 abgeschlossen wird.

5.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau für die Untersuchung der Toluoloxidation unter industriellen Bedingungen ist in Abb. 5.1 als Flussdiagramm dargestellt. Das Herzstück des Aufbaus bildet ein optisch einsehbarer Hochdruckblasensäulenreaktor (F). Dieser wurde im Rahmen der Dissertation von R. Schäfer [7] am ICVT entwickelt und wird in Kapitel 5.1.1 näher vorgestellt. Um den Reaktor zu fluten, wird mittels einer Zahnradschlepppumpe (B) Flüssigkeit am Boden der Säule zugeführt. Mittels eines Dreiwegeventiles kann über dieselbe Rohrleitung der Reaktor entleert werden. Um das ausströmende Fluid abzukühlen, wird es über einen Wärmetauscher (C) geleitet. Durch das Abkühlen auf Umgebungstemperaturen wird das Verdampfen leicht flüchtiger Lösemittel wie Toluol verhindert.

Der Reaktor kann über zwei Heizkreisläufe (E in Abb. 5.1) auf bis zu 200 °C aufgeheizt werden. Dabei ist ein Betriebsdruck von bis zu 50 bar zulässig.

Das Reaktionsgas sowie Stickstoff werden über zwei Massendurchflussmesser zugeführt. Ein Rückschlagventil verhindert das Zurückfließen der Reaktionsflüssigkeit. Im Sumpf der Säule wird

das zugeführte Gas über einen Gasverteiler verteilt. Dieser erzeugt über Austrittsöffnungen verschiedener Größen variable Blasengrößen mit einer jeweils möglichst homogenen Blasengrößenverteilung. Der Gasverteiler wird in Kapitel 5.1.2 vorgestellt.

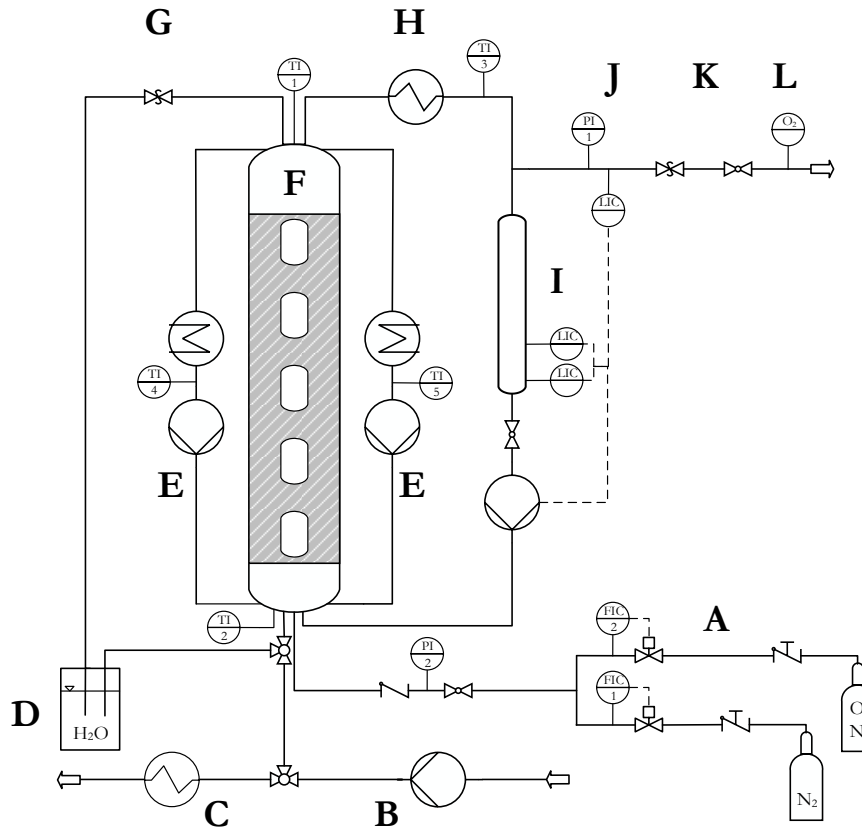


Abb. 5.1: R&I Flussdiagramm des experimentellen Aufbaus der Hochdruckblasensäule für die Untersuchung von Gas-Flüssigreaktionen unter industriell relevanten Bedingungen. A: Gaszuführung über zwei Massendurchflussmesser, B: Zahnringpumpe für Fluidzufuhr, C: Wärmetauscher, D: Wasserfass für Notabschaltung, E: Heizkreislauf mit Thermostat und Ölpumpe, F: einsehbarer Hochdruckblasensäulenreaktor, G: Sicherheitsüberdruckventil, H: Kühler, I: Phasenseparator, J: Druckaufnehmer, K: Vordruckregler, L: explosionsgeschützter paramagnetischer Sauerstoffanalysator.

Die am Reaktor angebrachten Sichtfenster ermöglichen die Erfassung der erzeugten Blasengrößenverteilung mittels einer optischen Auswertung bei verschiedenen Aufstiegshöhen. Die Bestimmung der Blasengrößenverteilung wird in Kapitel 5.1.3 genauer vorgestellt.

Dämpfe im entstehenden Abgas werden durch eine Kondensatoreinheit, bestehend aus einem Kühler (H) und einem Phasenseparator (I), kondensiert. Die Rückführung des abgefangenen Kondensats in den Boden der Blasensäule findet mittels einer Füllstandskontrolle im Phasenseparator in regelmäßigen Abständen automatisch statt. Der Betriebsdruck wird im Abgasstrang gemessen (J). An dieser Stelle ist aus Sicherheitsgründen ein weiterer optischer Füllstandsensoren installiert.

Kommt es zu einer Ansammlung von Flüssigkeit im Abgasstrang, wird der Versuch automatisch abgebrochen, um das Entstehen eines explosionsfähigen Gemisches im Abgas zu vermeiden. Über den Vordruckregler (K) wird der Betriebsdruck im Reaktor geregelt. Bevor das Abgas über die Abluft abgeführt wird, wird der Sauerstoffgehalt mit einem explosionsgeschützten paramagnetischen Sauerstoffanalysator (L) gemessen.

Der Reaktor kann jederzeit über ein Dreiwegeventil am Boden der Säule in ein mit Wasser gefülltes Fass (D) entleert werden. Bei einem plötzlichen Druckanstieg, zum Beispiel im Falle einer nicht funktionierenden oder ausfallenden Temperaturregelung, wird der Inhalt der Blasensäule über ein Sicherheitsventil (G) in das mit Wasser gefüllte Fass (D) entleert.

5.1.1 Blasensäulenreaktor

Der verwendete Blasensäulenreaktor wurde von R. Schäfer im Rahmen seiner Dissertation am ICVT entwickelt und in Betrieb genommen [7]. Der Reaktor ist in Abb. 5.2 ohne (links) und mit (rechts) Isolation, sowie als technische Zeichnung (mittig) dargestellt.

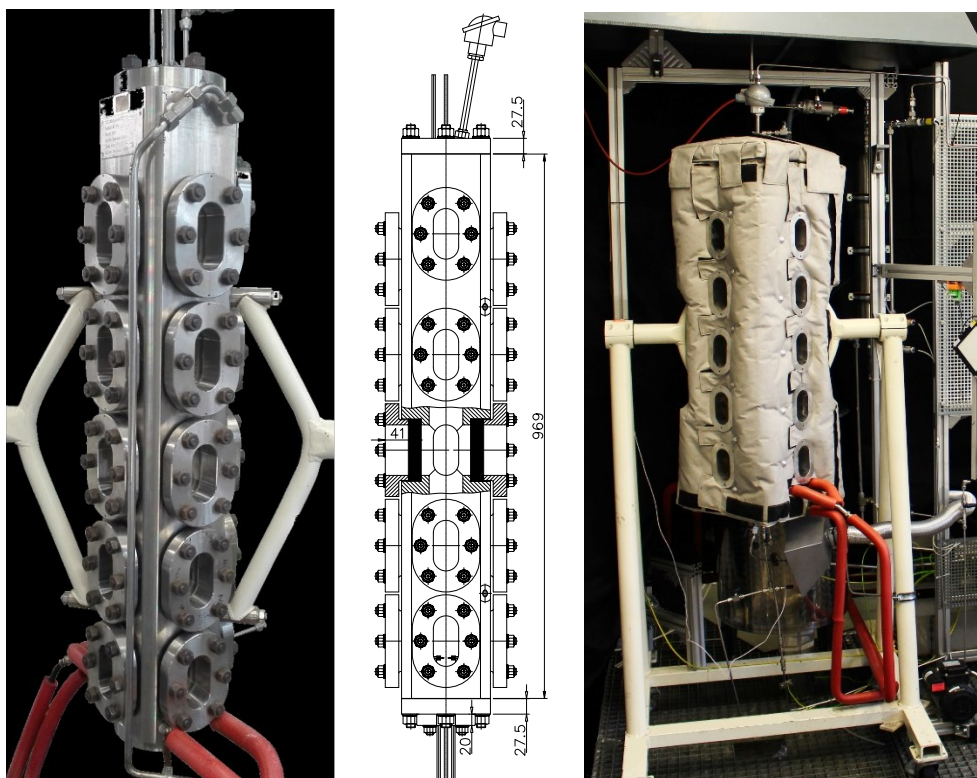


Abb. 5.2: Hochdruckblasensäule für die Untersuchung von Gas-Flüssigreaktionen unter industriellen relevanten Bedingungen. Links: Bild der Blasensäule, mittig: technische Zeichnung des Blasensäulenreaktors, rechts: Blasensäule mit Isolierung

Um Gas-Flüssigreaktionen bei industriell relevanten Produktionsbedingungen untersuchen zu können, kann die Hochdruckblasensäule bei Temperaturen von 200 °C und Drücken von 50 bar

betrieben werden. Des Weiteren ist die Säule über 20 druckfeste Borosilikatschaufenster mit einer Stärke von 20 mm optisch zugänglich. Die Schaufenster sind in 5 Ebenen in einem Abstand von 170 mm über die Höhe des Reaktors verteilt. Jede Ebene ermögliche eine Durchsicht auf das Reaktorinnere aus zwei Richtungen, wodurch die Blasenbildung, sowie die dreidimensionale Verfolgung des Blasenanstieges möglich ist. Ein Fenster der obersten Ebene ist um 45 mm nach oben versetzt (siehe Abb. 5.2 mittig), um den Gasgehalt sowie das Entgasen der Flüssigkeit zu beobachten. Insgesamt sind fast 50 % des Reaktorvolumens einsehbar [7].

Der 969 mm hohe Körper des Reaktors wurde aus einem Metallblock (1,4306 Stahl) gefertigt und hat ein Gesamttinnenvolumen von 4 Litern (siehe Abb. 5.2 mittig). Durch die Anfertigung der Apparatur aus Edelstahl und Glas können organische Lösemittel in der Blasensäule untersucht werden.

Vier Bohrungen in den Ecken der Reaktorhülle ermöglichen das Durchleiten von Thermoöl für die Beheizung des Reaktors (siehe Abb. 5.3 links). In einer zentralen Bohrung mit 60 mm Durchmesser kann ein Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 54 mm und einer Wandstärke von 2,5 mm eingeführt werden. Diese Glassäule stellt den eigentlichen Reaktionsraum dar und verhindert Störungen des Blasenanstieges durch die Öffnung der Sichtfenster. Flansche am Kopf und Sumpf des Reaktors ermöglichen die Installation des Glasrohres. Die Flansche werden mit O-Ringen abgedichtet. Das Glasrohr ist im Sumpf der Säule abgedichtet, sodass die Reaktion ausschließlich im Inneren des Glasrohres abläuft.

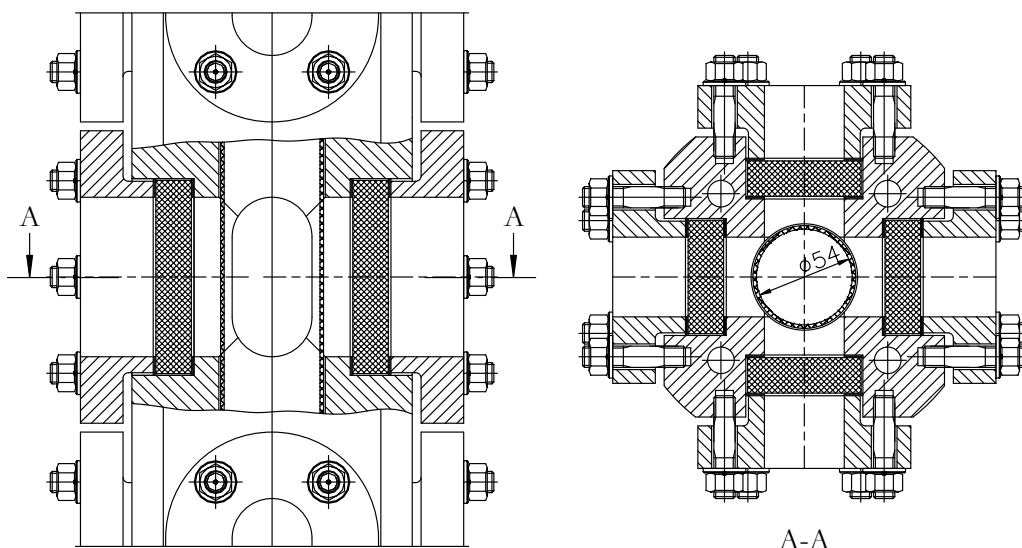


Abb. 5.3: Ausschnitt des Hochdruckblasensäulenreaktors. Links: Ausschnitt um ein Sichtfenster, rechts: Querschnitt entlang einer Ebene mit Sichtfenstern.

5.1.2 Blasenbildung und -erzeugung

Ein zentrales Bauteil jeder Blasensäule ist der Gasverteiler. Er legt sowohl die Blasengröße als auch die Blasengrößenverteilung fest. In diesem Kapitel wird zuerst auf die Grundlagen der Blasenbildung eingegangen und anschließend der verwendete Gasverteiler vorgestellt.

BLASENBILDUNG:

Bei der Erzeugung von Blasen werden grundsätzlich zwei Arten unterschieden [79].

- Blasengasen: Dabei kommt es zu einer periodischen Blasenbildung, bei der die Frequenz so gering ist, dass die Blasen sich ungestört am Gasverteiler bilden und ablösen können. Dabei entstehen sehr gleichmäßige Blasen mit einer engen Größenverteilung.
- Strahlgasen: Dabei kommt es durch die erhöhte Dynamik zu einer Sekundärdispergierung und Ausbildung von Sekundärblasen. Es bildet sich eine breitere oft bimodale Größenverteilung.

Die Grenze zwischen Blasen- und Strahlgasen wird häufig mithilfe der dimensionslosen Weber-Zahl beschreiben [79].

$$We = \frac{u_D d_D \rho_{gas}}{\sigma} \geq 2 \text{ für}$$

$$d_D \sqrt{\frac{\rho_{gas} g}{\sigma}} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_{gas}} \right)^{\frac{5}{8}} \leq 2,32$$

5.1

Dabei ist u_D die Geschwindigkeit des Gases am Austritt der betrachteten Düse, d_D der Durchmesser der Düse und ρ_{gas} die Dichte des Gases und g die Erdbeschleunigung. Die Weber-Zahl gibt das Verhältnis der Trägheits- zur Oberflächenkraft wieder und ist damit ein Maß für die Stärke des Gasstrahls. Wie in Abb. 5.4 gezeigt bildet sich für Weber-Zahlen größer zwei Sekundärblasen aus. Ist die Weber-Zahl kleiner zwei wird von Blasengasen gesprochen und es bilden sich ausschließlich Primärblasen.

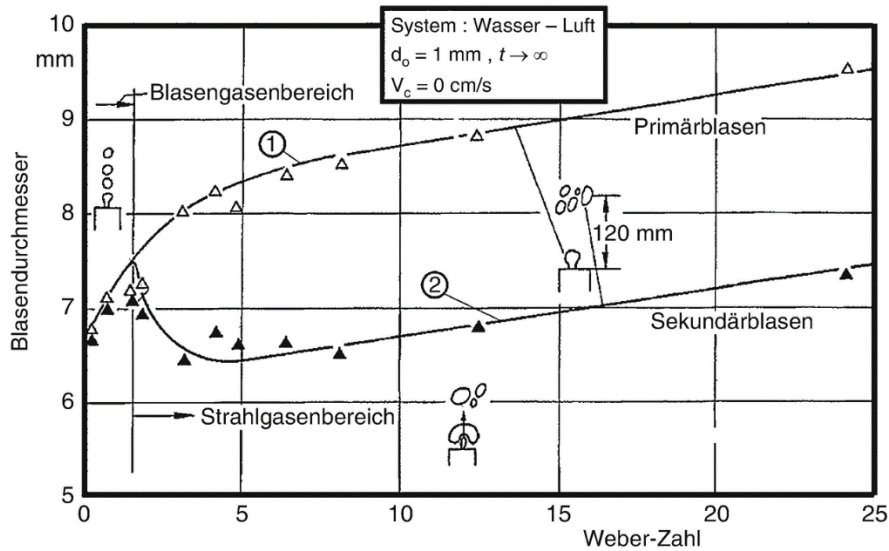


Abb. 5.4: Primär- und Sekundärblasengröße an einem Einlochboden [79].

GASVERTEILER:

Bisher verwendete Gasverteiler aus porösen Fritten oder mehreren Kapillaren führten stets zu Problemen mit zurückströmender Flüssigkeit [7]. Da der Druckverlust in den einzelnen Poren oder Kapillaren nicht identisch ist, bildet sich ein ungleichmäßiger Gasaustritt, wodurch ein gelegentliches Zurückströmen der Flüssigkeit nicht verhindert werden kann. Das Zurückströmen von Flüssigkeit findet bei Weber-Zahlen kleiner zwei statt [79]. In der verwendeten Blasensäule befindet sich unterhalb des Gasverteilers ein konischer, mit Reaktionsgas gefüllter Hohlraum (siehe Abb. 5.5 links). Strömt Flüssigkeit in diesen Hohlraum zurück, bildet sich darin ein potenziell zündfähiges Gemisch. Um dieses Explosionsrisiko zu minimieren, wurden zwei Maßnahmen ergriffen.

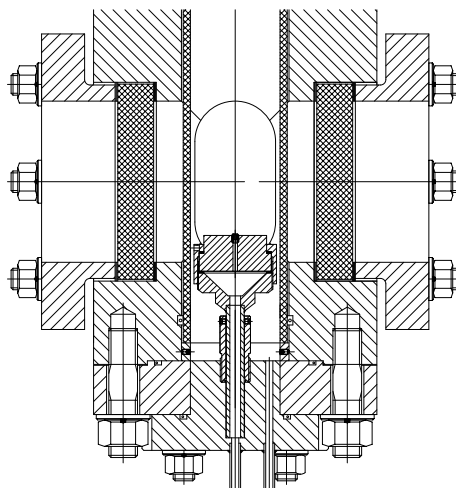


Abb. 5.5: Schnitt durch den Sumpf des Blasensäulenreaktors mit Gasverteiler

ERSTE MAßNAHME: Ein Strömungsverteiler reduziert den mit Gas gefüllten Hohlraum unterhalb des Gasverteilers (siehe Abb. 5.5) auf ein Minimum. Dieser wurde bei der Inspire AG [80] mittels

metallischem 3D-Druck hergestellt. In Abb. 5.6 ist der Strömungsverteiler als technische Zeichnung als Aufsicht auf die Verteilerfläche (links), als Schnittzeichnung (mittig) und als Bild (rechts) dargestellt. Insgesamt führen 19 Kanäle zu möglichen Positionen von Düsen im Gasverteiler. Diese Positionen sind dabei so gewählt, dass die Düsen einen maximalen und gleich verteilten Abstand zueinander haben.

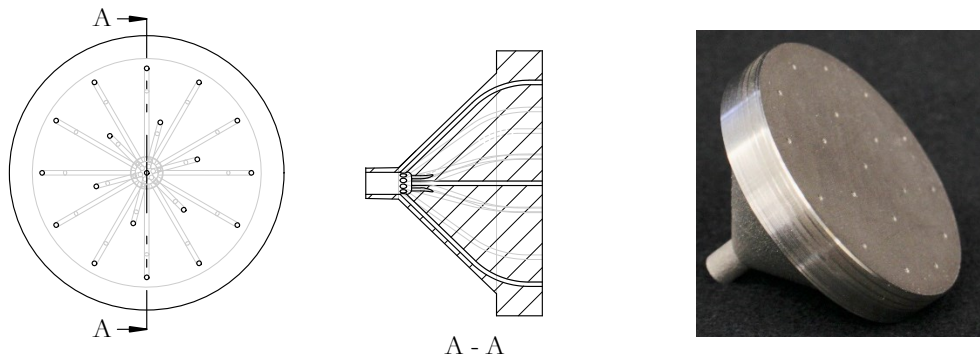


Abb. 5.6: 3D-gedruckter Strömungsverteiler. Aufsicht auf die Oberseite des Verteilers (links), schnitt durch den Verteiler (mittig), Bild des Verteilers (rechts).

ZWEITE MAßNAHME: Entwicklung eines Gasverteilers unter Verwendung von kleinen Düsen. Eine einzelne Düse ist in Abb. 5.7 mittig als vergrößerte Schnittzeichnung dargestellt. Diese kann mittels eines M4 Außengewindes im Gasverteiler montiert werden. Die Austrittsöffnung selbst ist aus Saphir gefertigt. Durch eine hochpräzise Fertigung ist bei der gleichzeitigen Verwendung mehrerer Düsen ein identischer Druckverlust gewährleistet, welcher das Zurücklaufen des Fluides verhindert. Die Düsen stammen von der Firma Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH [81] und sind in einer Vielzahl verschiedener Düsentypen erhältlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf den Typ 60, einer Flachdüse mit Austrittsöffnungen von $d_D = 0,1$ bis $0,4$ mm, zurückgegriffen.

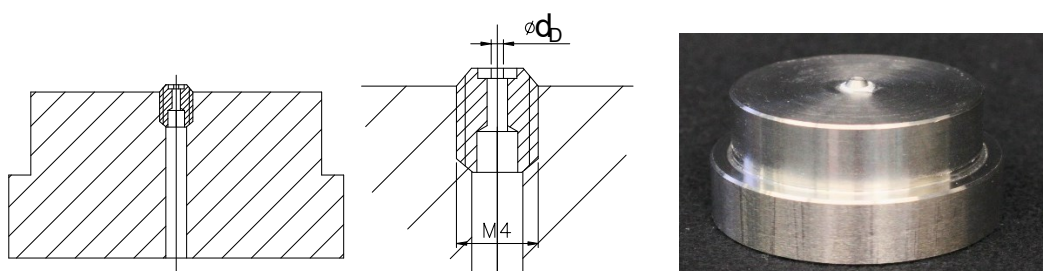


Abb. 5.7: Schnitt durch den Gasverteiler mit eingeschraubter Düse (links), vergrößerter Schnitt der eingeschraubten Düse mit einer Austrittsöffnung d_D (mittig) und Bild des Gasverteilers (rechts).

In den nachfolgend vorgestellten Versuchen wurde mit einer einzelnen mittig positionierten Düse durchgeführt, wie in Abb. 5.5 und Abb. 5.7 gezeigt. Für das verwendete Reaktionssystem ergeben

sich für die verwendeten Gasverteiler mit Austrittsöffnungen von 0,1 mm, 0,2 mm und 0,4 mm Weber-Zahlen von 30, 15 und 7,5.

5.1.3 Bildauswertung

Abb. 5.8 zeigt schematisch die in dieser Arbeit verwendete, nicht-invasive optische Auswertung für die Ermittlung der Blasengrößenverteilung. Diese wird im Folgenden vorgestellt.

Dank des optisch zugängigen Designs der Hochdruckblasensäule lässt sich eine optische Auswertung auf verschiedenen Höhen der Blasensäule durchführen. Dabei sind 91 % des inneren Querschnittes des Glasrohres einsehbar [7]. Blasenbilder werden nacheinander an den unteren drei Sichtfenstern aufgenommen. Die mittlere Position der Fenster entspricht einer Reaktorhöhe von 112 mm, 282 mm und 452 mm. Da der Gasverteiler über den Reaktorboden hinausragt entspricht dies einem Abstand zum Gasverteiler von 40 mm, 210 mm und 380 mm, bzw. einem dimensionslosen axialen Abstand von $\frac{L}{D} = 1, 4$ und 7 .

Die Bilder werden mit der Industriekamera Genie Nano-M1280 der Firma Teledyne Dalsa [82] (gekauft über Stemmer Imaging AG [83]) erzeugt. Um eine Verzerrung der Blasengröße aufgrund ihres Abstandes zur Linse der Kamera auszuschließen, kommt das telezentrische Objektiv TZM 1235/0,083-C der Firma Sill Optics [84] zum Einsatz. Mit einem Sichtfeld von 57,83 mm x 73,5 mm und einer Tiefenschärfe von 55 mm (bei einer Blendenzahl von 16) ermöglicht das Objektiv die Auswertung des kompletten Säulenquerschnitts. Um scharfe Aufnahmen der Blasen bei einer Aufstiegsgeschwindigkeit von etwa $20 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ zu erhalten, wurde eine Belichtungszeit von 1 ms verwendet. Aufgrund der hohen Blendenzahl und der kleinen Belichtungszeit mussten die Bilder im Gegenlicht aufgenommen werden. Die Montage eines LED-Panels am gegenüberliegenden Fenster, wie in Abb. 5.8 gezeigt, sorgte dabei für genügend Licht.

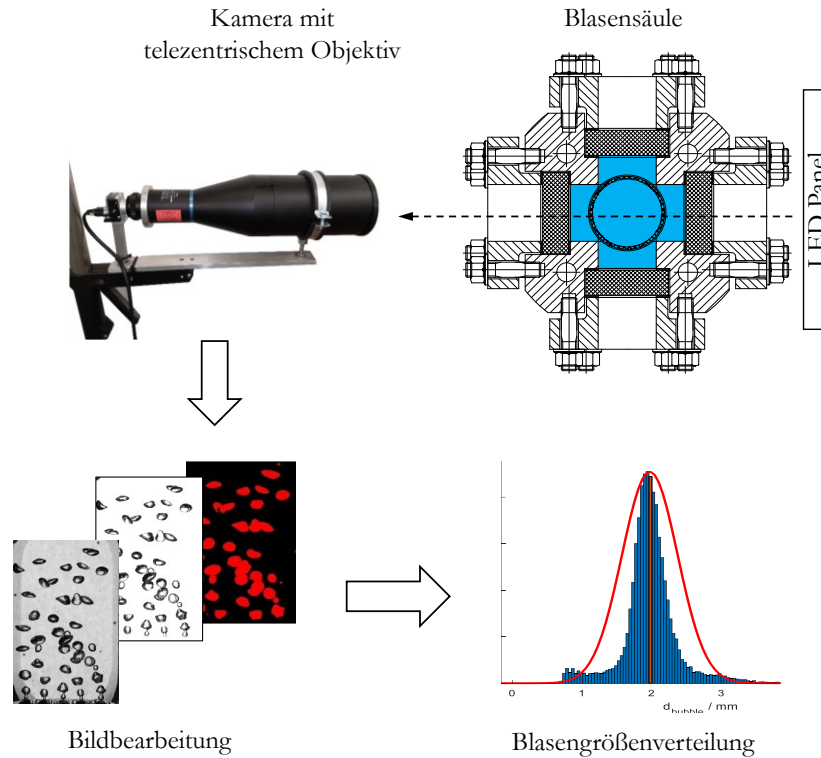


Abb. 5.8: Schematische Darstellung der Bildauswertung zur Bestimmung einer Blasengrößenverteilung.

Um die optische Verzerrung aufgrund des runden Glasrohres zu minimieren, ist das Volumen zwischen dem Glasrohr und den Sichtfenstern mit demselben Fluid wie das Innere des Rohres befüllt (siehe blau eingefärbte Fläche in der Querschnittszeichnung in Abb. 5.8).

Aus einer Vielzahl an Bildern wurde im ersten Schritt der Auswertung ein Hintergrundbild berechnet. Durch die Subtraktion des berechneten Hintergrundbildes vom eigentlichen Blasenbild werden in einem zweiten Schritt Verschmutzungen oder stehende Blasen herausgerechnet. Die Erkennung der einzelnen Blasen findet mittels einer Grauwertanalyse im dritten Schritt statt.

Für die Grauwertanalyse wurde zunächst der optimale Grenzwert für die Unterscheidung zwischen Flüssigphase und Blase, im Folgenden Threshold genannt, bei 210 ermittelt. Bei einem bekannten Gasvolumenstrom und einer bekannten Blasenaufstiegsgeschwindigkeit, bzw. Verweilzeit der Blasen im Fluid, kann der tatsächliche Gasgehalt berechnet werden. Abb. 5.9 zeigt den Vergleich des tatsächlichen Gasgehalts mit dem mittels der Blasenauswertung berechneten Gasgehalt, unter Verwendung verschiedener Thresholds. Die Bildauswertung fand dabei auf zwei unterschiedlichen Höhen mit einer Variation des Thresholds von 130 bis 230 statt. Bei beiden Auswertungen ist die Abweichung bei einem Threshold von 200 bis 210 am geringsten.

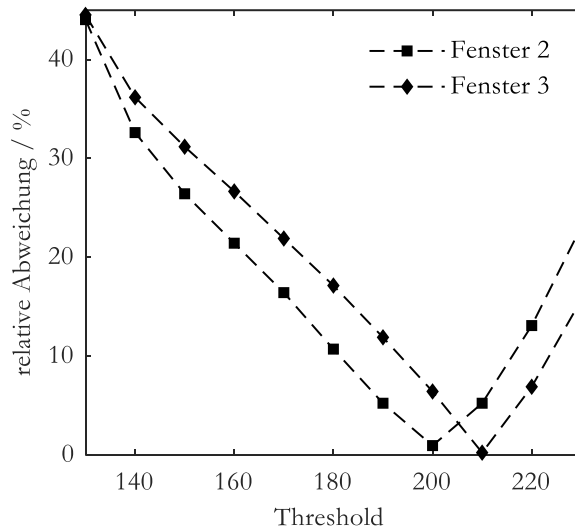


Abb. 5.9: Vergleich des tatsächlichen Gasgehalts mit dem mittels der Bildauswertung berechneten, für eine Variation des Thresholds von 150 bis 250.

In einem weiteren Schritt wird mittels der Bildauswertungssoftware Vision der Firma National Instruments die Fläche der einzelnen Blasen, sowie deren charakteristischen ellipsoiden Durchmesser ermittelt. Die Berechnung des Bildhintergrundes und der charakteristischen ellipsoiden Durchmesser wurden an der Technischen Universität Berlin im Fachbereich Verfahrenstechnik durchgeführt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit mit der Literatur und zwischen den einzelnen Versuchen werden die gegebenen ellipsoiden Durchmesser d_{e1} und d_{e2} mittels Gl. 5.2 und Gl. 5.3 in den Durchmesser einer volumengleichen Kugel d_{Kugel} überführt.

$$V_b = \frac{1}{6} \pi d_{e1}^2 d_{e2} \quad 5.2$$

$$d_{Kugel} = \left(V_b \frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad 5.3$$

Dabei bezeichnet d_{e1} den Durchmesser des Ellipsoids entlang der Hauptachse und d_{e2} den Durchmesser entlang der Nebenachse, wobei stets $d_{e2} < d_{e1}$ gilt. Für die Berechnung des Volumens der Blasen wird angenommen, dass diese rotationssymmetrisch sind.

Im Folgenden wird der Durchmesser der volumengleichen Kugel d_{Kugel} als Blasendurchmesser d_b bezeichnet.

$$d_b = d_{Kugel} \quad 5.4$$

Die Blasenoberfläche entspricht in der folgenden Betrachtung der Oberfläche des rotationssymmetrischen Ellipsoids und wird nach Gl. 5.5 berechnet.

$$A_b = 2\pi \frac{d_{e1}}{4} \left(d_{e1} + \frac{d_{e2}^2}{(d_{e1}^2 - d_{e2}^2)^{0,5}} \sinh^{-1} \left(\frac{(d_{e1}^2 - d_{e2}^2)^{0,5}}{d_{e2}} \right) \right) \quad 5.5$$

Für die Berechnung der Blasengrößenverteilungen wurden jeweils 1000 Bilder ausgewertet, was einer Gesamtblasenanzahl von 5000 bis 35000 Blasen entspricht. Die Aufnahme der Bilder mit einer Frequenz von 3 Hz stellte dabei sicher, dass einzelne Blasen nicht mehrfach in die Auswertung einfließen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit ist die Blasengrößenverteilung als Wahrscheinlichkeitsdichte¹ $f(d)$ der Einheit $\frac{1}{\text{mm}}$ aufgetragen. Für die Ermittlung der Blasengrößenverteilung wurden die Blasen nach ihrer Größe, gemäß dem Durchmesser der volumengleichen Kugel, in einzelne Klassen eingeteilt. Jede Klasse hat eine Breite von $\Delta d = 0,05$ mm.

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Blase der Größe d_b der Klasse k mit einem Durchmesser von d_k bis $d_k + \Delta d$ angehört wird durch Gl. 5.6 angegeben.

$$P(d_k < d_b \leq d_k + \Delta d) = \frac{N_k(d_k < d_b \leq d_k + \Delta d)}{N_B} = \int_{d_k}^{d_k + \Delta d} f(d_b) \delta d \quad 5.6$$

Dabei beschreibt N_k die Anzahl der Blasen in der Klasse k und N_B die Anzahl aller betrachteten Blasen. Gl 5.7 beschreibt folglich die diskrete Wahrscheinlichkeitsdichte.

$$f_k = \frac{N_k}{N_B \Delta d} \quad 5.7$$

5.1.4 Versuchsdurchführung

Die im Folgenden vorgestellten Versuche wurden bei einer Reaktortemperatur von 190 °C, einem Druck von 30 bar und einem Fluidvolumen von 1,5 Litern Toluol durchgeführt. Dies entspricht einer Füllhöhe von 655 mm. Um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten, fand die

¹Die Wahrscheinlichkeitsdichte beschreibt die Wahrscheinlichkeit bezogen auf die Eigenschaft des Blasendurchmessers, mit der eine Blase mit dieser Größe d anzutreffen ist.

Messung der Reaktortemperatur im Sumpf und im Kopf der Säule statt. Der Versuch startete bei einem Gradienten kleiner drei Kelvin.

Um eine sauerstofffreie Atmosphäre zu erzeugen, wurde die Säule vor dem Befüllen für 20 min mit Stickstoff gespült. Eine kontinuierliche Begasung der Säule mit Stickstoff verhinderte das Zurückströmen des Toluols in die Gasleitung während des Aufheizens. Nach dem Erreichen von Betriebstemperatur und -druck startete der Versuch durch die Zugabe von Sauerstoff. Als Reaktionsgas wurde hierbei verdünnte Luft mit einer Zusammensetzung von 8 vol.% Sauerstoff und 92 vol.% Stickstoff mit einer Reinheit von 99,9999 % (Reinheitsstufe 5.0) verwendet. Aufgrund des Explosionsschutzes darf die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase 10 vol.% nicht übersteigen (siehe Kapitel 3.2.2). Der Volumenstrom des Reaktionsgases von $50 \frac{\text{mL.n}}{\text{min}}$ blieb während des gesamten Versuches konstant. Bezogen auf das Reaktorvolumen entspricht dies einer Begasungsrate von $33,3 \frac{\text{L.n}}{\text{m}^3 \text{ min}}$. Wird die Begasungsrate deutlich über $50 \frac{\text{mL.n}}{\text{min}}$ erhöht, kommt es vermehrt zu Überschneidungen von einzelnen Blasen, was die optische Auswertung der Blasengrößenverteilungen verfälschen würde.

Das Reaktionsgas wurde mittels des in Kapitel 5.1.2 vorgestellten Gasverteilers in die Blasensäule eingebracht. Hierbei kamen Düsen mit einer Austrittsöffnung von 0,1 mm, 0,2 mm und 0,4 mm zum Einsatz.

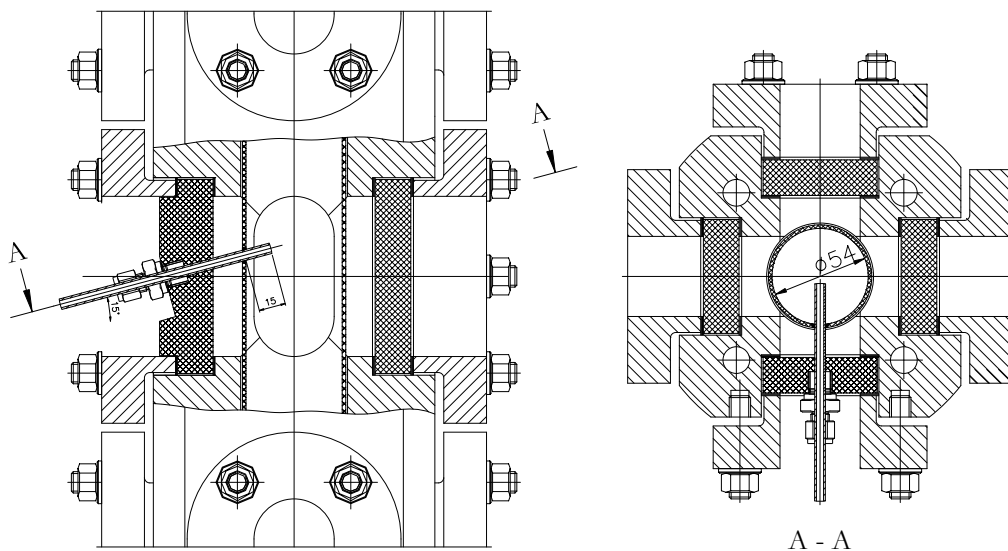


Abb. 5.10: Probenentnahme mittels einer durchgeführten Kapillare. Teilausschnitt (links) und Querschnitt (rechts) der Hochdruckblasensäule an der Position einer Probenentnahme.

Die Entnahme flüssiger Proben fand alle 30 Minuten an den unteren 3 Sichtfenstern auf einer Höhe von 112 mm, 282 mm und 452 mm statt. Hierfür wurden die entsprechenden Sichtfenster

durch Metallplatten ersetzt, wodurch die Kapillaren in das Innere des Reaktors durchgeführt werden konnten, wie in Abb. 5.10 gezeigt. Für die Entnahme der Proben wurden druckfeste Probenbehälter aus Edelstahl mit einem Volumen von 1 mL angefertigt. Die entnommenen Proben wurden in einem Eisbad schlagartig abgekühlt und anschließend in Vials zur GC-Analyse abgefüllt. Die Entnahme der Probe unter Betriebsdruck und die anschließende starke Abkühlung verhindert das Verdampfen des Toluols und somit eine Veränderung der Probenzusammensetzung. Die Auswertung der flüssigen Proben erfolgt mit der im Kapitel 3.3.3 beschriebenen GC-Methode.

Die Versuche endeten nach einer Versuchszeit von 6 Stunden.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 5.11 zeigt die durchschnittliche Größe der erzeugten Blasen über der Aufstiegshöhe für Gasverteiler mit einem Düsendurchmesser von 0,1 mm, 0,2 mm und 0,4 mm bei einem konstanten Gasvolumenstrom von $50 \frac{\text{mL}\cdot\text{n}}{\text{min}}$. Die Blasengröße nimmt dabei mit zunehmendem Düsendurchmesser zu. Während die mit dem Gasverteiler mit einer Austrittsöffnung von 0,1 mm erzeugten kleinen Blasen sich über der Höhe kaum in der Größe ändern, nimmt der Durchmesser der mit größeren Düsendurchmessern erzeugten Blasen deutlich mit der Aufstiegshöhe ab. Dieses Verhalten kann wie folgt begründet werden.

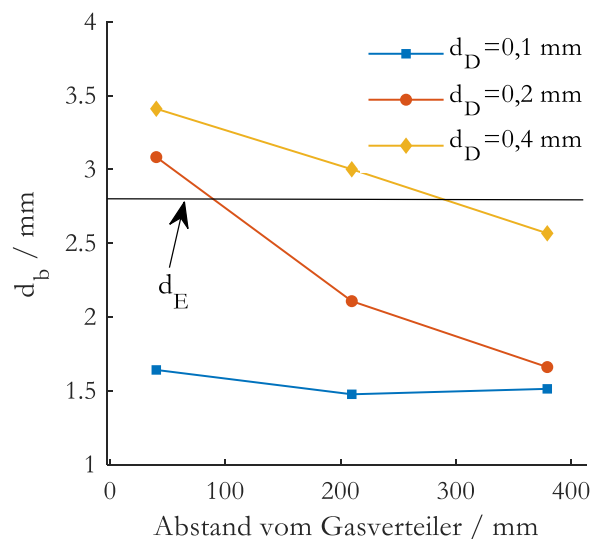


Abb. 5.11: Auftragung der erzeugten durchschnittlichen Blasengröße über der Höhe des Reaktors für Gasverteiler mit Austrittsöffnungen von 0,1 mm, 0,2 mm und 0,4 mm.

Bei der Begasung mit einer kleinen Austrittsöffnung treten mehr Scherkräfte auf, sodass die hierbei entstehenden Blasen bereits bei der Entstehung feiner dispergiert werden. Für die verwendeten Düsendurchmesser von 0,1 mm, 0,2 mm und 0,4 mm ergeben sich unter den Reaktionsbedingungen Weber-Zahlen von 30, 15 und 7,5. Bei einer hohen Weber-Zahl von 30 ist der Energieeintrag

am größten, wodurch die Blasen direkt am Gasverteiler in kleine Blasen dispergiert werden. Für die größeren Gasverteiler mit einer Weberzahl von 7,5 und 15 findet diese Dispergierung nur sehr abgeschwächt statt. Es bilden sich größere Blasen, die während des Aufstieges zerfallen.

Die großen Blasen mit einem Durchmesser von über 3 mm zerfallen beim Aufstieg unter der Bildung von Sekundärblasen, während die kleinen Blasen nicht zerfallen. Die Stabilität einer Blase hängt vom Verhältnis der Grenzflächen- zur Widerstandskraft ab, wobei im Falle einer Blase die Widerstandskraft die Differenz der Gewicht- und Auftriebskraft ist. Wird das Kräftegleichgewicht aufgestellt, kann der Durchmesser der größten, gerade noch stabilen Einzelblase nach Gl. 5.8 berechnet werden [79].

$$d_E = 2,45 \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}} \quad 5.8$$

Dabei ist d_E der maximale Durchmesser einer stabilen Einzelblase, σ die Oberflächenspannung, $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz zwischen Gas- und Flüssigphase und g die Erdbeschleunigung.

Für das Zweiphasensystem aus Toluol und Sauerstoff und bei den Versuchsbedingungen von 190 °C und 30 bar ergibt sich dabei ein maximaler Durchmesser von $d_E = 2,8$ mm. d_E ist in Abb. 5.11 als schwarze Linie eingezeichnet.

Die mit den beiden großen Gasverteilern erzeugten Blasen sind mit einer durchschnittlichen Größe von 3,1 mm und 3,4 mm deutlich größer als der errechnete stabile Durchmesser und zerfallen folglich beim Aufsteigen. Bei jedem Zerfall einer Blase bildet sich eine oder mehrere Satellitenbläschen, auch Sekundärblasen genannt. Diese sind deutlich kleiner als die erzeugten Primärblasen.

In Abb. 5.12 ist die Blasengrößenverteilungen mit den dazugehörigen Blasenbildern für die drei verwendeten Gasverteiler auf einer Reaktorhöhe von 242 mm dargestellt. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit des Zerfalls und der Entstehung der Sekundärblasen von der Größe des Gasvertailers. Die oben in Abb. 5.12 gezeigte Blasenverteilung hat die Form einer Normalverteilung und die Aufnahme der Blasen zeigt ein homogenes Blasenbild. Die beiden unteren Blasen aufnahmen zeigen hingegen sowohl große als auch sehr kleine Blasen. Für den Gasverteiler mit einer Austrittsöffnung von 0,4 mm (unten) wird dies in einer deutlich bimodalen Verteilung widerspiegelt. Für den Gasverteiler mit einer Austrittsöffnung von 0,2 mm (mittig) lässt sich eine bimodale Verteilung mit einem Maximum bei 2,8 mm und 1 mm erahnen.

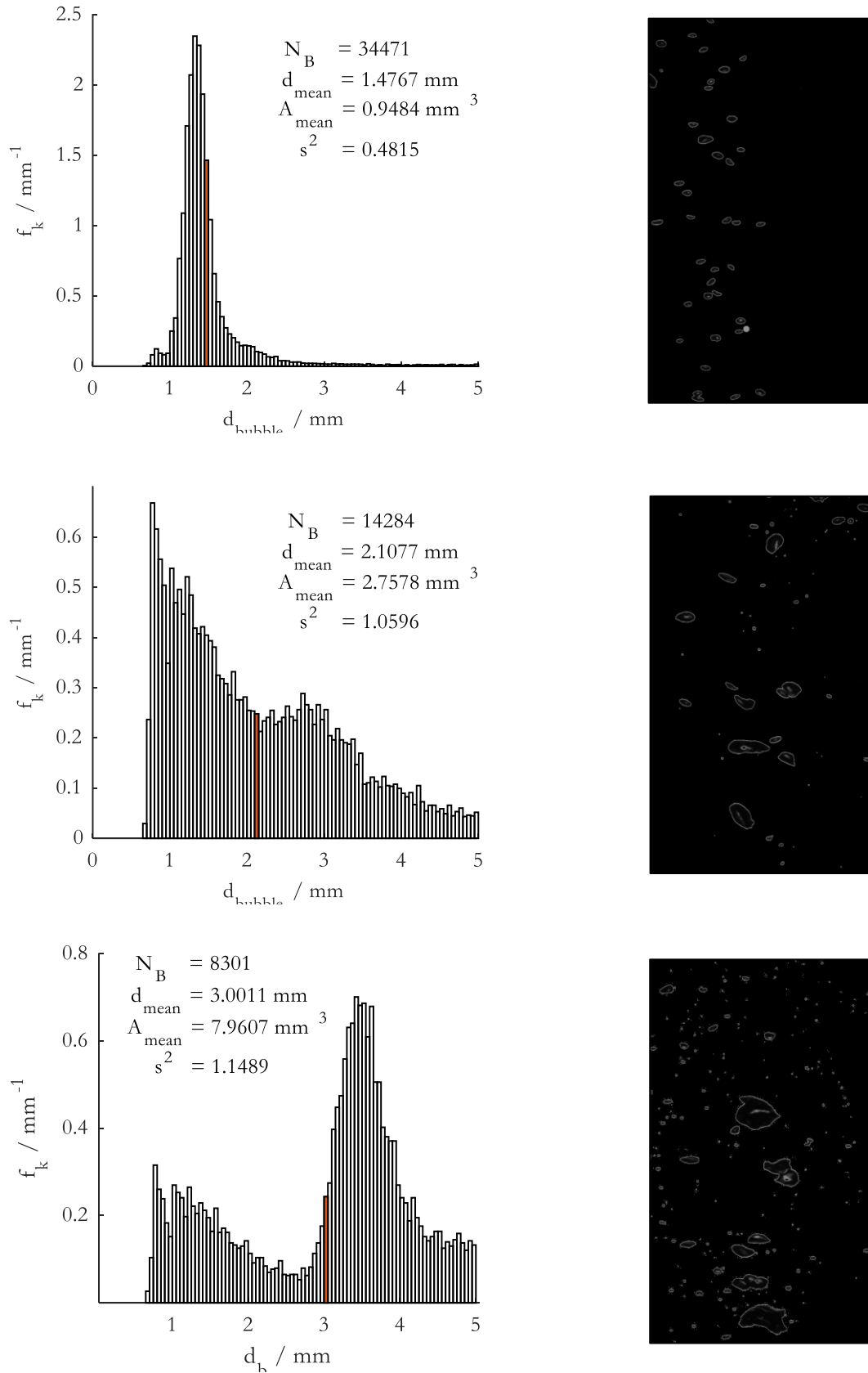


Abb. 5.12: Blasengrößenverteilung (links) und Aufnahmen der erzeugten Blasen (rechts) mit einem Gasverteiler mit Austrittsöffnungen von 0,1 mm (oben), 0,2 mm (mittig) und 0,4 mm (unten) bei einer Reaktorhöhe von 242 mm.

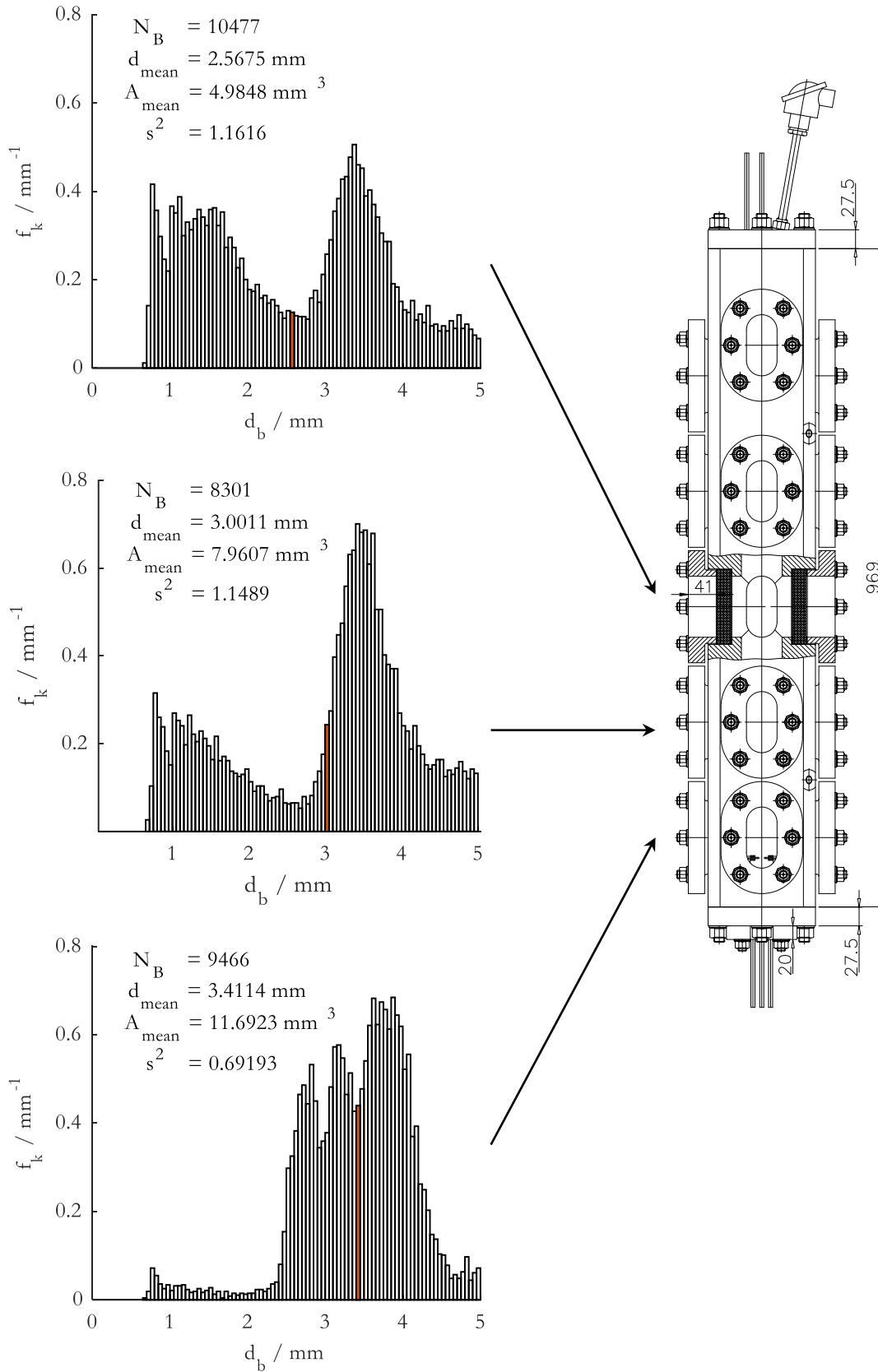


Abb. 5.13: Blasengrößenverteilung auf einer Reaktorhöhe von 452 mm (oben), 282 mm (mittig), 112 mm (unten) für einen Gasverteiler mit Austrittsöffnungen von 0,4 mm.

Durch den Zerfall der Blasen kommt es mit zunehmender Aufstiegshöhe zu einer Verschiebung von einer monodispersen Verteilung mit großen Blasen (siehe Abb. 5.13 unten) hin zu einer bimodalen Verteilung mit Maxima bei großen (Primär-) und kleinen (Sekundäre-) Blasen (siehe Abb. 5.13 oben).

Abb. 5.13 zeigt die Blasengrößenverteilung als Wahrscheinlichkeitsdichte für einen Gasverteiler mit einer Austrittsöffnung von 0,4 mm in drei verschiedenen Abständen zum Gasverteiler. Die zuvor beschriebene Verschiebung der Größenverteilung ist deutlich erkennbar. Direkt oberhalb des Gasvertelers (siehe Abb. 5.13 unten) ergibt sich eine monodisperse Verteilung mit einem Maximum bei 3,5 mm. Dieses Maximum wird mit zunehmender Aufstiegshöhe abgeschwächt, während sich ein zweites Maximum bei 1,1 mm bildet und aufbaut (siehe Abb. 5.13 mittig und oben). Für Blasengrößenverteilungen, die mit einer Düse mit einer Austrittsöffnung von 0,1 mm erzeugt wurden, ist eine solche Verschiebung der Größenverteilung nicht zu erkennen.

Trotz der zum Teil sehr breiten und bimodalen Blasengrößenverteilung konnte mit den verwendeten Begasern Blasen mit unterschiedlichen Größen erzeugt werden. Abb. 5.14 zeigt die Konzentrationsverläufe über der Versuchszeit für die zuvor beschriebene Variation an Blasengrößenverteilungen. Die abgebildeten Versuche wurden nach der in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Versuchsvorschrift bei 190 °C und 30 bar durchgeführt. Die gemessenen Konzentrationen von Benzaldehyd (Abb. 5.14 links) und Benzylalkohol (Abb. 5.14 rechts) sind auf einem sehr niedrigen Niveau von unter $20 \frac{\text{mMol}}{\text{L}}$ und damit mehr als eine Größenordnung kleiner als die Konzentrationen, die im Kinetikreaktor beobachtet wurden (siehe Kapitel 3). Benzylalkohol übersteigt dabei nur knapp die untere Nachweisgrenze des verwendeten GCs. Dies ist auch der Grund, warum die Analyse der Peroxide nicht durchgeführt werden konnte. Bei der hierfür nötigen Zugabe von TPP in die Proben wird diese zusätzlich verdünnt, wodurch der charakteristische Peak des Benzylalkohols im aufgenommenen Chromatogramm nicht mehr eindeutig vom Messrauschen zu unterscheiden ist. Benzoessäure konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Die niedrigen Konzentrationen finden ihren Grund in der niedrigen Sauerstoffzugabe. Verglichen mit den Versuchen im Kinetikreaktor ist die Sauerstoffzugabe bezogen auf das Reaktorvolumen um einen Faktor 20 bis 70 kleiner, da Explosionsgrenzen eingehalten werden müssen und der Gasgehalt wegen der optischen Auswertung nicht zu hoch sein darf. In den Versuchen im Blasensäulenreaktor wurde, bezogen auf das Reaktorvolumen $2,66 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$ Sauerstoff zugeführt, während im Kinetikreaktor 52,5 bis $189 \frac{\text{Ln}}{\text{m}^3\text{min}}$ Sauerstoff zugegeben wurden.

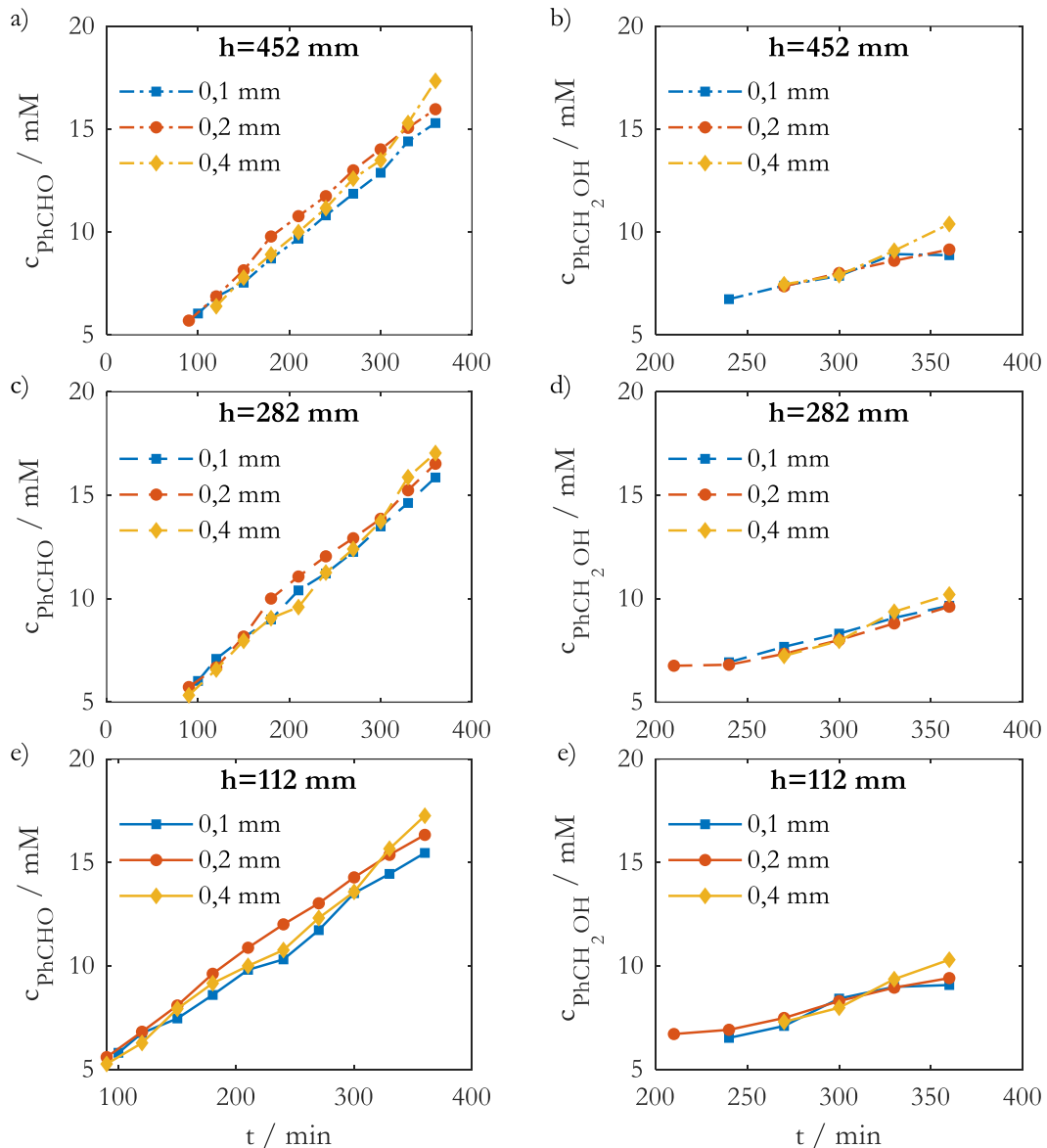


Abb. 5.14: Vergleich der Konzentrationsverläufe für Benzaldehyd (links) und Benzylalkohol (rechts) für eine Blasenenerzeugung mit Gasverteilern mit Austrittsöffnungen von $d_D = 0,1$ mm, $0,2$ mm und $0,4$ mm auf einer Reaktorhöhe von 452 mm (oben), 282 mm (mittig), 112 mm (unten)

Die in Abb. 5.14 gezeigten Konzentrationsverläufe zeigen keine Abhängigkeit zu den verwendeten Gasverteilern und damit keine Abhängigkeit zu den in Abb. 5.12 gezeigten unterschiedlichen Blasengrößen und Größenverteilungen. Daraus folgt, dass Reaktionsumsatz und -selektivität nicht von der Blasengröße abhängen und bestätigt damit die Ergebnisse der Simulation aus dem vorherigen Kapitel.

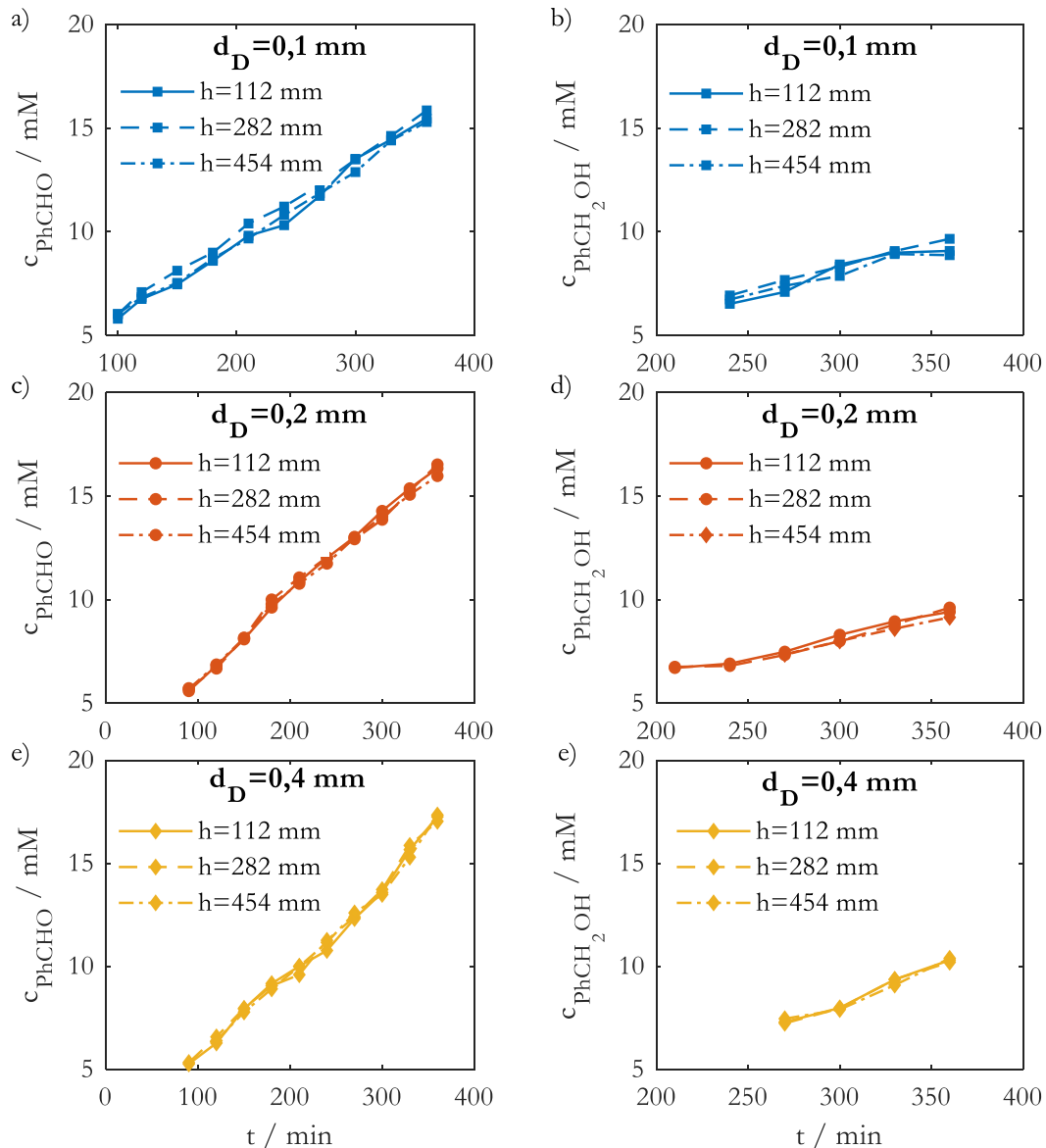


Abb. 5.15: Vergleich der Konzentrationsverläufe für Benzaldehyd (links) und Benzylalkohol (rechts) auf unterschiedlichen Reaktorhöhe für eine Blasenerzeugung mit einem Gasverteiler mit Austrittsöffnungen von 0,1 mm (oben), 0,2 mm (mittig) und 0,4 mm (unten)

Abb. 5.15 zeigt den Vergleich der Konzentrationsverläufe für Benzaldehyd (links) und Benzylalkohol (rechts) auf verschiedenen Reaktorhöhen für Gasverteiler mit einer Austrittsöffnung von 0,1 mm (oben), 0,2 mm (mittig), 0,4 mm (unten). Die einzelnen Konzentrationsverläufe liegen, sowohl für Benzaldehyd als auch für Benzylalkohol nahezu perfekt übereinander. Dies zeigt, dass sich keine Konzentrationsgradienten über der Reaktorhöhe ausbilden und der Reaktor als ideal durchmischt angesehen werden kann. Damit kann der Blasensäulenreaktor als Semi-Batch-Reaktor betrachtet werden.

5.3 Darstellung der Blasensäule als Semi-Batch-Reaktor

Da die Blasengrößenverteilung keinen Einfluss auf den Ablauf des Reaktionsnetzwerkes der Toluoloxidation hat, gleichzeitig aber der Aufstieg der Blasen zu einer idealen Durchmischung des Reaktors führt, soll der Blasensäulenreaktor im Folgenden in einer ersten Annäherung als Semi-Batch-Reaktor abgebildet werden.

Für die Modellierung des Reaktionsnetzwerkes wird die in Kapitel 3 vorgestellte Reaktionskinetik mit den Reaktionen R1 bis R6 und den in Tabelle 3.7 angegebenen Parametern verwendet. Unter Berücksichtigung der dort angegebenen Reaktionsraten ergeben sich die Massenbilanzen des Semi-Batch-Modell zu:

$$\frac{dN_{PhCH_3}}{dt} = -V_R r_1 \quad 5.9$$

$$\frac{dN_{PhCOOH}}{dt} = V_R (r_3 + r_5) \quad 5.10$$

$$\frac{dN_{PhCH_2OH}}{dt} = V_R (r_2 - r_4 + r_5) \quad 5.11$$

$$\frac{dN_{PhCHO}}{dt} = V_R (r_2 - r_3 + r_4 - r_5 + r_6) \quad 5.12$$

$$\frac{dN_{PhCH_2OOH}}{dt} = V_R (r_1 - 2r_2 - r_5 - r_6) \quad 5.13$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dt} = V_R (r_2 + r_4 + r_6) \quad 5.14$$

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = V_R \left(-r_1 + \frac{1}{2}r_2 - \frac{1}{2}r_3 - \frac{1}{2}r_4 \right) + \dot{N}_{O_2}^+ \quad 5.15$$

Da während der Versuche kein Sauerstoff im Abgas detektiert werden konnte, wird angenommen, dass sich der zugeführte Sauerstoff komplett in der Reaktionsmischung löst. Damit ergibt sich bei einer zugeführten Volumenstrom von $50 \frac{mLn}{min}$ Reaktionsgas mit einem Anteil von 8 vol% Sauerstoff ein zugeführter Molenstrom an Sauerstoff von $\dot{N}_{O_2}^+ = 0,0107 \frac{Mol_{O_2}}{h}$. Reaktortemperatur und -druck wurden gemäß den durchgeführten Experimenten mit $T_R = 190 \text{ °C}$ und $p_R = 30 \text{ bar}$ bei einem Reaktorvolumen von $V_R = 1,5 \text{ L}$ berücksichtigt.

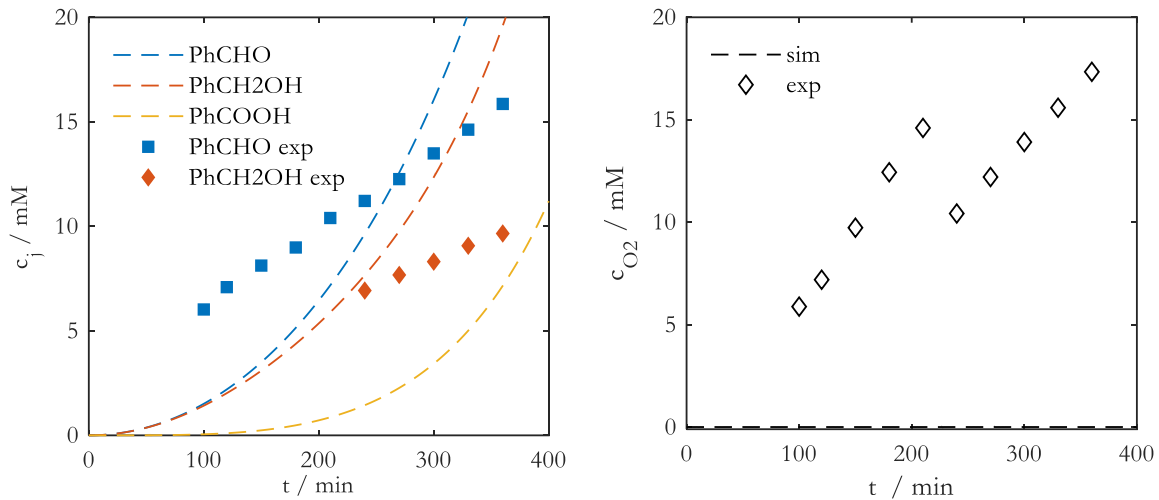


Abb. 5.16: Vergleich der experimentellen und simulativen Ergebnisse. Links: Konzentrationsverläufe der Komponenten Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzoesäure. Rechts: Atomare Sauerstoffbilanz als Funktion der Zeit

Eine Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse und der Semi-Batch Simulation sind in Abb. 5.16 gezeigt. Die Größenordnungen der berechneten Konzentrationen stimmen dabei mit den experimentell gemessenen überein (siehe Abb. 5.16 links). Die errechnete Konzentration der Benzoesäure liegt dabei im Bereich der unteren Messgrenze der verwendeten GC-Analytik und passt somit sehr gut ins Bild. Der Verlauf des Konzentrationsanstiegs wird jedoch nicht korrekt vorhergesagt. Während das Semi-Batch-Modell einen exponentiellen Anstieg berechnet, steigen die Konzentrationen im Experiment linear. Der lineare Konzentrationsanstieg im Experiment kann durch die Rückführung des kondensierten und daher gekühlten Toluols erklärt werden. Die Rückführung führt folglich zu einer kurzen, aber starken und regelmäßig auftretenden Temperaturabsenkung am Boden der Säule. Diese auftretenden Temperaturschwankungen reduzieren die Reaktionsgeschwindigkeit und verlangsamt oder verhindert einen potenziell exponentiellen Anstieg.

Beim Vergleich der atomaren Sauerstoffbilanz ist eine mit der Zeit zunehmende Abweichung festzustellen (siehe Abb. 5.16 rechts). Während der Sauerstoff in Semi-Batch-Modell komplett abreagiert kommt es zu einem linearen Anstieg der experimentellen Bilanz. Der Anstieg der experimentellen Sauerstoffbilanz kann einerseits auf die vorhandenen, aber nicht messbaren Komponenten Benzoesäure und Benzylhydroperoxid, andererseits auf eine mögliche Anreicherung der Reaktionsmischung mit Sauerstoff zurückgeführt werden. Letzteres ist jedoch als eher unwahrscheinlich anzusehen, da die kleinen Mengen an Sauerstoff gelöst in nahezu reinem Toluol schnell zu Benzylhydroperoxid abreagieren sollten.

5.4 Zusammenfassung

Ein optisch einsehbarer Hochdruckblasensäulenreaktor wurde in Betrieb genommen. Hierbei kam eine neuartige Konstruktion des Gasverteilers zur Blasenenerzeugung sowie eine Durchführung in das Reaktorinnere für die Probenentnahme zum Einsatz. Des Weiteren konnte eine neue Kamera mit telezentrischem Objektiv und eine Bildauswertung der aufgenommenen Blasenbilder implementiert werden.

Durchgeführte Versuche mit verschiedenen Blasengrößen liefen bei 190 °C und 30 bar ab. Hierfür wurde das Reaktionsgas mit Gasverteilern mit Austrittöffnungen von 0,1 mm, 0,2 mm und 0,4 mm der Blasensäule zugeführt.

Die Ergebnisse zeigen, **dass Reaktionsumsatz und -selektivität der unkatalysierten Toluoloxidation nicht von der Blasengrößenverteilung abhängen und bestätigen damit die in Kapitel 4 gezeigten numerischen Ergebnisse.** Zudem konnte gezeigt werden, dass die **Flüssigphase im Reaktor durch den Blasenaustieg ideal durchmischt wird** und folglich als Semi-Batch Reaktor betrachtet und modelliert werden kann.

5.5 Ausblick

Der experimentelle Aufbau kann als Grundlage für viele weitere Untersuchungen genutzt werden. Hierbei gibt es eine große Zahl an Freiheitsgraden, die variiert und genauer untersucht werden können. Der wichtigste Freiheitsgrad bleibt dabei die Blasenenerzeugung. Um auch bei großen Blasen einheitlicher monodisperse Blasengrößenverteilungen zu erhalten, sollte in zukünftigen Untersuchungen die Anzahl der Düsen so gewählt werden, dass sich konstante Weber-Zahlen (siehe Gl. 5.1) an der Düse ergeben. Die Anzahl der Blasen hängt folglich von der Austrittsöffnung und dem Gas-Volumenstrom ab. Je kleiner die Austrittsöffnungen, desto mehr Düsen sollten verwendet werden. Durch die Verwendung von mehreren Düsen wird der Volumenstrom pro Düse reduziert und die Dynamik der Blasenbildung verringert, wodurch die Blasenbildung gleichmäßiger stattfindet und weniger Sekundärblasen gebildet werden [79]. Allerdings steigt mit der Anzahl der Düsen auch das Risiko einer zurücklaufenden Fluidphase, und damit das Explosionsrisiko. Um dies zu verhindern, sollte die Weber-Zahl nicht kleiner zwei gewählt werden [79].

Wie Rollbusch et al. in [4] darlegt werden experimentelle Daten zur Blasenenerzeugung und Blasenströmungen in nicht wässrigen Lösungen bei industriellen Bedingungen dringend benötigt, um eine Übertragbarkeit der wissenschaftlichen Ergebnisse und Korrelationen auf die industrielle Anwendungen zu übertragen. Der hier entwickelte experimentelle Aufbau bietet aufgrund der Sicherheitstechnischen Infrastruktur und der Fertigung aus Edelstahl und Glass alle nötigen Voraussetzungen.

6. Mischungsmaskierung einer reaktiven Blasenumströmung

Die in Kapitel 5 vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die unkatalysierte Toluoloxidation nicht von der untersuchten Variation der Blasengröße abhängen. Damit bestätigen die experimentellen Daten die in Kapitel 4 aufgestellte These, dass die unkatalysierte Toluoloxidation nicht von der Blasenumströmung beeinflusst wird. Darüber hinaus zeigen die in Kapitel 4 vorgestellten numerische Simulationen, dass eine um einen Faktor $KF = 100$ beschleunigte Toluoloxidation sowohl an der Blasenoberfläche als auch in dessen Nachlauf stattfindet (siehe Abb. 4.3 mittig). Im Folgenden wird der Einfluss der Vermischung im Nachlauf der Blase auf eine um den Faktor KF beschleunigte Reaktion betrachtet.

Je nach Aufstiegsgeschwindigkeit entsteht hinter einer Blase ein stehender oder sich ablösender Wirbel (vgl. Kapitel 2.3). Der Wirbel beeinflusst die Vermischung, sodass nicht von ideal durchmischten Verhältnissen ausgegangen werden kann. Die Beeinflussung des Ablaufes einer Reaktion durch die Mischungsgüte in einem Reaktor ist in der Reaktionstechnik bekannt.

Durch die Beschleunigung der Reaktion um den Faktor $KF = 100$ läuft diese teilweise im Nachlauf der Blase ab. Im Nachlauf einer Blase kann, aufgrund der Wirbelbildung nicht von einer idealen Durchmischung ausgegangen werden, womit die Reaktion möglicherweise von der Vermischung beeinflusst wird. Ob die Vermischung einen Einfluss auf die (beschleunigte) Reaktion hat, und die Reaktion damit Mischungsmaskierung ist und wie sich dieser Einfluss auf den Ablauf der Reaktion auswirkt wird im folgenden Kapitel genauer studiert. Dabei stellen sich die Fragen:

- Ist die ablaufende Reaktion Mischungsmaskierung? Beziehungsweise, hat die Vermischung im Nachlauf der Blase einen Einfluss auf die ablaufende Reaktion?
- Wann tritt die Mischungsmaskierung auf? Beziehungsweise welche Reaktionen sind durch die Mischungsmaskierung beeinflusst?
- Wodurch wird die Mischungsmaskierung verursacht?

Um diese Fragen zu beantworten, wird zunächst eine analytische Betrachtung des Problems vorgenommen. Nach einigen allgemeinen Vorüberlegungen (siehe Kapitel 6.2) ist in Kapitel 6.3 der

Einfluss der Mischungsmaskierung durch den Vergleich der reaktiven Blasenströmung im REV mit dem Reaktionsablauf in einem idealen Reaktor aufgezeigt. Für die numerische Darstellung des REVs kommt das in Kapitel 4 vorgestellte Simulationsmodell zur Anwendung. Die Erörterung, wann die Blasenströmung eine ablaufende Reaktion beeinflusst und wie diese Beeinflussung zustande kommt, findet in Kapitel 6.4 und 6.5 statt.

6.1 Analytische Betrachtung einer reaktiven Blasenströmung

Für eine Parallel- oder Folgereaktion bei der die Edukte A und O_2 zu den Produkten B und D reagierten ist im Folgenden die Selektivität der Reaktion als Quotient der beiden Produktkonzentrationen dargestellt.

$$c = \frac{c_B}{c_D} \quad 6.1$$

Um den Einfluss der Blasenströmung auf die Selektivität deines Reaktionssystems abzuschätzen, wird im Folgenden die Transportgleichung für die Selektivität beziehungsweise für den Quotienten der Produktkonzentrationen c hergeleitet.

Ausgehend von der Transportgleichung der Komponente B

$$\frac{\partial}{\partial t} c_B + \underline{v} \nabla c_B + c_B \nabla \underline{v} + D \nabla^2 c_B = r_B \quad 6.2$$

ergibt sich durch Substitution mit $c_B = c c_D$

$$c_D \frac{\partial}{\partial t} c + c \frac{\partial}{\partial t} c_D + \underline{v} c \nabla c_D + \underline{v} c_D \nabla c + c c_D \nabla \underline{v} + D \nabla^2 c c_D = r_B \quad 6.3$$

Wird nun die Transportgleichung der Komponente D

$$\frac{\partial}{\partial t} c_D + \underline{v} \nabla c_D + c_D \nabla \underline{v} + D \nabla^2 c_D = r_D \quad 6.4$$

in Gleichung 6.3 eingesetzt. Diese vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned} c_D \frac{\partial}{\partial t} c + \underline{v} c_D \nabla c &= c D \nabla^2 c_D - D \nabla^2 c c_D + r_B - c r_D \\ \underbrace{c_D \frac{D}{Dt} c}_{\text{substanzielles Differential}} &= \underbrace{\frac{1}{2} c D \nabla^2 c_D - D \nabla^2 c c_D}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{1}{2} r_B - c r_D}_{\text{Reaktion}} \end{aligned} \quad 6.5$$

Wobei $c_D \frac{D}{Dt} c$ das substanzielle Differential beschreibt und die Transformation auf ein bewegtes Koordinatensystem darstellt. Damit beschreibt die rechte Seite der Gleichung 6.5 die Veränderung der Selektivität, die ein mitbewegter Beobachter erfährt. Heben sich der Diffusions- und Reaktionsterm gegenseitig auf ergibt sich die rechte Seite der Gleichung 6.5 zu Null. Für diesen Fall erfährt der mitbewegte Beobachter trotz Reaktion und nicht idealer Vermischung im Blasenachlauf keine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_B}{c_D}$. Im Folgenden wird dieser Fall für eine Parallel- und eine Folgereaktion diskutiert.

6.1.1 Parallelreaktion gleicher Ordnung in Sauerstoff

Für eine Parallelreaktion



mit den Bildungsraten der gleichen Ordnung aller Spezies

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_A c_{O_2} \\ r_2 &= k_2 c_A c_{O_2} \end{aligned} \quad 6.7$$

ergibt sich das Konzentrationsverhältnis c zu

$$c = \frac{c_B}{c_D} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1 c_A c_{O_2}}{k_2 c_A c_{O_2}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad 6.8$$

Unter der Annahme, dass die Diffusionskoeffizienten konstant und für die Spezies B und D gleich sind, ergibt sich Gleichung 6.5 zu

$$\begin{aligned} c_D \frac{D}{Dt} c &= r_1 - c r_2 && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B \\ &= c_A c_{O_2} (k_1 - c k_2) && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B \\ &= c_A c_{O_2} \left(k_1 - \frac{k_1}{k_2} k_2 \right) && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B \\ &= 0 && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B \end{aligned} \quad 6.9$$

Nach Gleichung 6.8 ergibt sich c zu einer Konstanten, womit

$$\nabla^2 c_B = \nabla^2 c c_D = c \nabla^2 c_D \quad 6.10$$

gilt. Folglich reduziert sich die rechte Seite in Gleichung 6.9 zu Null, womit sich für das substanzielle Differenzial des Konzentrationsverhältnisses

$$c_D \frac{D}{Dt} c = 0 \quad 6.11$$

ergibt. Dies bedeutet, dass für Parallelreaktionen bei denen beide Reaktionen gleicher Ordnung in den einzelnen Spezies sind, ein entlang einer Stromlinie mitbewegter Beobachter keine Veränderung der Selektivität beziehungsweise des Konzentrationsverhältnisses sieht, unabhängig von der Vermischung im Blasenachlauf.

6.1.2 Parallelreaktion ungleicher Ordnung in Sauerstoff

Im Folgenden wird das Beispiel einer Parallelreaktion betrachtet, bei der die Bildungsraten nicht gleicher Ordnung in allen Spezies ist. Hierbei wird die Reaktionsordnung des Sauerstoffes in der ersten Reaktion erhöht.



Die Bildungsraten ergeben sich zu

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_A c_{O_2}^2 \\ r_2 &= k_2 c_A c_{O_2}, \end{aligned} \quad 6.13$$

womit sich das Konzentrationsverhältnis c als

$$c = \frac{c_B}{c_D} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1 c_A c_{O_2}^2}{k_2 c_B c_{O_2}} = \frac{k_1}{k_2} c_{O_2} \neq \textit{konstant} \quad 6.14$$

darstellt. Damit hängt das Konzentrationsverhältnis c von der Konzentration des Sauerstoffes ab und ist keine Konstante mehr. Damit ist die in Gleichung 6.10 gemachte Umformung nicht mehr gültig, weshalb sich die rechte Seite der Gleichung 6.5 nicht mehr zu Null ergibt.

$$\begin{aligned}
c_D \frac{D}{Dt} c &= r_1 - c r_2 && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B \\
&= c_A c_{O_2} (k_1 c_{O_2} - c k_2) && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B \\
&= c_A c_{O_2} (k_1 c_{O_2} - \frac{k_1}{k_2} c_{O_2} k_2) + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B && \\
&= 0 && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B
\end{aligned} \tag{6.15}$$

Ein mitbewegter Beobachter sieht folglich bei einer Parallelreaktion mit ungleicher Reaktionsordnung in den einzelnen Spezies eine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses c entlang der Stromlinie. Die Veränderung von c hängt dabei von der Konzentration des Sauerstoffes ab.

6.1.3 Folgereaktion

Für eine Folgereaktion bei der das Produkt der ersten Reaktion B in der zweiten Reaktion weiter zu D reagiert



mit den Bildungsraten

$$\begin{aligned}
r_1 &= k_1 c_A c_{O_2} \\
r_2 &= k_2 c_B c_{O_2}
\end{aligned} \tag{6.17}$$

ergibt sich das Konzentrationsverhältnis c zu

$$c = \frac{c_B}{c_D} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1 c_A c_{O_2}}{k_2 c_A c_{O_2}} = \frac{k_1 c_A}{k_2 c_B} \neq \text{konstant}. \tag{6.18}$$

Damit ist c auch für eine Folgereaktion nicht konstant, womit auch hier die in Gleichung 6.10 gemachte Umformung nicht gültig ist und sich die rechte Seite der Gleichung 6.5 nicht zu Null ergibt.

$$\begin{aligned}
c_D \frac{D}{Dt} c &= r_1 - c r_2 && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B \\
&= c_{O_2} (k_1 c_A - c k_2 c_B) && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B \\
&= c_A c_{O_2} (k_1 - \frac{k_1}{k_2 c_B} k_2 c_B) + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B && \\
&= 0 && + c \nabla^2 c_D - \nabla^2 c_B
\end{aligned} \tag{6.19}$$

Ein mitbewegter Beobachter sieht folglich bei einer Folgereaktion eine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses c entlang der Stromlinie. Die Veränderung von c hängt dabei von der Konzentration des Eduktes A sowie des Zwischenproduktes B ab.

Zusammenfassend ergibt die analytische Untersuchung der Beeinflussung der Selektivität, dass diese unabhängig vom konvektiven und diffusiven Transport ist, sofern das hierfür definierte Konzentrationsverhältnis c nicht von den zu differenzierenden Variablen abhängt. Dies ist für einfache Parallelreaktionen gleicher Reaktionsordnung der Fall. Unterscheiden sich die Reaktionsordnungen der parallelen Reaktionen oder handelt es sich um eine Folgereaktion, ist diese Voraussetzung nicht mehr gegeben. In diesen Fällen wird das Konzentrationsverhältnis c der beiden Produkte B und D , und damit die Selektivität der Reaktion von den konvektiven und diffusiven Transportmechanismen und damit der Blasenumströmung beeinflusst.

Um diese Beeinflussung näher zu untersuchen ist es notwendig, die Transportgleichungen der einzelnen Komponenten, aber auch die Fluidodynamik der entsprechenden Blasenumströmung örtlich verteilt aufzulösen. Für diese Untersuchung kommt das in Kapitel 4 vorgestellte Simulationsmodell eines repräsentativen Elementarvolumens (REV) zur Anwendung. Nach einigen Vorüberlegungen in Kapitel 6.2 werden in Kapitel 6.3 und 6.4 die Ergebnisse der Simulationen diskutiert.

6.2 Vorüberlegungen

Aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeiten der Fluidodynamik, des Stoffübergangs und -transports und der Reaktion werden, bei der Variation eines Parameters stets alle physikalischen Vorgänge beeinflusst. Eine Änderung der Anströmgeschwindigkeit mit dem Zweck die Fluidodynamik zu variieren, führt beispielsweise zu einer dünneren Grenzschicht an der Blasenoberfläche und einem schnelleren Abtransport des übergegangenen Sauerstoffs. Dieser veränderte Konzentrationsgradient wiederum führt zu einer erhöhten Stoffübergangsrate.

Die Veränderung der Verweilzeit eines Fluidelementes aufgrund die geänderte Anströmgeschwindigkeit hat demgegenüber zur Folge, dass die absolute Menge des in die Flüssigphase übergegangenen Sauerstoffs mit sinkender Reynolds-Zahl steigt. Somit ist die absolute Menge an Produkten für kleine Reynolds-Zahlen immer am größten, da hier am meisten Sauerstoff zur Verfügung steht. Auf die Zeit bezogen schließen langsam aufsteigende Blasen jedoch schlechter ab, da die Raten des Stoffübergangs wie zuvor erläutert geringer sind.

Egal welcher Parameter variiert wird, es werden immer alle physikalischen Vorgänge verändert. Dies zeigt, wie ausgeprägt und eng die Verzahnung dieser Vorgänge tatsächlich ist.

Um diese Abhängigkeiten darzustellen, wird im Folgenden auf dimensionslose Kennzahlen zurückgegriffen. Abb. 6.1 stellt die Abhängigkeiten der physikalischen Vorgänge dar und nennt dabei die verwendeten Kennzahlen, die für die Beschreibung der einzelnen Prozesse Verwendung finden.

Die Reynolds-Zahl wird hierbei für die Charakterisierung der Fluidodynamik verwendet. Sie gibt damit auch einen Rahmen für die möglichen zu variierenden Parameter vor. Für die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurde die Anströmgeschwindigkeit variiert.

Der Umsatz wird häufig für die Charakterisierung einer Reaktion beziehungsweise die Beschreibung dessen Effektivität verwendet. Die die Beschreibung der Reaktion mit dem Zeil dies unabhängig von Stoffübergang und Fluidodynamik zu charakterisieren ist er Umsatz keine geeignete Größe, da dieser maßgeblich von der eingetragenen Menge an Edukt abhängt, welche wiederum vom Stoffübergang und der Fluidodynamik beeinflusst wird.

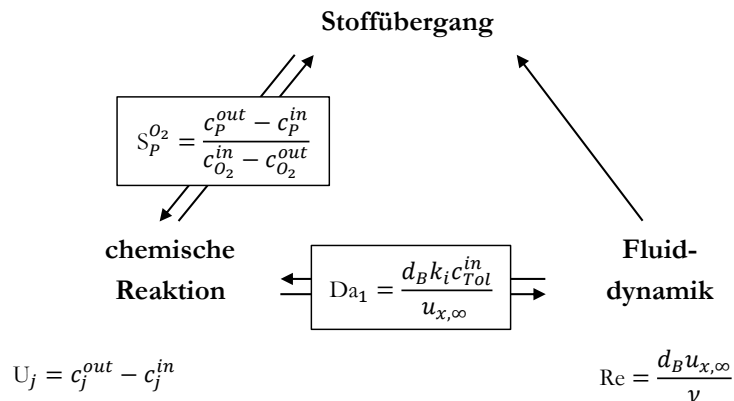


Abb. 6.1: Schematisch Darstellung der Abhängigkeiten der ablaufenden physikalischen Prozesse und deren Beschreibung durch dimensionslose Kennzahlen.

Stattdessen wird hier die Selektivität bezogen auf den umgesetzten Sauerstoff verwendet. Der Sauerstoff reagiert in allen simulierten Fällen komplett ab. Somit ist die verbrauchte Sauerstoffmenge auch ein Maß für die in die Flüssigphase übergegangenen Menge des Sauerstoffs. Die Selektivität kann damit als ein mit dem Stoffübergang normierter Umsatz betrachtet werden. Durch diese Normierung wird der Stoffübergang aus der Betrachtung eliminiert. Des Weiteren ist die Selektivität ein direktes Maß für die Effizienz eines Reaktors. Ist es möglich, die Selektivität einer Reaktion durch eine veränderte Betriebsweise des Reaktors zu erhöhen, so kann ein Reaktor effizienter betrieben werden, beispielsweise durch die Erzeugung großer oder kleiner Blasen.

Eine weitere wichtige dimensionslose Kennzahl für die Charakterisierung einer reaktiven Blasenströmung ist die Damköhler-Zahl erster Ordnung (Da_1). Sie beschreibt das Verhältnis der Zeitskalen der Fluidodynamik (gegeben durch die Anströmgeschwindigkeit) und der Reaktion (gegeben durch die Reaktionsgeschwindigkeit). Damit kann die Damköhler-Zahl erster Ordnung auch als

dimensionslose Verweilzeit eines Volumenelementes bis zu seiner kompletten Abreaktion interpretiert werden und ist damit eine Angabe für den Ort der Reaktion. Für kleine Da_1 -Zahlen findet die Reaktion im Bulk der umgebenden Flüssigphase statt. Mit steigender Da_1 -Zahl nähert sich der Reaktionsort der Blasenoberfläche an.

Mit dem in Abb. 6.1 aufgeführten Set an Kennzahlen wird im Folgenden der Einfluss der Mischungsmaskierung einer reaktiven Blasenumströmung auf die ablaufende Reaktion herausgearbeitet.

6.3 Ist die ablaufende Reaktion Mischungsmaskiert?

Um den Einfluss der nicht idealen Vermischung im Blasenachlauf herauszustellen wird der Reaktionsablauf in der Blasenströmung des REV mit dem eines idealen Rohrreaktors verglichen. Als charakteristische Größe für den Reaktionsablauf wird dabei die Selektivität bezüglich des Sauerstoffs, wie in Kapitel 6.2 erläutert, betrachtet.

Abb. 6.2 zeigt dieses Vorgehen schematisch. Die zugeführte Menge an Sauerstoff (J_{O_2} in Abb. 6.2) ist in beiden Fällen gleich und ändert sich mit der Strömungsgeschwindigkeit. Die Zulaufkonzentrationen ($c_{j,in}$ in Abb. 6.2) sind identisch. Das Volumen des idealen Reaktors entspricht dem Volumen der Flüssigphase vom Kopf der Blase bis zum Auslass der Domain des REVs (V^{REV} in Abb. 6.2). Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im idealen Rohrreaktor entspricht dabei der mittleren Verweilzeit des Sauerstoffes im REV. Der Unterschied der beiden Ansätze besteht in der Art der Zugabe des Sauerstoffs. Im REV wird dieser über den Stoffübergang an der Oberfläche der starren

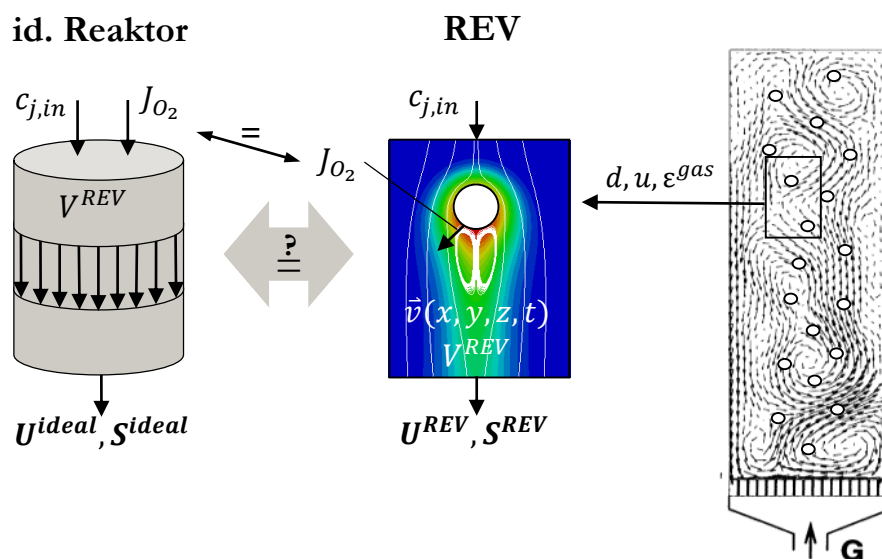


Abb. 6.2: Schematisch Darstellung des Vergleichs zwischen repräsentativem Elementarvolumen und idealem Rohrreaktor.

Blase in das System eingebracht. Demgegenüber geschieht dies im idealen Reaktor ideal durchmischt am Reaktoreingang. Die Unterschiede im produzierten Produktspektrum, die sich in den Selektivitäten der Komponenten zeigen, sind folglich auf die Unterschiede in der idealen und nicht-idealen Mischung zurückzuführen.

Abb. 6.3 zeigt die Selektivitäten der Komponenten Benzylhydroperoxid, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoessäure in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl für verschieden schnelle Reaktionen. Die ablaufende Reaktion entspricht dem in Kapitel 3 bestimmten Modell der Toluoloxidation mit einer gleichmäßigen Beschleunigung aller Reaktionen um den Kinetikfaktor (kurz: KF). Für den in der mittleren Spalte aufgetragenen Kinetikfaktor $KF = 100$ weist die Selektivität eine deutliche Abhängigkeit bezüglich der Reynolds-Zahl auf. Global gesehen zeigen die Diagramme mit zunehmender Beschleunigung eine Abnahme der Selektivität des Benzylhydroperoxids und eine entsprechende Zunahme der Selektivitäten der Zwischen- und Endprodukte. Im Folgenden werden diese Trends anhand der Kinetikfaktoren diskutiert.

KINETIKFAKTOR = 1: Die berechneten Selektivitäten sind über fast den kompletten Bereich der betrachteten Reynolds-Zahlen konstant und identische mit den Berechnungen des idealen Rohrreaktors. Eine Ausnahme davon ist die Blasenumströmung bei $Re = 1$. Dabei ist die Fluidynamik so langsam, dass sie in den Bereich der Reaktionsraten kommt und folglich die nicht ideale Durchmischung im Blasenachlauf die ablaufende Reaktion beeinflusst. Mit Ausnahme der Potentialströmung bei $Re = 1$ ist die Zeitskala der Fluidynamik jedoch deutlich schneller als die der Reaktion, sodass das Edukt bis in die Bulkphase getragen wird, sich dort ideal vermischt und erst dann reagiert. Die Blasenumströmung hat folglich keinen Einfluss auf die Selektivität des Reaktionsnetzwerkes und wird durch das Modell des idealen Rohrreaktors gut beschrieben. Die Ergebnisse in Kapitel 4 und 5 bestärken dies.

KINETIKFAKTOR = 100: Eine zunehmende Beschleunigung der Reaktion führt dazu, dass die Reaktion zunehmend im Nahbereich der Blase abläuft. Bei einem Beschleunigungsfaktor 100 findet die erste Reaktion an der Blasenoberfläche und in ihrem Nachlauf statt, wie in Abb. 4.3 gezeigt. Infolgedessen zeigt die Selektivität eine deutliche Abhängigkeit zur Blasenumströmung.

Im idealen Reaktor führt die Beschleunigung der Strömung zu einer Abnahme der Verweilzeit. Das Reaktionsnetzwerk läuft zunehmend unvollständig ab, wodurch die Selektivität zum Benzylhydroperoxid verschoben wird. Für längere Verweilzeiten bei $Re < 10$ kann das Reaktionsnetzwerk weiter ablaufen, sodass die Folgeprodukte Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzoessäure entstehen.

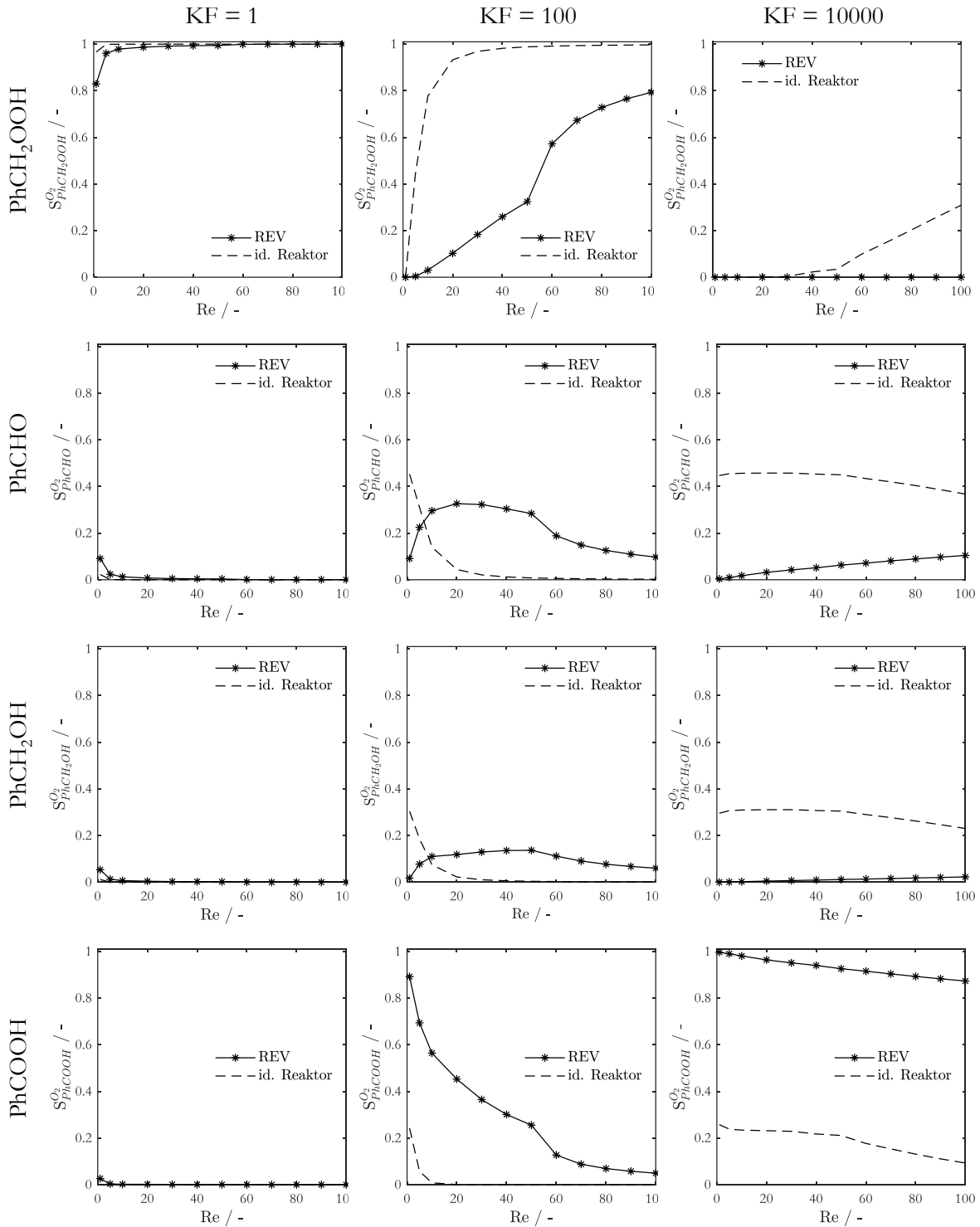


Abb. 6.3: Vergleich der Reaktion der Blasenumströmung im REV und im idealen Rohrreaktor anhand der Auftragung der Selektivität der Komponenten Benzylhydroperoxid, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure bezüglich des abreagierten Sauerstoffs als Funktion der Reynolds-Zahl für die Toluoloxidation mit einer beschleunigten Kinetik um den Faktor $KF = 1$ (links), 100 (mittig) und 10000 (rechts).

In der Blasenströmung des REV ist grundsätzlich der gleiche Einfluss der Verweilzeit zu sehen. Allerdings führt die Ausbildung eines stehenden Wirbels zu einer Verzögerung dieses Einflusses. Der Wirbel bildet eine Transportbarriere zwischen seinem Inneren und Äußeren [35], [37], sodass sich die Verweilzeitverteilung der einzelnen Spezies deutlich verbreitert beziehungsweise sich ein ausgeprägtes Tailing ausbildet. Durch diese Verzögerung kommt es zu einer deutlich langsameren Veränderung der Selektivitäten im Vergleich zum idealen Rohrreaktor.

Abb. 6.4 zeigt die Geschwindigkeitsfelder für die drei Regime einer Blasenströmung beispielhaft an den Reynolds-Zahlen $Re = 1$, 30 und 100 . Für das mittig in Abb. 6.4 dargestellte Geschwindigkeitsfeld bei $Re = 30$ ist die Transportbarriere durch den stehenden Wirbel hinter der Blase deutlich zu erkennen.

Der Knick in den Selektivitäten bei $Re = 50$ ist auf den Wechsel des Umströmungsregimes zurückzuführen. Für Zylinderumströmungen bei Reynolds-Zahlen größer 54 [35], [37] kommt es zu einer dynamischen Ablösung des Blasenachlaufes unter Ausbildung der Kármánschen Wirbelstraße. Die Wirbelablösung (Abb. 6.4 rechts) führt zu der Auflösung der Transportbarriere und damit zu einer verbesserten Vermischung, wodurch sich der Reaktionsablauf an den eines ideal durchmischten Reaktors mehr und mehr angleicht.

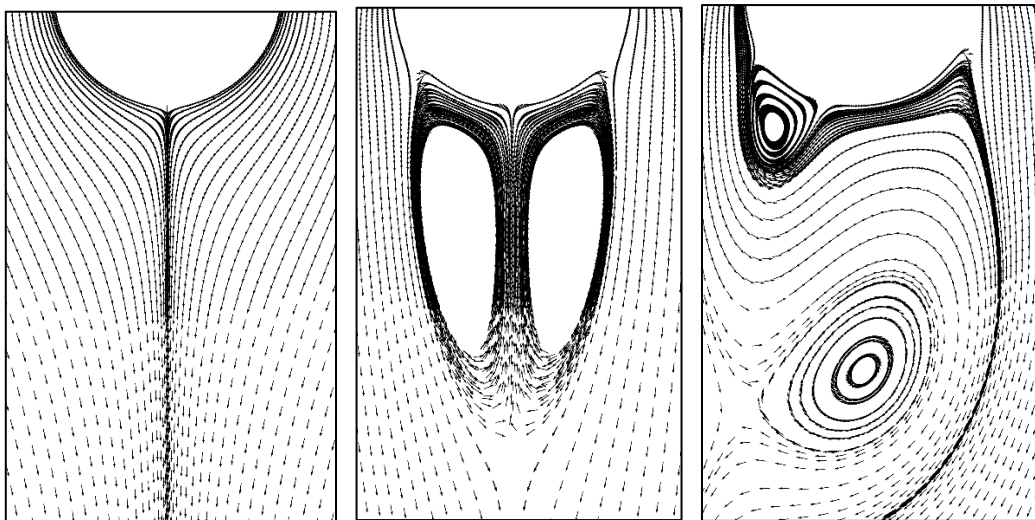


Abb. 6.4: Geschwindigkeitsfeld um eine Blase bei $Re = 1$, $Re = 30$, $Re = 100$.

KINETIKFAKTOR = 10000: Bei einer Beschleunigung der Reaktion um einen Faktor $KF = 10000$ findet die Reaktion ausschließlich an der Blasenoberfläche statt. Folglich hängt die Selektivität nicht von der Reynolds-Zahl und damit auch nicht von der Blasenströmung ab. Abb. 6.5 und Abb. 6.6 bestätigen das sehr schnelle, nahezu instantane Ablaufen der Reaktionen in einer sehr kleinen Reaktionszone an der Blasenoberfläche.

Abb. 6.5 zeigt die Konzentrationsfelder der Komponenten Toluol, Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Sauerstoff im Nahbereich der Blase für die um den Faktor $KF = 10000$ beschleunigte Toluoloxidation. Die Farbskala der Konzentrationen ist ohne Zahlenwerte angegeben, da die Abbildung lediglich einen qualitativen Eindruck der Konzentrationsfelder geben soll. Die Farbskala ist innerhalb der einzelnen Komponenten, für die verschiedenen Reynolds-Zahlen jeweils gleich, ist jedoch zwischen den Komponenten nicht vergleichbar. In Abb. 6.6 sind analog zu Abb. 6.5 die Reaktionsraten der Reaktionen R1 bis R6 aufgetragen. Die Farbskala ist hier logarithmisch und für alle Diagramme identisch.

Der aus der Blase herausdiffundierende Sauerstoff reagiert sofort ab, wodurch es an der Blasenoberfläche zu einer Verarmung an Toluol kommt. Die Reaktion ist folglich durch den Stofftransport limitiert. Dies begünstigt die Produktion der Zwischen- und Endprodukte. Demnach reagiert alles Benzylhydroperoxid ebenfalls instantan ab, wie in der Abb. 6.5 gezeigt, sodass dessen Selektivität konstant auf einem Niveau nahe null bleibt. Das Reaktionsnetzwerk kann häufig zum Endprodukt der Benzoesäure durchlaufen werden, sodass dessen Selektivität stets größer 88 % ist. Die

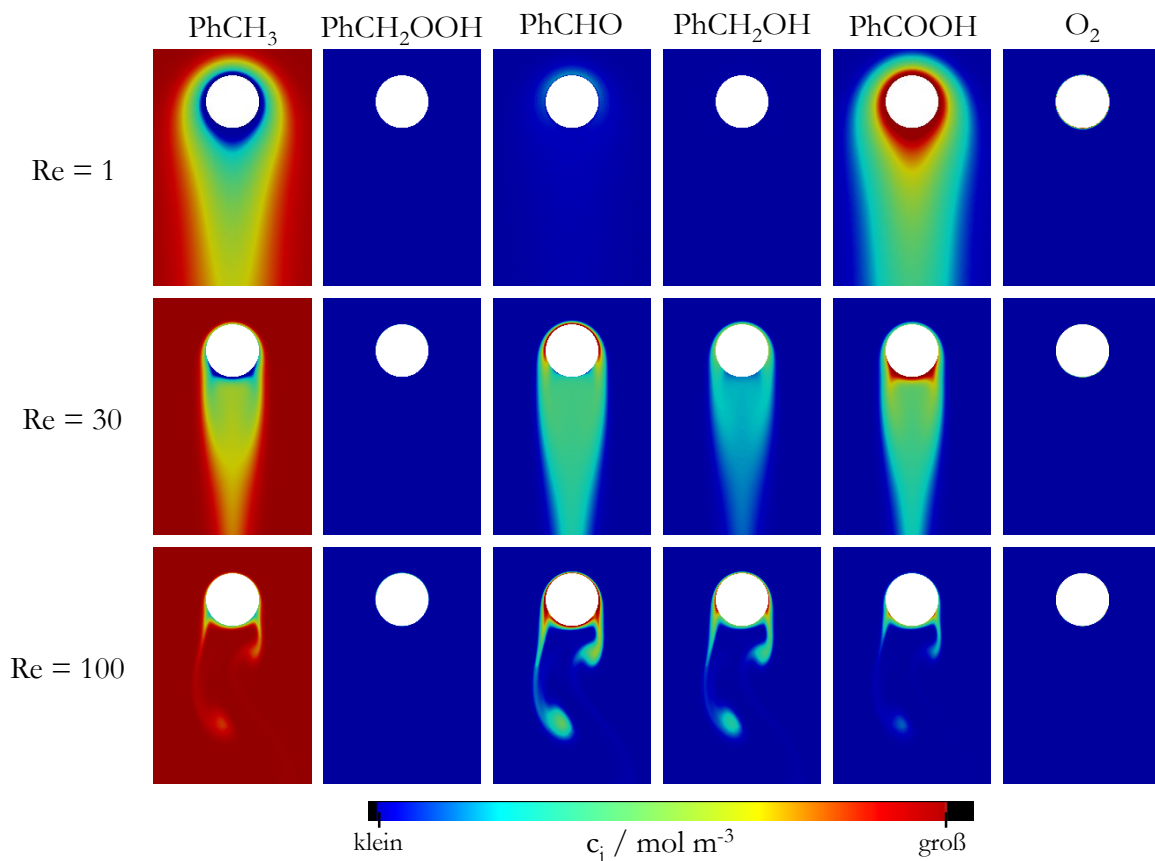


Abb. 6.5: Konzentrationsfelder der Komponenten Toluol, Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Sauerstoff für die um den Faktor $KF = 10000$ beschleunigte Toluoloxidation bei Blasenströmungen mit $Re = 1, 30, 100$. Die Farbskala ist innerhalb einer Spalte gleich.

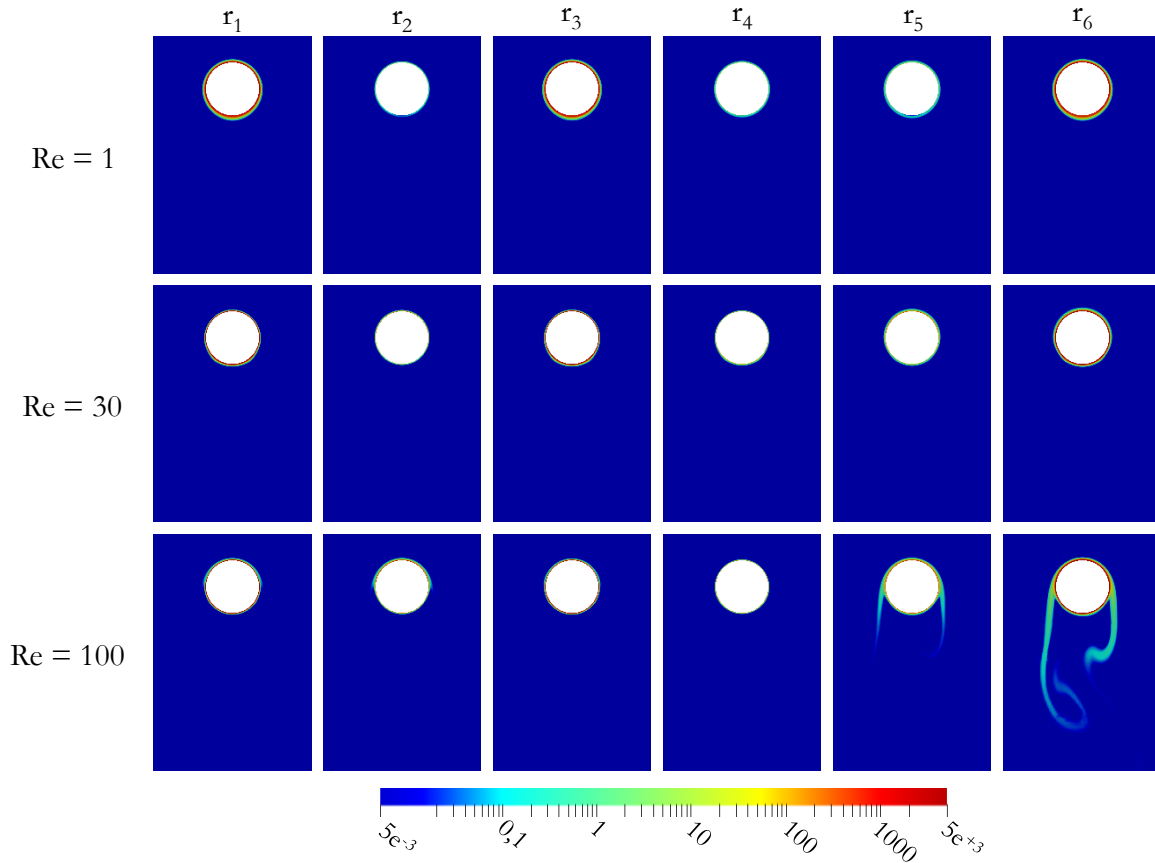


Abb. 6.6: Örtlich aufgelöste Reaktionsraten der Toluoloxidation einer Blasenströmung bei $Re = 1$, $Re = 30$, $Re = 100$ und $KF = 10000$.

leichte lineare Abnahme mit zunehmender Reynolds-Zahl ist wiederum mit der abnehmenden Verweilzeit zu erklären. Bei kleinen Reynolds-Zahlen verweilt ein Fluidelement länger an der Blasenoberfläche, sodass diesem über eine längere Zeit Sauerstoff zugeführt wird. Durch die kontinuierliche Zuführung an Sauerstoff und der gleichzeitigen Verarmung an Toluol laufen die Folgereaktionen vermehrt ab. Dies führt zu einem Anstieg der Selektivität des Endproduktes Benzoesäure mit sinkender Reynolds-Zahl.

Im ideal durchmischten Rohrreaktor findet eine solche Stofftransportlimitierung aufgrund der idealen Durchmischung nicht statt. Daher laufen die Folgereaktionen nicht verstärkt ab, sodass mit abnehmender Verweilzeit bei steigender Reynolds-Zahl zunehmend mehr Benzylhydroperoxid nicht abreagiert und dessen Selektivität ansteigt.

Die um einen Faktor $KF = 10000$ beschleunigte Reaktion wird nicht durch das Modell eines idealen Rohrreaktors abgebildet. Da die Reaktion ausschließlich in einem kleinen Volumen an der Blasenoberfläche abläuft ist das Oberflächenenerneuerungsmodell (vgl. Kapitel 2.5.2) hier eine sehr gute Näherung.

Zusammenfassend zeigen die in Abb. 6.3 dargestellten Ergebnisse, dass eine Reaktion, die auf einer „richtigen“ Zeitskala abläuft, in diesem Beispiel die um einen Faktor $KF = 100$ beschleunigte Reaktion stark von der Umströmung der Blase abhängt. Im folgenden Kapitel wird diese „richtige“ Zeitskala genauer definiert und der Einfluss der Mischungsverhältnisse in der Blasenumströmung auf die Reaktion dargestellt.

6.4 Wann tritt eine Mischungsmaskierung auf?

Die bisherige Betrachtung zeigte anhand des Vergleichs des Reaktionsablaufes in einem idealen Reaktor und einer Blasenströmung im REV eine Abhängigkeit der Selektivität von der Fluidodynamik für eine Reaktion auf der „richtigen“ Zeitskala. Um diese „richtige“ Zeitskala der Reaktion genauer zu definieren und eine allgemein gültige Aussage treffen zu können, wird diese mit der Zeitskala der Fluidodynamik einer Blasenumströmung verglichen. Hierfür kommt in der folgenden Darstellung die Damköhler-Zahl erster Ordnung (Da_1) zur Anwendung. Sie beschreibt das Verhältnis der beiden genannten Zeitskalen. Für eine bessere Lesbarkeit wird die Damköhler-Zahl erster Ordnung im Folgenden Damköhler-Zahl genannt.

Abb. 6.7 zeigt die Auftragung der Selektivität bezüglich des verbrauchten Sauerstoffs aus den Simulationen des REVs für die Komponenten Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzoesäure in Abhängigkeit der Damköhler-Zahl bei konstanten Reynolds-Zahlen von $Re = 1, 30$ und 100 . Die aufgetragenen Reynolds-Zahlen beschreiben die Bereiche der Blasenumströmung einer Potentialströmung, eines stehenden Blasenwirbels und eines dynamisch ablösenden Wirbels. Die Diagramme aller Komponenten weisen zwei Merkmale auf. Zum einen unterscheiden sich die Verläufe der Reynolds-Zahlen in einem Bereich von $0,1 < Da_1 < 1000$. Zum anderen können alle Verläufe der Selektivität in einen kinetiklimitierten, einen Mischungsmaskierten und einen stofftransportlimitierten Bereich eingeteilt werden.

KINETIKLIMITIERTER BEREICH ($Da_1 < 0,1$): Im kinetiklimitierten Bereich ist die ablaufende Reaktion deutlich langsamer als die Fluidynamik. Das Verhältnis der Zeitskalen ist deutlich kleiner eins. Dies hat zur Folge, dass die Reaktion nicht in der Nähe der Blase, sondern im Bulk der Flüssigphase abläuft. Die Selektivitäten der Komponenten hängen folglich nicht von der Blasenumströmung ab. Dementsprechend liegen die Verläufe der Selektivität der drei charakteristischen Reynolds-Zahlen übereinander. Diesem Bereich sind die in Abb. 6.3 dargestellten Diagramme mit einem Kinetikfaktor $KF = 1$ zuzuordnen. Für eine Erhöhung der Ausbeute in einem Reaktor kann für Reaktionen in diesem Bereich lediglich der Stoffübergang des Sauerstoffes in die flüssige Phase

intensiviert werden. Die langsam ablaufende Reaktion kann mit dem Modell des idealen Rohrreaktors sehr gut beschrieben werden. Da die Reaktion deutlich langsamer als die Fluidodynamik abläuft, ist die Annahme der idealen Vermischung für diesen Bereich gültig.

STOFFTRANSPORTLIMITIERTER BEREICH ($Da_1 > 1000$): Im stofftransportlimitierten Bereich ist die Zeitskala der ablaufenden Reaktion deutlich schneller gegenüber der Fluidodynamik. Demnach findet die Reaktion ausschließlich an der Blasenoberfläche statt. Hierbei kommt es zu der bereits zuvor beschriebenen Stofftransportlimitierung, weshalb die Folgereaktionen zum Endprodukt Benzoesäure begünstigt werden. Dies resultierte in einer kompletten Durchreaktion des Netzwerkes bis hin zu Benzoesäure. Für eine Verbesserung der Reaktionsausbeute kann auch in diesem Bereich lediglich der Stoffübergang des Sauerstoffes intensiviert werden. Diesem Bereich sind die in Abb. 6.3 dargestellten Diagramme mit einem Kinetikfaktor $KF = 10000$ zuzuordnen. Die diesem Bereich zugeordneten Reaktionen laufen in einem sehr kleinen Volumen an der Blasenoberfläche ab und können folglich in guter Näherung mit dem Oberflächenenerneuerungsmodell abgebildet werden. Reaktionen in der Bulkphase haben keinen Einfluss.

MISCHUNGSMASKIERTER ÜBERGANGSBEREICH ($0,1 < Da_1 < 1000$): Der Mischungsmaskierte Bereich stellt einen Übergangsbereich zwischen dem kinetiklimitierten und stofftransportlimitierten Bereichen dar. Die Zeitskalen der Reaktion und der Fluidodynamik liegen in ähnlichen Größenordnungen, sodass die Reaktion sowohl an der Blasenoberfläche als auch in dessen Nachlauf stattfindet. Während die Zustände in den kinetik- und stofftransportlimitierten Bereichen unabhängig von den gezeigten Reynolds-Zahlen sind, ist der Übergang zwischen diesen Bereichen für jede Reynolds-Zahl ein anderer. Liegt die ablaufende Reaktion im Mischungsmaskierten Bereich, führt eine Variation der Blasenumströmung zu deutlichen Änderungen der Selektivität.

Beim Vergleich der gezeigten Reynolds-Zahlen ist auffällig, dass für alle Komponenten die Selektivitäten für die Reynolds-Zahlen $Re = 1$ und 100 sehr nahe beieinander liegen, während sich der Kurvenverlauf für $Re = 30$ deutlich unterscheidet. Dies bestätigt die bereits zuvor angeführte Begründung, dass der sich ablösende Wirbel bei $Re = 100$ die Mischgüte im Nachlauf der Blase verbessert, während der stehende Wirbel bei $Re = 30$ eine Transportbarriere darstellt. Für $Re = 1$ ist die Reaktion wie auch die Fluidodynamik deutlich langsamer gegenüber dem Stofftransport. Demnach sorgt der hier relativ gesehen schnelle Stofftransport für eine gute Durchmischung, die der Vermischung des sich ablösenden Wirbels bei $Re = 100$ ähnlich ist.

Für die Zwischenprodukte Benzaldehyd und Benzylalkohol ergibt sich ein Maximum in der Selektivität zwischen Damköhler-Zahlen von $Da_1 = 10$ bis 100 . Hierbei verschiebt sich das Maximum für Strömungen mit einem stehenden Wirbel zu niedrigen Damköhler-Zahlen. Mit zunehmender

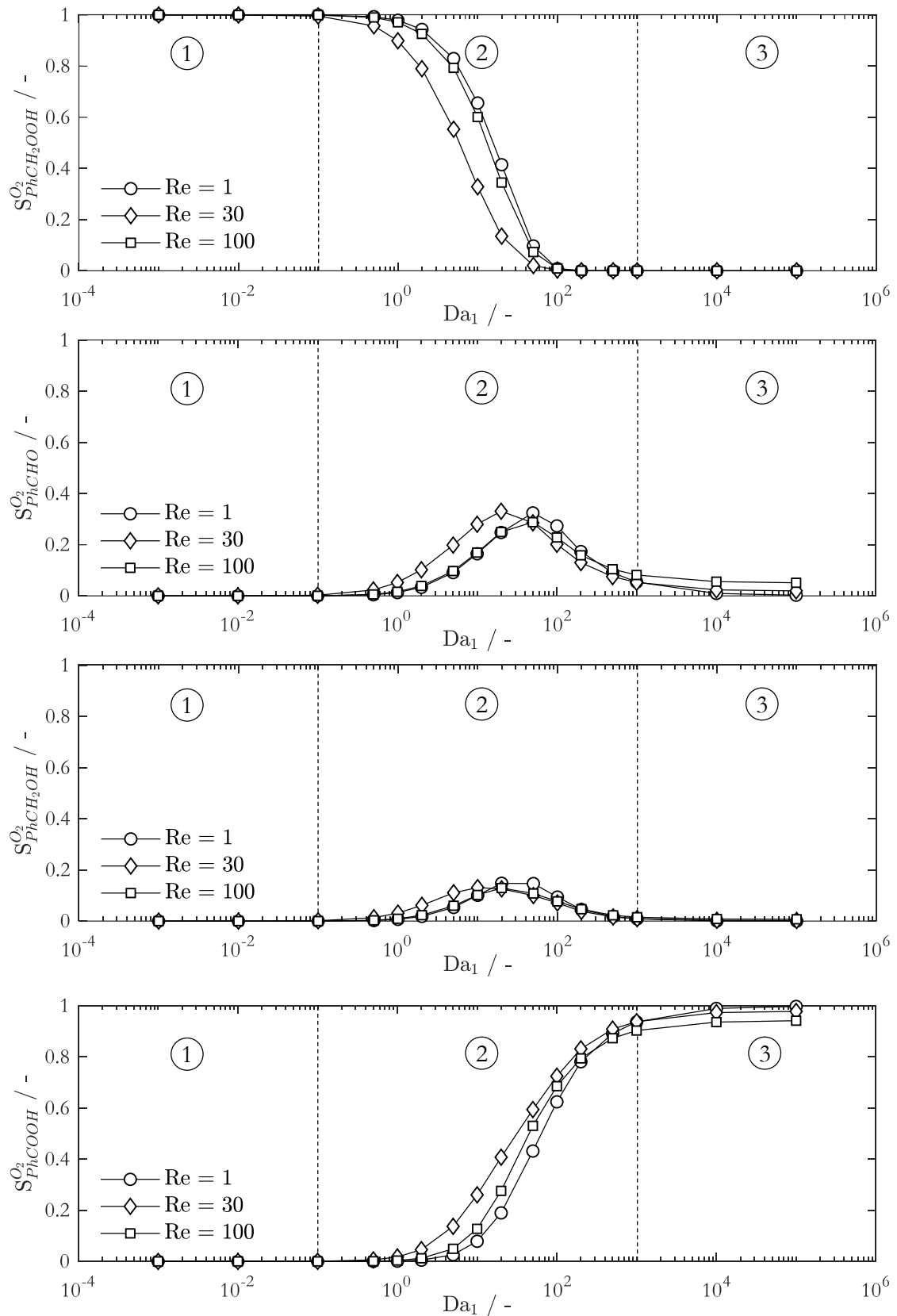


Abb. 6.7: Auftragung der Selektivität von Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure (von oben nach unten) bezüglich des abreagierten Sauerstoffs als Funktion der Damköhler-Zahl erster Ordnung. ①: kinetiklimitierter Bereich, ②: Mischungsmaskierter Bereich, ③: stofftransportlimitierter Bereich.

Reaktionsgeschwindigkeit, bei gleichbleibender Verweilzeit laufen die Folgereaktionen zu den Zwischen- und Endprodukten verstärkt ab. Bei sehr schnellen Reaktionen bei Damköhler-Zahlen $Da_1 > 100$ werden zunehmend Folgereaktionen begünstigt, sodass sich die Selektivitäten mehr und mehr zum Endprodukt der Benzoesäure verschieben.

Diesem Bereich sind die in Abb. 6.3 dargestellten Diagramme mit einem Kinetikfaktor $KF = 100$ zu zuordnen. Die diesem Bereich ablaufende Reaktionen werden weder durch das Oberflächenerneuerungsmodell noch durch das Modell des idealen Rohrreaktors abgebildet, da die Reaktion weder der Blasenoberfläche noch der Bulkphase zugeordnet werden kann. Ein Modell, das diesen Übergangsbereich abbildet, wird in Kapitel 7 vorgestellt.

Zusammenfassend kann der für die Studie interessanten Bereich der Mischungsmaskierten Reaktion auf Damköhler-Zahlen von $0,1 < Da_1 < 1000$ begrenzt werden. Außerhalb dieses Bereiches ist die Reaktion nicht durch eine Änderung der Blasenumströmung beeinflussbar.

6.5 Wodurch wird Mischungsmaskierung verursacht?

Wie im vorherigen Unterkapitel gezeigt beschreiben Damköhler-Zahlen in einem Bereich von $0,1 < Da_1 < 1000$ Reaktionen im Nahbereich der Blase, sodass die Umströmung das entstehende Produktspektrum beeinflusst.

Um ein besseres Verständnis für diese Beeinflussung der Reaktion durch die nicht ideale Durchmischung im Nachlauf der Blase zu erhalten, wird im Folgenden die Selektivität der Komponenten bezüglich des Sauerstoffs bei konstanten Damköhler-Zahlen betrachtet. Dies entspricht einem senkrechten Schnitt durch die Abbildungen in Abb. 6.7. Wie zuvor erläutert beschreibt die Damköhler-Zahl einen dimensionslosen „Ort“ der Reaktion entlang des Blasenlaufes. Daher ist eine Betrachtung des Produktspektrums bei konstanter Damköhler-Zahl aber unterschiedlichen Reynolds-Zahlen ein probates Mittel, um den Einfluss der Blasenumströmung auf die ablaufende Reaktion aufzuzeigen.

In Abb. 6.8 sind die Selektivitäten der Reaktionsprodukte bezüglich des Sauerstoffs über der Reynolds-Zahl für konstante Damköhler-Zahlen von $Da_1 = 0,001, 10, 1000$ aufgetragen. Jede dieser Damköhler-Zahlen ist dabei charakteristisch für einen der zuvor vorgestellten Reaktionsbereiche.

$Da_1 = 0,01$ beschreibt eine sehr langsame Reaktion verglichen mit der Fluidynamik. Die Reaktion findet demnach im Bulk der Flüssigphase statt und ist dem kinetiklimitierten Bereich in Abb. 6.7 zuzuordnen. Die Unabhängigkeit der Selektivitäten aller Komponenten von der Reynolds-Zahl bestätigt, dass die Blasenumströmung den Reaktionsablauf nicht beeinflusst. Abb. 6.9 sind die

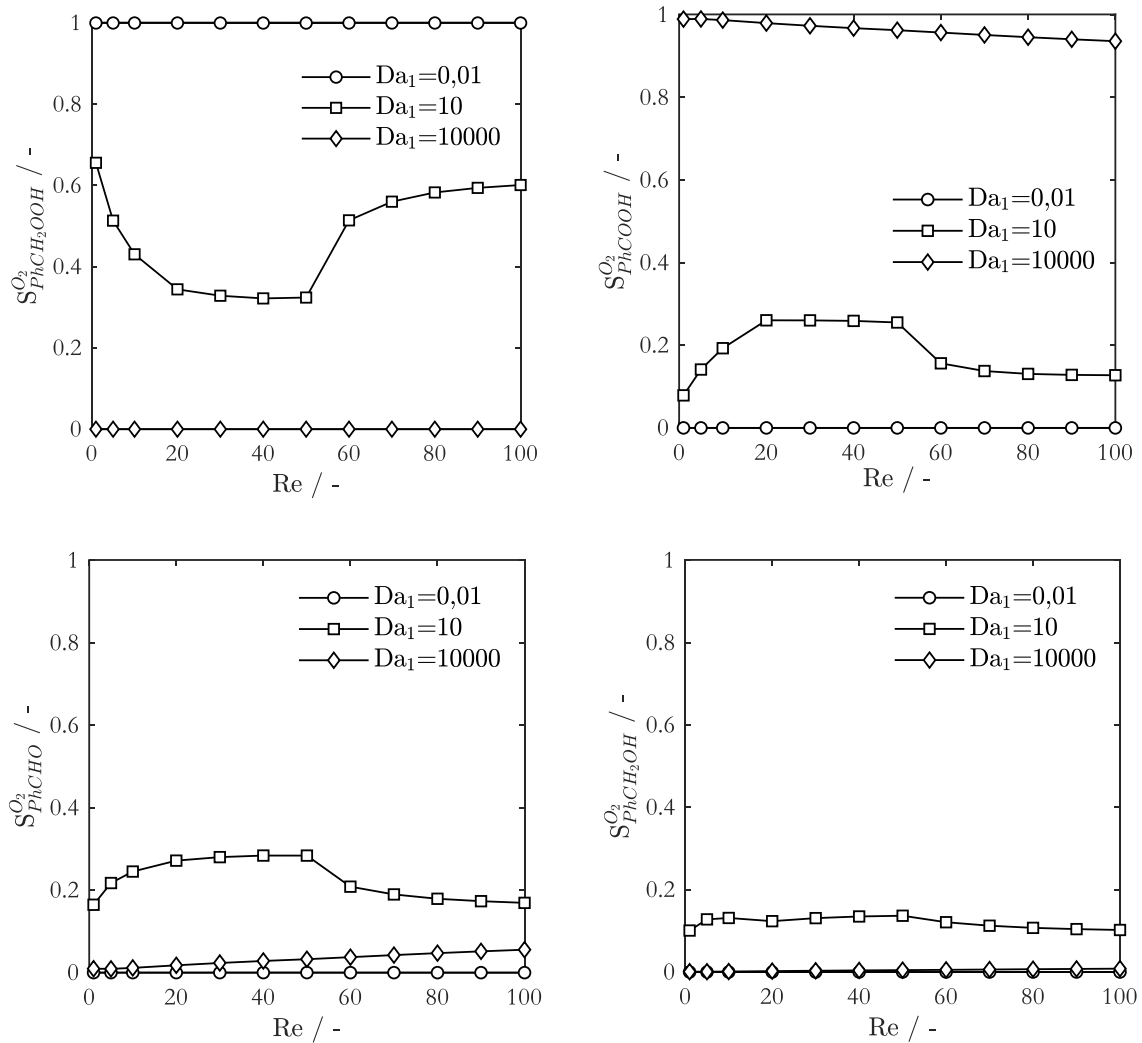


Abb. 6.8: Auftragung der Selektivität von a) Benzylhydroperoxid, b) Benzylalkohol, c) Benzaldehyd, d) Benzoesäure bezüglich Sauerstoff als Funktion der Reynolds-Zahl bei konstanten Damköhler-Zahl erster Ordnung.

Konzentrationsfelder im Nahbereich der Blase bei $Da_1 = 0,01$ dargestellt. Auch hier ist keine Abreaktion zu sehen, welche folglich zu einem späteren Zeitpunkt im Bulk stattfindet.

$Da_1 = 10000$ beschreibt eine sehr schnelle Reaktion verglichen mit der Fluidodynamik und ist dem stofftransportlimitierten Bereich zuzuordnen. Die Reaktion findet ausschließlich auf der Blasenoberfläche statt und ist durch den Stofftransport der Komponenten limitiert. Dies wird durch die Konzentrationsfelder im Nahbereich der Blase (siehe Abb. 6.10) bestätigt. Die Verarmung der Blasenoberfläche an Toluol (siehe erste Spalte in Abb. 6.10) führt dabei zu einer Förderung der Folgereaktionen. Daraus folgt eine sehr hohe Selektivität der Benzoesäure, welche das letzte Glied in der Reaktionskette ist. Die sofortige Weiterreaktion der Zwischenprodukte wird durch die fehlende Ausbreitung des Benzylhydroperoxids und des Sauerstoffes bestätigt (siehe zweite und sechste Spalte in Abb. 6.10). Beide Komponenten reagieren direkt an der Blasenoberfläche ab.

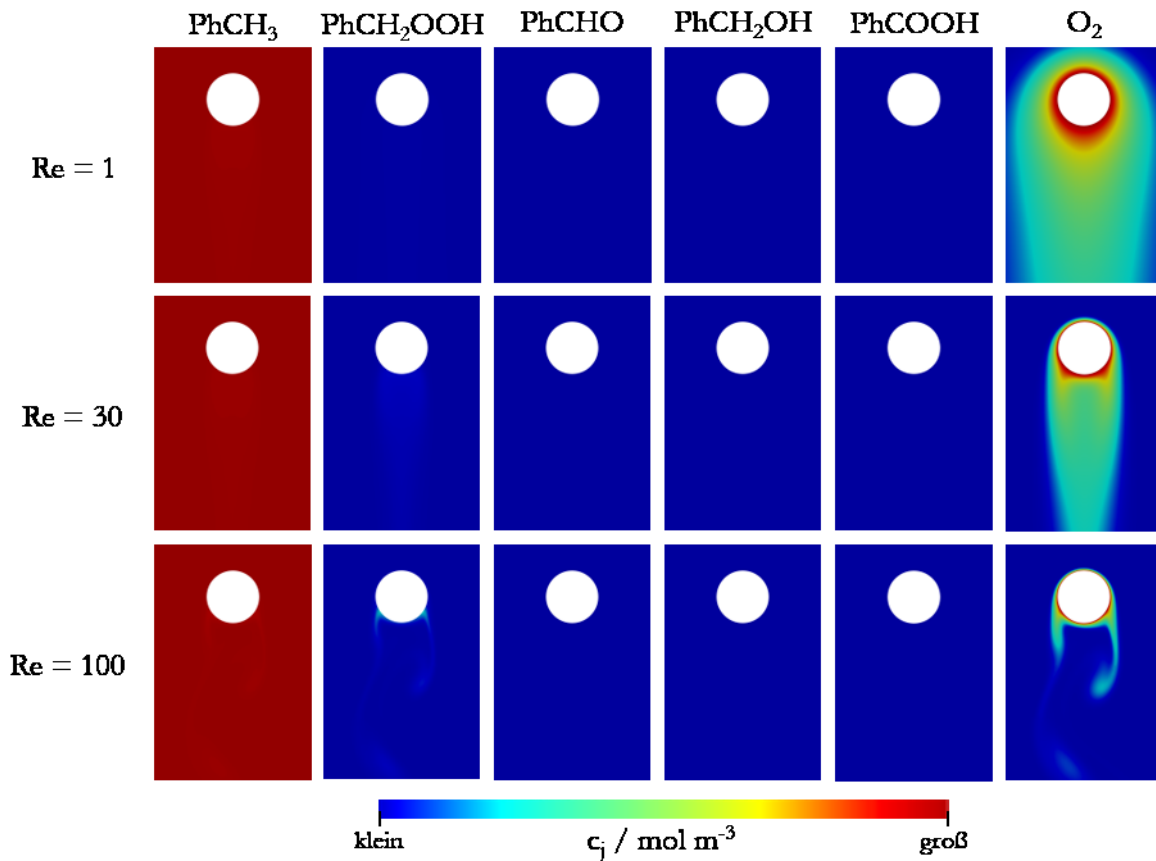
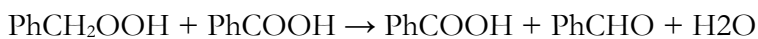


Abb. 6.9: Konzentrationsfelder der Komponenten Toluol, Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Sauerstoff einer Blasenströmung bei $Da_1 = 0,01$ und $Re = 1, 30, 100$. Die Farbskala ist innerhalb einer Spalte gleich.

Die Selektivitäten der Komponenten sind weitestgehend unabhängig von der Reynolds-Zahl. Lediglich die Selektivität von Benzaldehyd und Benzoesäure zeigen eine lineare Abhängigkeit. Mit zunehmender Reynolds-Zahl und konstanter Damköhler-Zahl nimmt der Einfluss der Stofftransportlimitierung zu. Während sich die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Strömungsgeschwindigkeit erhöhen, bleibt der diffusive Stofftransport konstant. Infolgedessen kommt es zu einer zunehmend lokal erhöhten Konzentration an Benzoesäure, welche wiederum durch die von ihr katalysierten Reaktion R6



R6

zu einer vermehrten Produktion von Benzaldehyd führt.

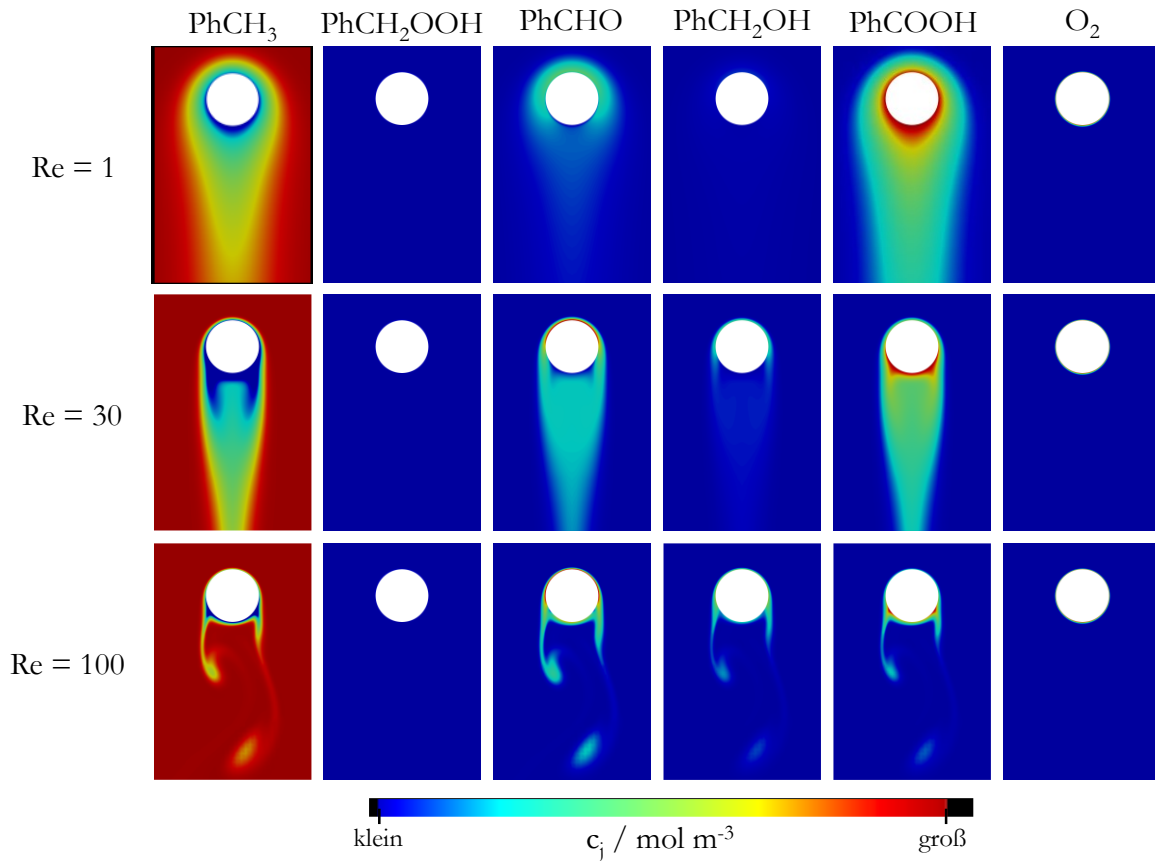


Abb. 6.10: Konzentrationsfelder der Komponenten Toluol, Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Sauerstoff einer Blasenumströmung bei $Da_1 = 10000$ und $Re = 1, 30, 100$. Die Farbskala ist innerhalb einer Spalte gleich.

$Da_1 = 10$ beschreibt eine reaktive Blasenumströmung im Mischungsmaskierten Bereich. Hierbei laufen die Fluidynamik und die Reaktion auf ähnlichen Zeitskalen ab, sodass die Reaktion an der Oberfläche und im Nachlauf der Blase stattfindet. Die Auftragung der Selektivität über der Reynolds-Zahl für die Komponenten Benzylhydroperoxid zeigt eine sich abschwächenden Reduzierung der Selektivität bis $Re = 50$. Zwischen $Re = 50$ und $Re = 60$ kommt es zu einem sprunghaften Anstieg, der sich dann abflacht. Für alle anderen Komponenten ist dieser Verlauf genau invertiert und ist mit den verschiedenen Strömungsregimen der Blasenumströmung zu erklären. Ausgehend von der Potenzialströmung (siehe Abb. 6.4 links) um die Blase bei $Re = 1$ bildet sich langsam ein stehender Wirbel aus. Dieser führt zu einer Transportbarriere, sodass das Innere des Wirbels vom Äußeren abgetrennt ist (siehe Abb. 6.4 mittig). Wie in der mittleren Zeile in Abb. 6.11 am Beispiel eines stehenden Wirbels bei $Re = 30$ gezeigt, reagiert Benzylhydroperoxid im Inneren des Wirbels nahezu vollständig ab, sodass es zu einer Anreicherung der Folgeprodukte Benzaldehyd und Benzylalkohol kommt. Als Folge dessen findet im Wirbel eine erhöhte Produktion an Benzoesäure statt. Dies äußert sich in einer Erhöhung der Selektivität in Richtung der Zwischen- und Endprodukte.

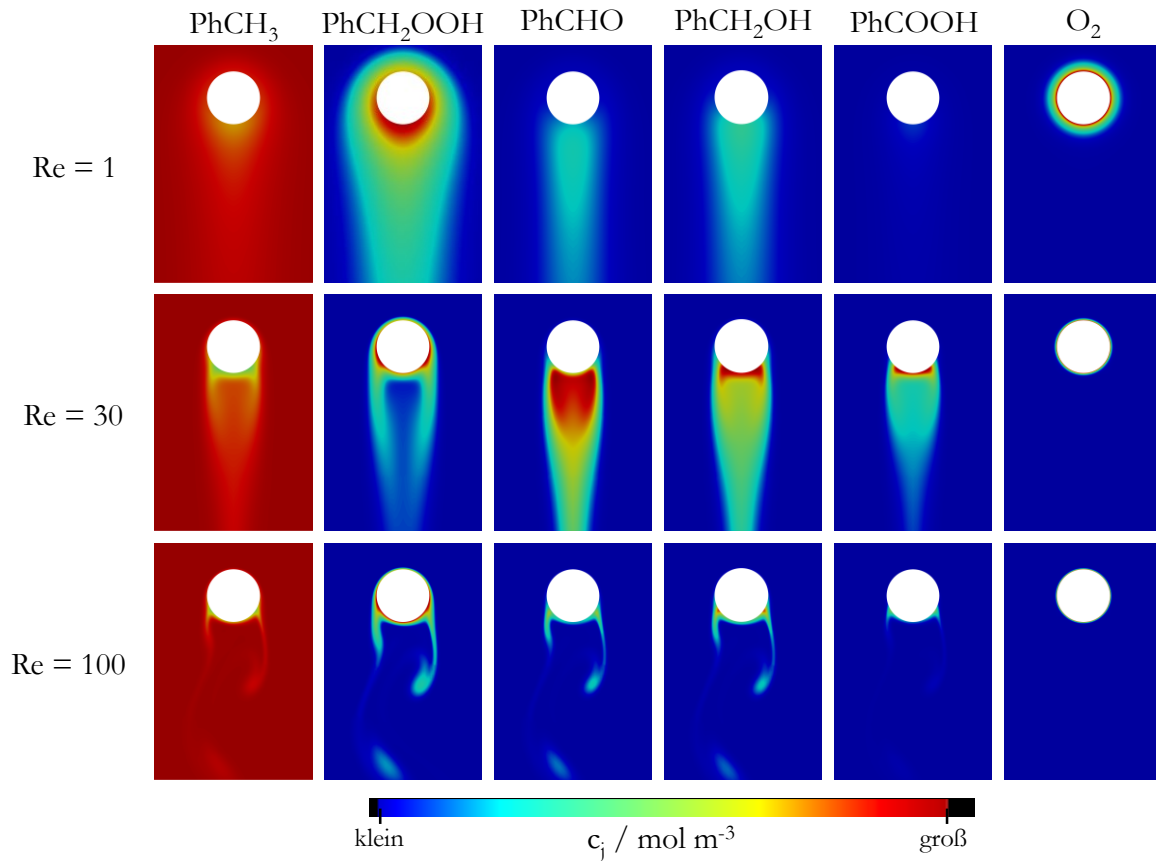


Abb. 6.11: Konzentrationsfelder der Komponenten Toluol, Benzylhydroperoxid, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoesäure und Sauerstoff einer Blasenumströmung bei $Da_1 = 10$ und $Re = 1, 30, 100$. Die Farbskala ist innerhalb einer Spalte gleich.

Bei $Re = 54$ kommt es zu einer sprunghaften Änderung des Strömungsregimes von einem stehenden Wirbel zu einem oszillierenden und sich ablösenden Wirbel (siehe Abb. 6.4 rechts). Durch das Ablösen und anschließende Auflösen des Wirbels wird die Transportbarriere aufgehoben und der Inhalt des Wirbels in der Bulkphase eingemischt. Mit steigender Reynolds-Zahl steigt die Frequenz der Wirbelablösung und folglich die Mischgüte. Die erhöhte Mischgüte äußert sich durch lokal meist geringe Konzentrationen, wie in der unteren Zeile in Abb. 6.11 für eine Umströmung bei $Re = 100$ gezeigt. Die verbesserte Vermischung führt zur Reduzierung beziehungsweise zur Aufhebung der Stofftransportlimitierung, sodass sich das Verhalten zunehmend dem eines ideal durchmischen Reaktors annähert.

Die in Abb. 6.8 gezeigten Verläufe werden durch Khinast bestätigt [35]. Khinast et al. sind die Einzigen, die ähnliche Studien durchgeführt haben [35], [85]–[89]. Hierbei veröffentlichten sie qualitativ gleiche Verläufe für Selektivitäten bei konstanten Damköhler-Zahlen für eine einfache Folgereaktion.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Beeinflussung der Reaktion durch die Blasenumströmung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Entscheidung, ob der Nachlauf einer Blase die ablaufende Reaktion beeinflusst, vom Verhältnis der Aufstiegsgeschwindigkeit der Blase zu der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt. Die Damköhler-Zahl erster Ordnung beschreibt das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten, beziehungsweise der Zeitskalen der Fluidodynamik und der Reaktion. **Liegt die Damköhler-Zahl im Bereich von $0,1 < Da_1 < 1000$ befindet sich die Reaktion im Mischungsmaskierten Bereich und ist von der Blasenumströmung abhängig.**

Im Mischungsmaskierten Bereich hat die Bildung eines Wirbels hinter der aufsteigenden Blase großen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion, so dass sich diese beim Durchlaufen der drei typischen Regime einer Blasenumströmung (der Potentialströmung, des stehenden und des sich ablösenden Wirbels) stark verändert. Vor allem die sich mit dem stehenden Wirbel bildende Transportbarriere zwischen dem Inneren und Äußeren des Wirbels haben großen Einfluss auf das entstehende Produktspektrum. Bei einer weiteren Erhöhung der Aufstiegsgeschwindigkeit auf $Re > 54$ wird dieser Einfluss durch das Oszillieren und Ablösen des Wirbels schlagartig reduziert.

Langsame und schnelle Reaktionen im Vergleich zur Fluidodynamik können dem kinetiklimitierten Bereich ($Da_1 < 0,1$) beziehungsweise dem stofftransportlimitierten Bereich ($Da_1 > 1000$) zugeordnet werden. In beiden Bereichen ist die Selektivität der Reaktion nicht von der Blasenumströmung beeinflussbar, sodass eine Erhöhung der Ausbeute lediglich durch eine Intensivierung des Stofftransportes möglich ist. Reaktionen im kinetiklimitierten Bereich können in guter Näherung durch das Modell des idealen Rohrreaktors abgebildet werden. Reaktionen im stofftransportlimitierten Bereich werden durch das Oberflächenerneuerungsmodell abgebildet. Reaktionen im Mischungsmaskierten Übergangsbereich werden jedoch durch keines der beiden Modelle hinreichend genau wieder gegeben. Im nachfolgenden Kapitel 7 wird ein Modell zur Beschreibung von Reaktionen im Übergangsbereich vorgestellt.

7. Modellierung der Mischungsmaskierung in reaktiven Blasenströmungen

Die Beeinflussung der ablaufenden Reaktion und des resultierenden Produktspektrums durch die Fluidodynamik ist in Kapitel 6 dargelegt. Vor allem im Mischungsmaskierten Bereich haben die Wechselwirkungen zwischen Stoffübergang, Fluidodynamik und chemischer Reaktion einen signifikanten Einfluss auf das entstehende Produktspektrum und damit auch auf die Ausbeute eines Reaktors. Bei der Auslegung von Reaktoren finden diese Wechselwirkungen trotz alledem bisher keine Berücksichtigung. Dies liegt unter anderem an einem Mangel an Modellen, die diese Abhängigkeiten abbilden.

Seit den 1970er-Jahren wurden zahlreiche empirische Modelle entwickelt, um Einflussparameter wie Blasengröße, spezifische Austauschfläche, axiale Dispersion, Blasenauftiegs geschwindigkeit und Gasanteil zu berechnen [3]. Diese ermöglichen jedoch nur für langsame Reaktionen zuverlässige Vorhersagen, da diese nicht von der lokalen Vermischung im Nahbereich der Blasen abhängen. Schnelle Einschrittreaktionen können mit eindimensionalen Grenzschichtmodellen wie der Filmtheorie oder einem Oberflächenerneuerungsmodell (OEM) berechnet werden [41], [43], [90]. Mehrschrittreaktionen sowie Reaktionen mit mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten werden jedoch stark von der fluiddynamischen Vermischung im Nachlauf beeinflusst, welche in den vorhandenen Modellen keine Berücksichtigung erfährt.

Die seit den 1990er-Jahren kontinuierlich gestiegene Rechenleistungen der Computer ermöglichte die Durchführung und Erweiterungen zahlreicher Strömungssimulationen (engl.: Computational Fluid Dynamics, kurz: CFD), durch die das Verständnis für reaktive Blasenströmungen erweitert werden konnte. Allerdings sind detaillierte CFD-Modelle ganzer Blasensäulenreaktoren weiterhin außerhalb der Reichweite moderner Hochleistungsrechner. Im Folgenden wird anhand einiger ausgewählter Beispiele die Notwendigkeit reduzierter, nieder-dimensionaler Modelle aufgezeigt.

Modelle, die die Makroskala - also einen ganzen Reaktor oder größere Blasenschwärme - abbilden, können nur auf groben Gittern, die den Einfluss der Mikroskala nicht enthalten, berechnet werden. Radl et al. [91] führten Euler-Lagrange-Simulationen eines Blasenschwarms von ca. 10000 Blasen durch. Dabei berücksichtigten sie die Mikroskala, indem die Grenzschicht mit einem Filmmodell

abgebildet wurde. Hlawitschka et al. [92] führten Euler-Euler-Simulationen einer Blasensäule durch. Die ausgewählte Reaktion war jedoch so langsam, dass der Stoffübergang über eine Sherwood-Korrelation berechnet werden konnte. Folglich gab es keine Rückkopplung der Fluiddynamik oder der Reaktion auf den Stoffübergang.

Anhand detaillierter Simulationen einzelner Blasen wurde gezeigt, dass auf der Mikroskala Einflüsse vorliegen, die in bisherigen 1D-Modellen wie dem Filmmmodell oder den Oberflächenerneuerungsmodellen nicht berücksichtigt werden. Khinast et al. [86] fanden durch den Vergleich von 2D-Simulationen mit dem Filmmmodell heraus, dass letzteres die reaktionsbedingte Erhöhung des Stoffübergangs überschätzt. Wylock et al. [93] verglichen sowohl das Filmmmodell als auch das OEM nach Higbie mit detaillierten 2D-Simulationen und zeigte auf, dass die 1D-Modelle lediglich für grobe Schätzungen geeignet sind. Beide Gruppen betonten die Notwendigkeit detaillierterer Modelle für quantitative Betrachtungen.

Außerdem konnten Khinast et al. [35] anhand von 2D-Simulationen einer einzelnen Blase zeigen, dass die Fluiddynamik im Nachlauf der Blase die Selektivität beeinflusst. Koynov et al. [88] weiteten diese Untersuchungen auf kleine Blasenschwärme von bis zu neun Blasen aus und zeigten, dass die Blasenströmung in einem Blasenschwarm sich von der Umströmung einer einzelnen Blase unterscheidet und dies die Reaktion beeinflusst.

Trotz der Notwendigkeit wurde meines Wissens kein Modell vorgestellt, das die in den detaillierten Simulationen gezeigten Effekte und Abhängigkeiten hinreichend genau abbildet und doch ohne den hohen Rechenaufwand einer vollaufgelösten DNS auskommt.

Im Folgenden wird ein reduziertes Modell zur Darstellung einer reaktiven Blasenströmung aufgestellt und validiert. In Kapitel 7.1 wird das Compartment-Modell bestehend aus einem Grenzflächenmodell und einem Modell des Blasenachlaufes eingeführt und erweitert. Für dessen Validierung wird das Compartment-Modell in Kapitel 7.2 mit detaillierten numerischen Simulationen des REV-Modellsystems (siehe Kapitel 4) verglichen. Um die Einflüsse der einzelnen Modellbestandteile aufzuzeigen, werden diese sowie ein Modell eines idealen Rohrreaktors mit in den Vergleich aufgenommen. Für die Validierung wird der reine Stoffübergang ohne Reaktion, eine Folgereaktion sowie die in Kapitel 3 bestimmte Toluoloxidation betrachtet. Abschließend werden in Kapitel 7.3 und 7.4 mögliche Modellerweiterungen vorgeschlagen und eine Zusammenfassung gegeben.

7.1 Compartment-Modell

Dem in der vorliegenden Arbeit neu entwickelten Compartment-Modell liegt die Vorstellung zugrunde, dass die physiko-chemischen Vorgänge einer reaktiven Blasenumströmung in zwei Bereiche unterteilt werden können. Einerseits der Stoffübergang und die chemische Reaktion an der Blasenoberfläche, andererseits der reaktive Stofftransport im Nachlauf der Blase.

Das Grenzflächenmodell bildet die Vorgänge an der Blasenoberfläche ab. Dieses basiert auf dem Oberflächenenerneuerungsmodell nach Higbie (siehe Kapitel 2.5.2) und wurde für eine realistischere Abbildung um eine Bilanz an der Staupunktstromlinie und einem laminaren Geschwindigkeitsprofil erweitert. Das Grenzflächenmodell und die eingeführten Erweiterungen sind in Kapitel 7.1.1 vorgestellt. Der Nachlauf der Blase wird als Mikroreaktor mit einer nicht idealen Vermischung betrachtet. Das Early-Mixing-Mischungsmodell bildet dabei den reaktiven Stofftransport ab, wie in Kapitel 7.1.2 gezeigt.

7.1.1 Grenzflächenmodell

Für die Beschreibung der Grenzschicht entlang der runden Phasengrenzfläche wird ein neues Koordinatensystem eingeführt (siehe Abb. 7.1). Die Koordinate ζ verläuft normal zur Phasengrenzfläche.

$$\zeta = \sqrt{x^2 + y^2} - \frac{d_b}{2} \quad 7.1$$

Des Weiteren verläuft in azimuthaler Richtung vom Staupunkt ausgehend im Uhrzeigersinn die Koordinate θ .

$$\theta = -\arccos\left(\frac{2x}{d_b}\right) = \arcsin\left(\frac{2|y|}{d_b}\right) \quad 7.2$$

θ läuft vom Staupunkt am Nordpol bis zum Südpol der Blase von 0 bis π .

Außerdem verläuft entlang der Phasengrenzfläche die Koordinate s :

$$s = \frac{d_b}{2} \theta. \quad 7.3$$

s verläuft ebenfalls im Uhrzeigersinn vom Nord- zum Südpol von 0 bis $\frac{\pi}{2} d_b$.

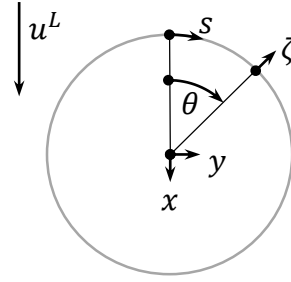


Abb. 7.1: Koordinatensystem für die Betrachtung der Grenzschicht

7.1.1.1 Transformation von Zeit- auf Ortskoordinate

Das OEM wurde für die Modellierung von Absorptionsprozessen entwickelt, bei denen die Phasengrenzfläche häufig über unstrukturierte Packungen erzeugt wird. Diese erzeugen Turbulenzen, die auf der Mikroskala zu chaotischen und instationären Strömungsverhältnissen an den Phasengrenzflächen führen. Bei der betrachteten Umströmung einer Blase liegt jedoch eine geordnete, laminare Strömung vor. Die Fluidelemente werden geordnet an der Phasengrenzfläche vorbeigetragen. Daher ist es anschaulicher, sich anstatt eines Diffusionsprozesses auf einer imaginären Zeitskala t^* einen stationären Konvektions-Diffusions-Prozess vorzustellen. Van Elk et al. führten diese Transformation für die Modellierung von Absorptionsprozessen an strukturierten Packungen, bei denen sich stationäre Flüssigkeitsfilme ausbilden, durch [94].

Das Fluidelement wird am Staupunkt an die Phasengrenzfläche herantransportiert. Während des Kontakts mit der Phasengrenzfläche wandert es mit der Relativgeschwindigkeit u^L an der Phasengrenzfläche entlang der Koordinate s . Beim Ablösepunkt $t^* = \tau_H$ beziehungsweise $s = s_{max}$ löst es sich von der Phasengrenzfläche ab und mischt sich in die Bulkphase ein. Die Zeitkoordinate t^* hängt demnach über die Anströmgeschwindigkeit mit der Ortskoordinate s zusammen:

$$t^* = \frac{s}{u^L}. \quad 7.4$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die Äquivalenz der Zeitableitung und des Konvektionsterms:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t^*} = u^L \frac{\partial c_j}{\partial s}. \quad 7.5$$

Die Materialbilanz in Gl. 2.54 lässt sich wie folgt umformen:

$$u^L \frac{\partial c_j}{\partial s} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \zeta^2} + \sum_i v_{ij} r_i. \quad 7.6$$

Die Anfangsbedingung in t^* in Gl. 2.55 geht entsprechend in eine Randbedingung bezüglich s über:

$$c_j|_{\zeta,s=0} = c_j^{L,Bulk}. \quad 7.7$$

Die Randbedingungen Gl.2.52 und 2.56 bezüglich ζ ergeben sich analog zu:

$$\begin{aligned} -D_j \frac{\partial c_j}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0,s} &= \dot{n}_j^{PGF} \\ c_j|_{\zeta=0,s} &= c_j^{L,eq} \end{aligned} \quad 7.8$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_j}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=\delta^L,s} &= 0 \\ c_j|_{\zeta=\delta^L,s} &= c_j^{L,Bulk}. \end{aligned} \quad 7.9$$

Die Materialbilanz 7.6 ist mathematisch äquivalent Gleichung 2.54, beschreibt die physikalischen Vorgänge jedoch anschaulicher und bildet die Grundlage für die in dieser Arbeit vorgenommenen Modifikationen.

Die mit der Bulkphase ausgetauschte Stoffstromdichte ergibt sich durch die Umformung zu

$$\dot{n}_j^{L,Bulk} = \frac{u^L}{s_{max}} \int_0^{\delta^L} c_j(\zeta, s = s_{max}) - c_j(\zeta, s = 0) d\zeta. \quad 7.10$$

Um den tatsächlichen Austauschstrom zu berechnen, muss die Stoffstromdichte mit der überströmten Oberfläche multipliziert werden:

$$\dot{N}_j^{L,Bulk} = b u^L \int_0^{\delta^L} c_j(\zeta, s = s_{max}) - c_j(\zeta, s = 0) d\zeta. \quad 7.11$$

b stellt dabei die Breite des betrachteten Fluidelementes dar und wurde für die nachfolgenden Berechnungen auf $b = 1$ mm festgelegt.

7.1.1.2 Länge des Fluidelementes

Die Grenzschichtdicke - also die Länge δ^L des Fluidelementes im OEM - sollte so gewählt werden, dass die Konzentrationsprofile vollständig abgebildet werden können, aber auch nicht größer, um

den numerischen Aufwand nicht unnötig zu erhöhen. Für die Abschätzung wird die parallele Anströmung einer ebenen Platte betrachtet (siehe Abb. 7.2). Die Dicke der Strömungsgrenzschicht beträgt nach Polhausen [95]:

$$\delta(x) = 4,64 Re_x^{-\frac{1}{2}} x, \quad 7.12$$

wobei die Koordinate x entlang der ebenen Platte verläuft. Innerhalb der Strömungsgrenzschicht bildet sich ein laminares Geschwindigkeitsprofil aus. Re_x ist die von x abhängige Grenzschicht-Reynolds-Zahl:

$$Re_x = \frac{u_\infty x}{\nu}. \quad 7.13$$

Die Konzentrationsgrenzschicht ist die Schicht, innerhalb der sich die Konzentrationsgradienten ausbilden. Ihre Ausdehnung hängt über die Schmidt-Zahl mit der Strömungsgrenzschicht zusammen:

$$\delta_c(x) = 0,976 Sc^{-\frac{1}{3}} \delta(x). \quad 7.14$$

Diese Abhängigkeit gilt für Schmidt-Zahlen größer als 0,6 und setzt voraus, dass die Strömungs- und Konzentrationsgrenzschicht an gleicher Stelle beginnen [95].

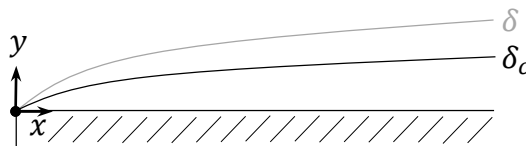


Abb. 7.2: Ausdehnung der Strömungs- und Konzentrationsgrenzschicht an einer parallel angeströmten Platte

Als Abschätzung wird für x der Durchmesser der Blase $x = d_b$ eingesetzt und die Konzentrationsgrenzschicht mit einem Sicherheitsfaktor $f_\delta = 1,2$ multipliziert.

$$\delta^L = f_\delta \delta_c(d_b) \quad 7.15$$

Die so erhaltenen Werte für die Dicke des Fluidelementes bezogen auf den Blasendurchmesser sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Tabelle 7.1: Länge des Fluidelementes in Abhängigkeit der Reynold-Zahl

Re	1	5	10	20	30	40	60	60	70	80	90	100
δ^L/d_b	2,45	1,10	0,78	0,55	0,45	0,39	0,35	0,32	0,29	0,27	0,26	0,25

7.1.1.3 Materialbilanz an der Staupunktstromlinie

Die Initialisierung des Fluidelements mit der Bulkkonzentration ist unphysikalisch. Durch sie entsteht ein Sprung an der flüssigen Seite der Phasengrenzfläche. Damit ein solches Profil entsteht, müsste das Volumenelement mit einer Geschwindigkeit größer als die Diffusionsgeschwindigkeit ungebremst bis an in die Blasenoberfläche transportiert werden, sodass eine gasförmige Komponente trotz Konzentrationsunterschied an der Phasengrenzfläche nicht in die Flüssigkeit diffundieren kann. Der Vergleich mit dem aus der DNS berechneten Konzentrationsprofil zeigt, dass diese Modellannahme nicht korrekt ist (siehe Abb. 7.3 links).

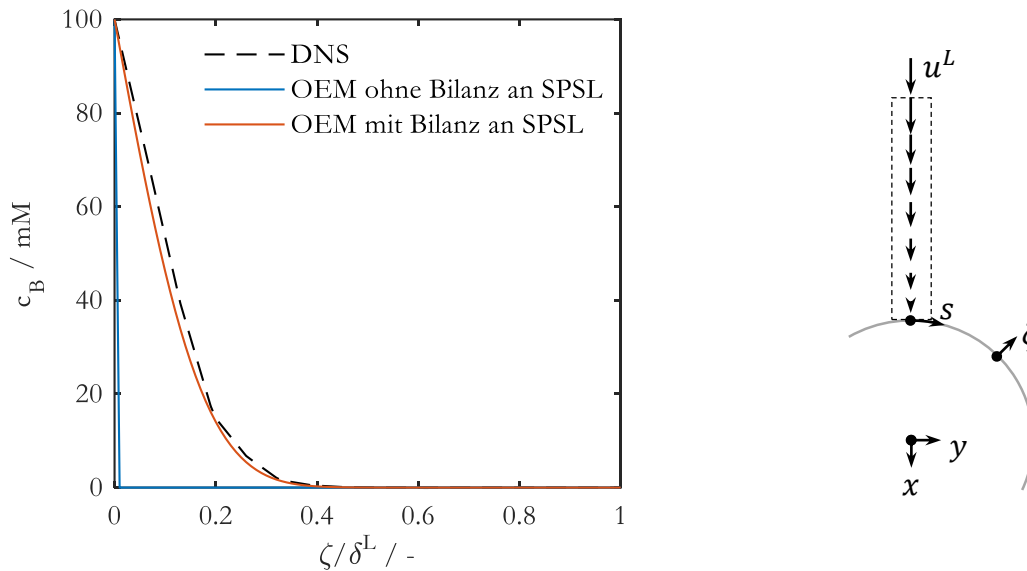


Abb. 7.3: Bilanz der Staupunktstromlinie (SPSL). Links: Konzentrationsverlauf des Eduktes B entlang der SPSL ($s = 0$) bei $Re = 30$. Rechts: Geschwindigkeit im Bilanzraum der SPSL.

In Wirklichkeit wird die Flüssigkeit durch die Relativbewegung der Blase abgebremst, wodurch sich das in Abb. 7.3 gezeigt Konzentrationsprofil einstellt. Um dies abzubilden, wird die Materialbilanz an der Staupunktstromlinie betrachtet (siehe Abb. 7.3 rechts). Die zweidimensionale Materialbilanz lautet:

$$u_x \frac{\partial c_j}{\partial x} + u_y \frac{\partial c_j}{\partial y} - D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} - D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial y^2} = \sum_i v_{ij} r_i. \quad 7.16$$

Da die Stromlinie genau auf der x -Achse liegt, beträgt die Geschwindigkeit in y -Richtung u_y null. Die Diffusion in y -Richtung wird vernachlässigt unter der Annahme, dass die Konzentrationsgradienten in x -Richtung wesentlich stärker als in y -Richtung sind. Damit ergibt sich eine eindimensionale Gleichung. Transformiert auf die Koordinate ζ lautet sie:

$$u_\zeta \frac{\partial c_j}{\partial \zeta} - D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \zeta^2} = \sum_i \nu_{ij} r_i. \quad 7.17$$

Die Geschwindigkeit u_ζ entlang der Stromlinie wurde aus der DNS-Berechnung erhalten. Die Randbedingungen sind analog zum OEM:

$$c_j \Big|_{\zeta=\delta^L, s=0} = c_j^{L,Bulk}, \quad 7.18$$

$$\begin{aligned} c_j \Big|_{\zeta=0, s=0} &= c_j^{L,eq} & j &= B \\ c_j \Big|_{\zeta=0, s=0} &= 0 & j &\neq B. \end{aligned} \quad 7.19$$

Für die Berechnung des Austauschstroms $\dot{N}_j^{L,Bulk}$ nach Gl. 7.11 muss nun $c_j(\zeta, s=0)$ durch $c_j^{L,Bulk}$ ersetzt werden. Durch die Lösung der Materialbilanz an der Staupunktstromlinie wird bei $s=0$ bereits die Diffusion aus der Blase berücksichtigt, wodurch die $c_j(\zeta, s=0)$ nicht mehr äquivalent mit $c_j^{L,Bulk}$ ist. Folglich gilt für den Austauschstrom:

$$\dot{N}_j^{L,Bulk} = b u^L \int_0^{\delta^L} c_j(\zeta, s = s_{max}) - c_j^{L,Bulk} d\zeta. \quad 7.20$$

7.1.1.4 Laminares Geschwindigkeitsprofil

Das Geschwindigkeitsprofil im OEM nach Gl. 7.6 entspricht einer Pfropfenströmung. Bei der Betrachtung des Geschwindigkeitsprofils aus der DNS (siehe Abb. 7.4) fällt auf, dass das Strömungsfeld allerdings deutlich komplizierter ist.

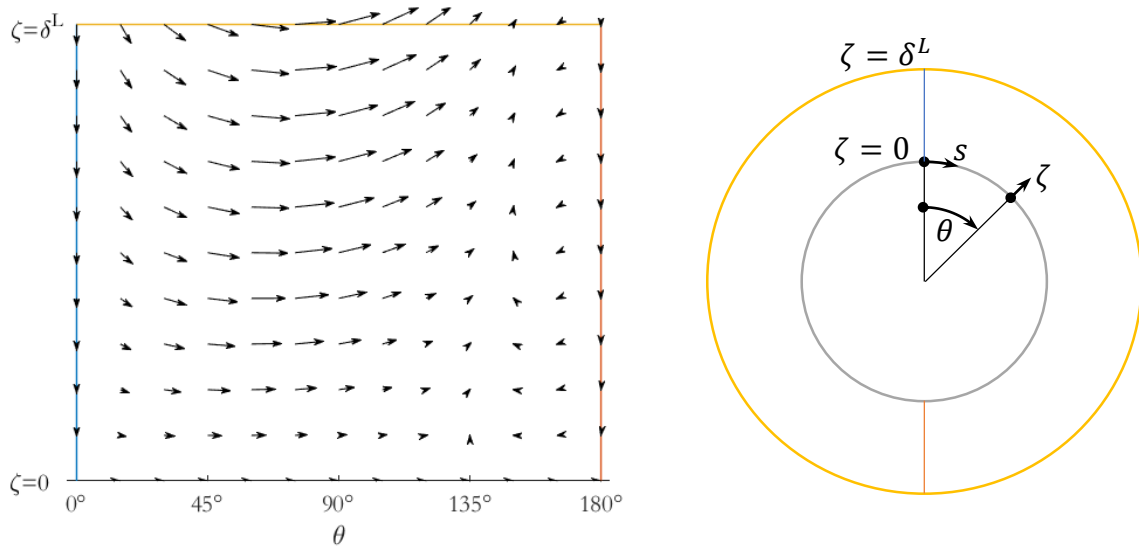


Abb. 7.4: Geschwindigkeitsfeld in der Grenzschicht bei $Re=30$. Rechts: aufgetragen als Quiver-Abbildung über der Grenzschichtdicke ζ und dem umlaufenden Winkel θ , links: Schematische Darstellung des in der Quiver-Abbildung dargestellten Bereich unter Benennung aller Parameter.

Abb. 7.4 zeigt das Geschwindigkeitsfeld an der Oberfläche einer Blase bei einer Reynolds-Zahl von $Re = 30$. Die Geschwindigkeit ist dabei als Quiver-Abbildung über der Koordinate ζ und dem Winkel θ aufgetragen. Wobei der Winkel θ auch durch die Koordinate s ersetzt werden kann (vgl. Abb. 7.4 rechts). Das Geschwindigkeitsfeld der DNS mit Komponenten u_x und u_y wurde folgendermaßen auf die Grenzschicht-Koordinaten s und ζ mit den Geschwindigkeitskomponenten u_s und u_ζ transformiert:

$$\begin{aligned} u_\zeta &= -\cos(\theta) u_x + \sin(\theta) u_y \\ u_s &= \sin(\theta) u_x + \cos(\theta) u_y. \end{aligned} \tag{7.21}$$

Zunächst fällt auf, dass sich die Richtung der Strömung mit steigendem θ ändert. Für $\theta < 30^\circ$ verläuft die Strömung in negative ζ -Richtung. Dies ist dem konvektiven Transport der Flüssigkeit aus dem Bulk in die Grenzschicht geschuldet, welcher durch die Materialbilanz an der Staupunktstromlinie im OEM berücksichtigt wird (siehe. Kapitel 7.1.1.3). Im Bereich von $\theta = 30^\circ \dots 90^\circ$ verläuft die Hauptrichtung der Strömung entlang der Grenzfläche. Bei $\theta = 75$ ändert sich das Vorzeichen der Geschwindigkeit normal zur Grenzfläche und beginnt bei $\zeta = \delta^L$ aus der Grenzschicht heraus zu strömen. Dies führt zu einem konvektiven Transport aus der Grenzschicht bei $\theta = 90^\circ \dots 150^\circ$. Zudem ist die Geschwindigkeit entlang der θ -Richtung beziehungsweise in s -Richtung abhängig von ζ . Dies ist auf die Haftbedingung an der Blasenoberfläche zurückzuführen.

Für die Abbildung des laminaren Geschwindigkeitsprofils im Grenzflächenmodell wird dieses in Anlehnung an die Grenzschichttheorie der parallel angeströmten ebenen Platte modelliert. Das Geschwindigkeitsprofil in der Grenzschicht einer parallel angeströmten ebenen Platte lautet [95]:

$$u_x(y) = u_\infty \left[1 - \left(1 - \frac{y}{\delta(x)} \right)^2 \right]. \quad 7.22$$

Die Dicke der Strömungsgrenzschicht $\delta(x)$ an einer ebenen Platte ist abhängig von der Koordinate x längs der Platte, wodurch auch das Geschwindigkeitsprofil $u(y)$ auch von x abhängt (siehe Abb. 7.2).

Die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{du_x}{dx} = \frac{du_y}{dy} \quad 7.23$$

zeigt, dass sich dadurch Konvektion in y -Richtung ausbildet. In der Anwendung auf die Blase entspricht die Koordinate s der Koordinate x entlang der ebenen Platte und die Koordinate ζ der Koordinate y normal zur Platte. Da die Konvektion in ζ -Richtung im OEM nicht berücksichtigt wird, muss ein konstantes Geschwindigkeitsprofil über s angenommen werden:

$$u_s(\zeta) = u^L \left[1 - \left(1 - \frac{\zeta}{\delta} \right)^2 \right] \quad 7.24$$

Die Berechnung der Strömungsgrenzschichtdicke δ nach Gleichung 7.12 mit $x = d_b$ führt jedoch zu einer Unterschätzung der Geschwindigkeit. Um eine bessere Übereinstimmung mit dem Geschwindigkeitsprofil aus den DNS-Berechnungen zu erhalten, wurde der Vorfaktor 4,64 in Gl. 7.12 durch 1 ersetzt:

$$\delta = 1 Re_x^{-\frac{1}{2}} d_b. \quad 7.25$$

Die Materialbilanz aus Gl. 7.6 ergibt sich durch die Einführung des laminaren Geschwindigkeitsprofils somit zu:

$$u_s(\zeta) \frac{\partial c_j}{\partial s} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \zeta^2} + \sum_i v_{ij} r_i. \quad 7.26$$

Die Randbedingungen 7.7 und 7.8 bleiben unverändert.

Da die Geschwindigkeit u_s nun von ζ abhängt, muss sie bei der Berechnung des Austauschstroms $\dot{N}_j^{L,Bulk}$ in das Integral gezogen werden:

$$\dot{N}_j^{L,Bulk} = b \int_0^{\delta^L} u_s(\zeta) (c_j(\zeta, s = s_{max}) - c_j^{L,Bulk}) d\zeta. \quad 7.27$$

Auch bei der Berechnung der mittleren Konzentrationen $c_j^{OEM,out}$ im letzten Fluidelement, das anschließend die Grenzschicht verlässt, müssen die Konzentrationen $c_j(\zeta, s = s_{max})$ mit der Geschwindigkeit gewichtet werden:

$$c_j^{OEM,out} = \frac{\int_0^{\delta^L} u_s(\zeta) c_j(\zeta, s = s_{max}) d\zeta}{\int_0^{\delta^L} u_s(\zeta) d\zeta}. \quad 7.28$$

7.1.1.5 Abtransport des Fluidelements von der Grenzfläche

Zu Beginn des Kapitels wurde dem Modell die Vorstellung zugrunde gelegt, dass das Fluidelement bis zum Ablöswinkel an der Grenzschicht verweilt und sich anschließend ablöst. Wie in Abb. 7.4 jedoch zu erkennen ist, beginnt der Abtransport schon bei $\theta \approx 90^\circ$ durch den konvektiven Transport aus der Grenzschicht heraus. Betrachtung der Stromlinien (siehe Abb. 7.5) bestätigt dies: Je weiter die Stromlinien von der Grenzfläche entfernt sind, desto kleiner ist das θ , bei denen sie aufhören, der Kontur der Blase zu folgen. Dies führt zu einer Ausdehnung der Fluidelemente.

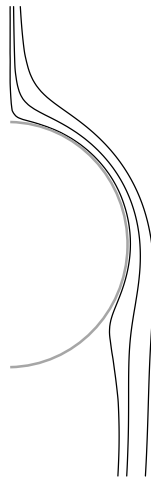


Abb. 7.5: Stromlinien einer Blasenströmung bei $Re = 30$.

Daher wird als Winkel, an dem das Fluidelement aus der Grenzschicht abtransportiert wird zu $\theta = 90^\circ$ gewählt. Der Massenstrom, der nach $\theta = 90^\circ$ an der Grenzfläche entlang fließt, ist verhältnismäßig gering und leistet somit nur einen kleinen Beitrag zum Stoffaustausch. Demzufolge wird die Integration bis $\theta = 90^\circ$ beziehungsweise bis

$$s_{max} = \frac{\pi}{4} d_b \quad 7.29$$

durchgeführt.

7.1.1.6 Zusammenfassung des Grenzflächenmodells

Mit der Materialbilanz Gl. 7.26, den dazugehörigen Randbedingungen Gl. 7.8 und Gl. 7.9, der Bilanz an der Staupunktstromlinie Gl. 7.17 für die Initialisierung des Fluidelements, den dazugehörigen Randbedingungen Gl. 7.18 und Gl. 7.19, sowie den Gleichungen zur Bestimmung des laminaren Geschwindigkeitsprofils Gl. 7.13, 7.24, 7.25, ist das Modellsystem vollständig beschrieben. Die genannten Gleichungen werden zur Übersicht in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die gesuchte Konzentration zum Zeitpunkt des Ablösens des Fluidelementes von der Blase wird durch Gl. 7.28, der Austauschstrom mit der Bulkphase durch Gl. 7.27 berechnet. Als weitere Information wird lediglich die Reaktionskinetik (siehe Tabelle 4.4 auf der nächsten Seite) benötigt.

7.1.2 Modell des Blasennachlaufs

Die in Kapitel 2.3 beschriebenen Arten des Blasennachlaufs führen zu nicht-idealen Vermischungen im Nachlauf der Blase, die einen Einfluss auf chemische Reaktionen haben können [35]. Die Flüssigkeit, die in den Nachlauf transportiert wird, fließt zuerst durch die Grenzschicht und kann daher gelöste, aus der Gasphase stammende Komponenten in hoher Konzentration enthalten. Die Vermischung mit dem Bulk und somit die Verdünnung jener gelösten Gas-Komponenten erfolgt folglich erst weiter stromabwärts. Koynov et al. bezeichnen den Blasennachlauf als Mikroreaktor [87]. Diese Vorstellung wird auch im Folgenden aufgegriffen. Der Blasennachlauf soll als nicht ideal durchmischter Mikroreaktor betrachtet werden.

Für die Darstellung des Mikroreaktors wird das in Kapitel 2.6.3 vorgestellte Early-Mixing Modell verwendet (kurz: EMM). Als Bilanzgrenze für den Eintritt in den Nachlauf wird die Überlegung zum Ablöswinkel des Fluidelements von der Blasenoberfläche aus Kapitel 7.1.1.5 aufgegriffen: Dort wird angenommen, dass sich das Fluidelement bei $\theta = 90^\circ$ von der Grenzfläche ablöst.

Tabelle 7.2: Gleichungen zur Beschreibung des Grenzflächenmodells

Materialbilanz:	$u_s(\zeta) \frac{\partial c_j}{\partial s} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \zeta^2} + \sum_i v_{ij} r_i$	Gl. 7.26
Randbedingungen:	$c_j \Big _{\zeta=0,s} = c_j^{L,eq}$	Gl. 7.8
	$\frac{\partial c_j}{\partial \zeta} \Big _{\zeta=\delta^L,s} = 0$	Gl. 7.9
Anfangsbedingung:	aus Bilanz an Staupunktstromlinie	
	$u_\zeta \frac{\partial c_j}{\partial \zeta} - D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial \zeta^2} = \sum_i v_{ij} r_i$	Gl. 7.17
	Mit den Randbedingungen:	
	$c_j \Big _{\zeta=\delta^L,s=0} = c_j^{L,Bulk}$	Gl. 7.18
	$c_j \Big _{\zeta=0,s=0} = c_j^{L,eq} \quad j = B$	
	$c_j \Big _{\zeta=0,s=0} = 0 \quad j \neq B$	Gl. 7.19
Bestimmung von $u_s(\zeta)$	$u_s(\zeta) = u^L \left[1 - \left(1 - \frac{\zeta}{\delta} \right)^2 \right]$	Gl. 7.24
	$\delta = Re_x^{-\frac{1}{2}} d_b$	Gl. 7.25
	$Re_x = \frac{u_\infty x}{\nu}$	Gl. 7.13

Als Eingangsinformation benötigt das EMM die Verweilzeitverteilung (engl.: residence time distribution, kurz: RTD) des zu modellierenden Reaktors. Diese wurde für diese Arbeit simulativ mit der in Kapitel 4 vorgestellten DNS-Modell berechnet. Dazu wurde die instationäre Transportgleichung einer hypothetischen Tracer-Substanz für jede Reynolds-Zahl gelöst.

In einem für die Stoßmarkierung erzeugten Konzentrationsfeld wurde der Tracer am Äquator der Blase - bei $\theta = 90^\circ$ - zwischen $\zeta = 0$ und $\zeta = \delta^L$ mit einer Konzentration von $c_{Tracer} = 10000 \frac{mol}{m^3}$ aufgegeben (siehe Abb. 7.6). Die Randbedingungen bezüglich des Tracers sind null am Eingang der Geometrie, periodisch an den horizontalen Rändern sowie ein Gradient von null an der Blasenoberfläche.

Um die dynamische Wirbelablösung für Reynolds-Zahlen größer 50 in der RTD abzubilden, wurden für jede Reynolds-Zahl eine Reihe von 20 RTDs berechnet und gemittelt. Für die Ermittlung dieser Reihe an RTDs fand die Tracer-Zugabe in gleichmäßigen zeitlichen Abständen über eine Periode einer Blasenablösung verteilt statt. Dadurch wird jeder Strömungszustand, der während eines Ablösevorgangs eines Wirbels auftritt in der RTD abgebildet.

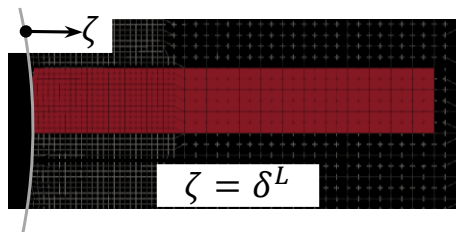


Abb. 7.6: Konzentrationsfeld einer Tracer-Stoßmarkierung für die Berechnung der Verweilzeitverteilung.

Als Eingangskonzentration für das EMM dient die Ausgangskonzentration des Grenzflächenmodells:

$$c_j^{EMM,in} = c_j^{OEM,out} \quad 7.30$$

Das Early-Mixing-Modell wird vollständig durch die Gl. 2.71 und Gl. 2.72, die berechnete RTD sowie die Reaktionskinetik wie in Tabelle 4.4 gegeben beschrieben.

7.1.3 Verschaltung des Compartment-Modells

Im Compartment-Modell (kurz: CM) sind die zuvor vorgestellten Modelle kombiniert. Die Berechnung des Stoffübergangs von der Gas- in die Flüssigphase und die Reaktion in der Grenzschicht erfolgt mit dem modifizierten OEM (auch Grenzflächenmodell genannt). Das Fluidelement wird

jedoch nach dem Verlassen der Grenzfläche nicht direkt in den Bulk eingemischt, sondern in den Nachlauf der Blase transportiert. Dieser ist mit dem Early-Mixing Modell (EMM) beschrieben (siehe Abb. 7.7).

Während der Durchströmung des Bilanzraums des REV-Modellsystems mit dem Volumenstrom \dot{V}^L , interagiert der deutlich kleinere Volumenstrom \dot{V}^{OEM} direkt mit der Oberfläche der Blase. Dieser berechnet sich nach:

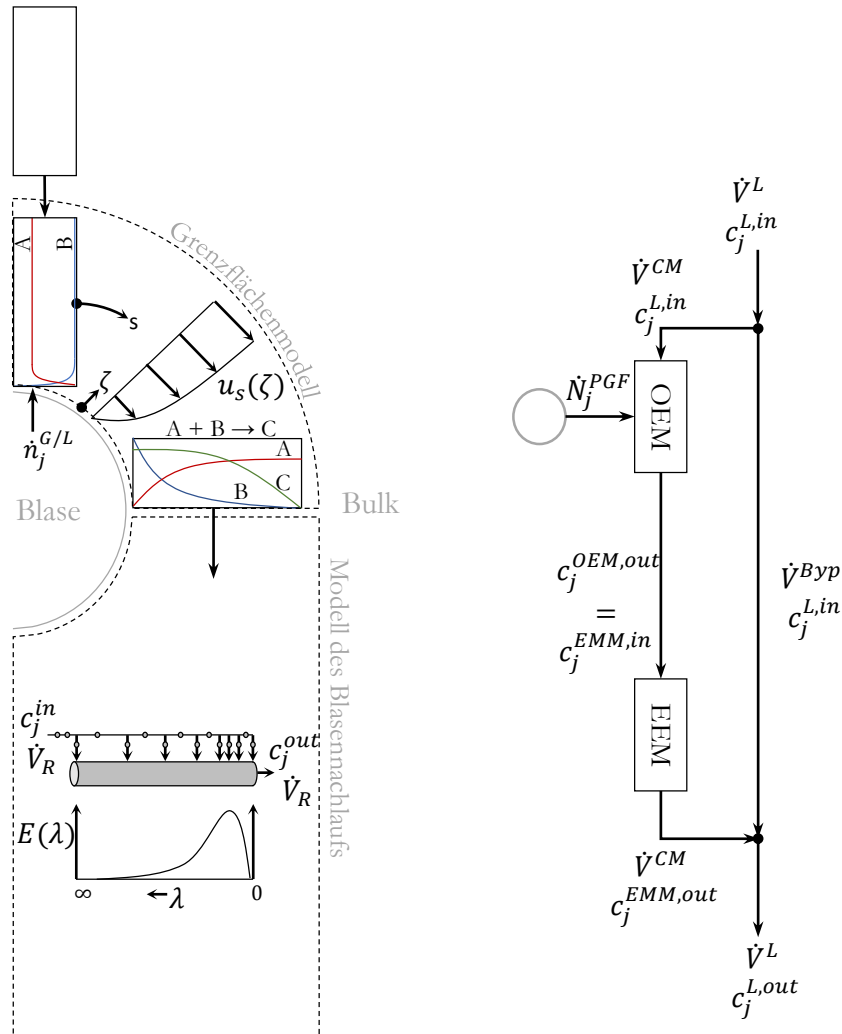


Abb. 7.7: Verschaltung des Grenzflächen- und des Bulkphasenmodells zum Compartment-Modell

$$\dot{V}^{OEM} = 2b \int_0^{\delta^L} u_s(\zeta) d\zeta. \quad 7.31$$

Der Faktor 2 berücksichtigt dabei die Umströmung der Blase auf beiden Seiten. φ^{OEM} beschreibt das Verhältnis von \dot{V}^{OEM} zum Gesamtvolumenstrom \dot{V}^L :

$$\varphi^{OEM} = \frac{\dot{V}^{OEM}}{\dot{V}^L}. \quad 7.32$$

Der Volumenstrom des Grenzflächenmodells wird anschließend in das EMM übergeben, folglich gilt:

$$\dot{V}^{CM} = \dot{V}^{EMM} = \dot{V}^{OEM} \quad 7.33$$

$$\varphi^{CM} = \varphi^{EMM} = \varphi^{OEM}. \quad 7.34$$

Das restliche, nicht in die Grenzschicht fließende Volumen \dot{V}^{Byp} fließt als Bypass an der Blase vorbei, ohne an der Reaktion oder dem Stoffübergang teilzunehmen (siehe Abb. 7.7 rechts). In diesem Volumenstrom ist kein B vorhanden, wodurch auch keine Reaktion stattfinden kann.

Zunächst werden die Modellgleichungen des Grenzflächenmodells gelöst. Die berechneten Konzentrationen im letzten Fluidelement werden bei $\theta = 90^\circ$ als Eingangskonzentration an das EMM übergeben: $c_j^{EMM,in} = c_j^{OEM,out}$. Die Austrittskonzentration aus dem Bilanzraum des REV's ergibt sich zu:

$$c_j^{L,out} = \varphi^{CM} c_j^{EMM,out} + (1 - \varphi^{CM}) c_j^{L,in}. \quad 7.35$$

7.2 Validierung des Modells

7.2.1 Vergleichsmodelle

Das im vorherigen Kapitel 7.1.3 vorgestellte Compartment-Modell wird im Folgenden mit den Modellen

- eines idealen Rohrreaktors,
- dem Oberflächenmodell wie in Kapitel 7.1.1 vorgestellt und
- dem Early-Mixing-Modell wie in Kapitel 7.1.2 vorgestellt

verglichen. Die Anwendung dieser Modelle auf das REV-Modellsystem einer einzelnen umströmten Blase ist nachfolgend aufgezeigt.

7.2.1.1 Rohrreaktor

Das einfachste Modell für eine reaktive Blasenströmung ist ein idealer Rohrreaktor mit Pfropfenströmung (kurz: RR). Alle hydrodynamischen Mischungseffekte werden vernachlässigt. Dadurch vereinfacht sich die Materialbilanz der Flüssigphase zu einer eindimensionalen Konvektions-Reaktions-Gleichung:

$$u^L \frac{\partial c_j^L}{\partial x} = \sum_i v_{ij} r_i \quad 7.36$$

Da der Stoffübergang nicht modelliert wird, ist die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten gasförmigen Stoffes anderweitig zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit ist die Menge des gelösten Gases c_j^{Abs} anhand der DNS-Berechnung des REV-Modellsystems gegeben. Sie entspricht der gemittelten Ausgangskonzentration eines Szenarios ohne Reaktion.

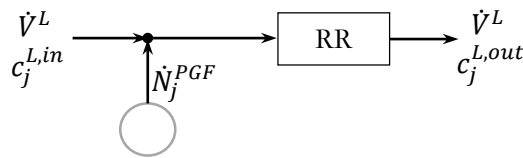


Abb. 7.8: Verschaltung zur Anwendung des Rohrreaktors auf die reaktive Blasenströmung

Da im Anströmgebiet der Blase reines A vorliegt, findet dort keine Reaktion statt und muss somit nicht im RR-Modell berücksichtigt werden. Der Reaktoreingang liegt somit auf Höhe der Blase, der Ausgang bei $x = l_{Nachlauf}$. Als Randbedingungen werden für die flüssigen Stoffe die Eintrittskonzentrationen und für B die aus den Stoffübergangssimulationen erhaltene Konzentration eingesetzt (siehe Abb. 7.8):

$$\begin{aligned} c_j^L|_{x=0} &= c_j^{Abs} & j &= B \\ c_j^L|_{x=0} &= c_j^{L,in} & j &\neq B \end{aligned} \quad 7.37$$

Aus der Integration von Gl. 7.36 bis $x = l_{Nachlauf}$ werden die Austrittskonzentrationen $c_j^{L,out}$ erhalten:

$$c_j^{L,out} = c_j^L|_{x=l_{Nachlaufzone}} \quad 7.38$$

7.2.1.2 Grenzflächenmodell

Für die Anwendung des in Kapitel 7.1.1 vorgestellten Grenzflächenmodell (OEM) auf das REV-Modellsystem wird es mit dem RR-Modell gekoppelt (siehe Abb. 7.9). Die Berechnung des Stoffübergangs und der Reaktion an der Blasenoberfläche findet im Grenzflächenmodell statt. Die Bulkphase, sowie der Blasenachlauf ist durch den idealen RR abgebildet. Der Volumenstrom \dot{V}^{OEM} der in die Grenzschicht an der Oberfläche fließt und am Stoffübergang teilnimmt wird nach Gl. 7.31 berechnet. Die Konzentration am Eingang des RR berechnet sich nach:

$$c_j^{RR,in} = \varphi^{OEM} c_j^{OEM,out} + (1 - \varphi^{OEM}) c_j^{L,in}. \quad 7.39$$

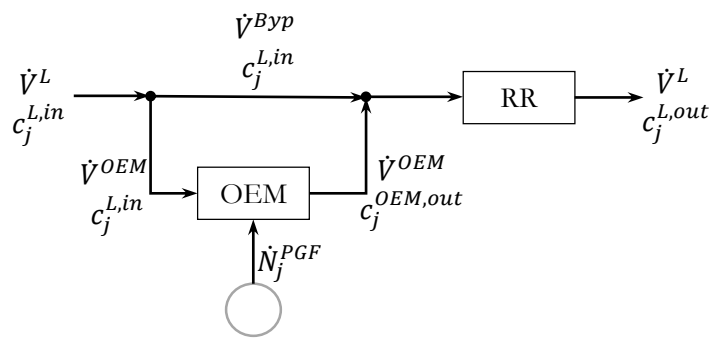


Abb. 7.9: Verschaltung zur Anwendung des Grenzflächenmodells auf die reaktive Blasenströmung

7.2.1.3 Early-Mixing-Modell

Da für die Berechnung der Verweilzeitverteilung der Tracer ausschließlich in der Grenzschicht aufgegeben wurde, ist für die Anwendung auf das REV-Modellsystem auch nur der Volumenstrom durch die Grenzschicht zu berücksichtigen. Dieser wird gemäß Gl. 7.31 berechnet. Es gilt:

$$\dot{V}^{EMM} = \dot{V}^{OEM} \quad 7.40$$

$$\varphi^{EMM} = \varphi^{OEM}. \quad 7.41$$

Der Volumenstrom, der nicht in die Grenzschicht fließt, wird wie beim Compartment-Modell als Bypass berücksichtigt (siehe Abb. 7.10). Für die Berechnung der Austrittskonzentrationen gilt analog zum Grenzflächenmodell:

$$c_j^{L,out} = \varphi^{EMM} c_j^{EMM,out} + (1 - \varphi^{EMM}) c_j^{L,in}. \quad 7.42$$

Da das Early-Mixing-Modell die Vorgänge an der Blasenoberfläche selbst nicht abbildet, und damit der Stoffübergang nicht im Modell enthalten ist, wird dieser wie auch im RR-Modell entkoppelt

betrachtet. Die numerisch berechnete Konzentration c_j^{Abs} ist allerdings auf das Gesamtvolumen bezogen und muss demnach umgerechnet werden:

$$c_j^{EMM,in} = \frac{c_j^{Abs}}{\varphi^{EMM}} \quad j = B \quad 7.43$$

$$c_j^{EMM,in} = c_j^{L,in} \quad j \neq B \quad 7.44$$

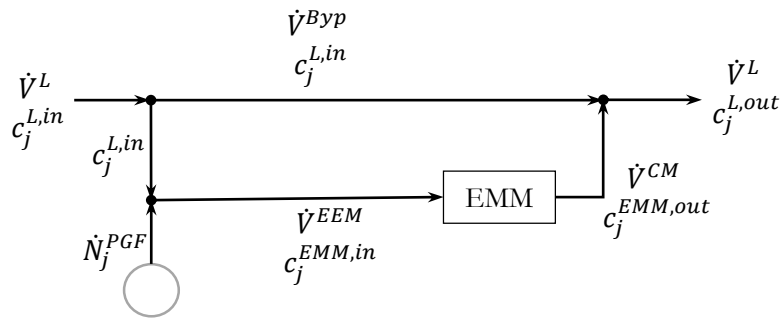


Abb. 7.10: Verschaltung zur Anwendung des Early-Mixing-Modells auf die reaktive Blasenströmung

7.2.2 Stoffübergang

Für die Validierung des Stoffübergangs im Grenzflächenmodell wurden Simulationen ohne Reaktion durchgeführt und für den Vergleich mit den DNS-Berechnungen als Sherwood-Zahl aufgetragen (siehe Abb. 7.11). Aus den DNS-Berechnungen ergibt sich ein monoton steigender Verlauf der Sherwood-Zahl mit einem sprunghaften Anstieg zwischen Reynolds $Re = 50$ und $Re = 60$.

Wird dem OEM nach Higbie die Initialisierung an der Staupunktstromlinie oder ein laminares Geschwindigkeitsprofil hinzugeführt, so über- bzw. unterschätzt dieses den Stoffübergang gegenüber den DNS-Berechnungen deutlich. Auch das klassische OEM nach Higbie überschätzt den Stoffübergang. Das Grenzflächenmodell, welches dem OEM mit beiden Erweiterungen entspricht, bildet den mittels DNS berechneten Verlauf der Sherwood-Zahl für Reynolds-Zahlen kleiner 60 hingegen sehr gut ab.

Der Sprung zwischen $Re = 50$ und $Re = 60$ in der DNS resultiert aus dem Wechsel des Umströmungsregimes eines stehenden Wirbels hin zu einem sich ablösenden Wirbel (siehe Kapitel 2.3). Durch die Ablösung wird die Grenzschicht regelmäßig von der Blase abgerissen, wodurch sich die Konzentrationsgrenzschicht verkleinert und der Stofftransport an der Unterseite der Blase verbessert.

Da das Grenzflächenmodell den Stoffübergang an der Blase ausschließlich zwischen $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ berücksichtigt kann der veränderte Stoffübergang an der Unterseite der Blase nicht abgebildet werden. Folglich wird auch die Verbesserung des Stoffübergangs durch die dynamische Ablösung des Wirbels nicht abgebildet. Dies führt zu einer zunehmenden Abweichung zwischen Grenzflächenmodell und DNS für $Re > 60$.

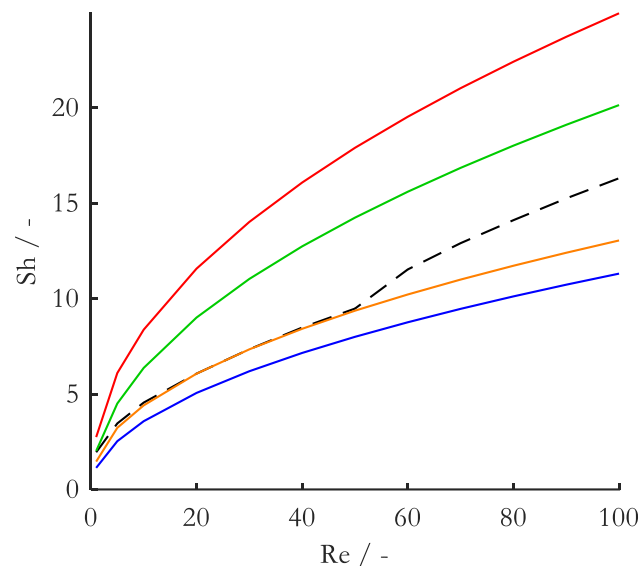


Abb. 7.11: Validierung des Stoffübergangs anhand der Sherwood-Zahl für verschiedene Modelle:
 ---: DNS-Berechnung
 —: OEM nach Higbie
 —: OEM mit Initialisierung durch Lösen der Bilanz an der Staupunktstromlinie
 —: OEM mit laminarem Geschwindigkeitsprofil
 —: OEM mit Initialisierung durch lösen der Bilanz an der Staupunktstromlinie und laminarem Geschwindigkeitsprofil.

Weiterhin ist die harte Festlegung des Ablösewinkels von $\theta = 90^\circ$ nicht bei allen Reynolds-Zahlen zutreffen (siehe Abb. 7.12). Bei einer Potentialströmung verfolgen die Stromlinien die Kontur der Blase vom Nord- bis zum Südpol (siehe Abb. 7.12 links). Hieraus folgt die leichte Unterschätzung des Stoffübergangs für Reynolds-Zahlen kleiner 10 (siehe Abb. 7.11). Mit zunehmender Aufstiegs- geschwindigkeit wandert der Ablösepunkt der Stromlinien des stehenden Wirbels zunehmend in Richtung des Äquators der Blase (siehe Abb. 7.12 mittig). Folglich hängt es von der Reynolds-Zahl

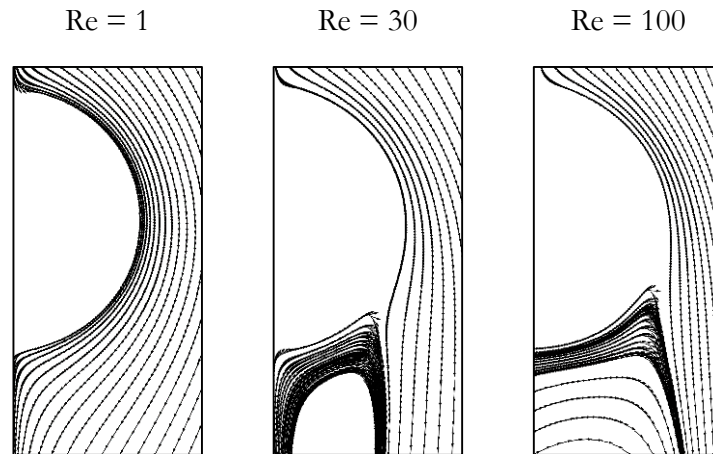
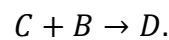
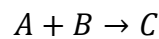


Abb. 7.12: Stromlinien einer Blasenströmung bei $Re = 1$ (links), 30 (mittig), 100 (rechts).

ab, bis zu welchem Winkel ein Fluidelement an der Blasenoberfläche verweilt. Bei einem periodisch abreisenden Wirbel schwankt der Ablösepunkt zwischen Südpol und Äquator der Blase. Dementsprechend variiert auch der Ablöswinkel eines Fluidelementes.

7.2.3 Folgereaktion

Für die Validierung der vorgestellten reduzierten Modelle wird zunächst eine einfache Folgereaktion betrachtet:



Die Modelle werden anhand der Selektivität des Zwischenproduktes C bezogen auf das gasförmige Edukt B als Funktion der Damköhler-Zahl verglichen (siehe Abb. 7.13). Wie bereits in Kapitel 6 kann auch hier der Verlauf der Selektivität drei typischen Reaktionsbereichen zugeordnet werden:

KINETIKLIMITIERTER BEREICH ($Da_1 < 0,0001$): Im kinetiklimitierten Bereich ist die ablaufende Reaktion sehr langsam und läuft daher weit entfernt von der Blase in der Bulkphase ab. Die aus der Sicht der Reaktion ideal vermischten Verhältnisse können durch alle reduzierten Modelle abgebildet werden. Auch das Grenzflächenmodell (OEM) bildet durch die Kopplung mit dem Modell eines idealen Rohrreaktors die langsamen Reaktionen ab.

STOFFTRANSPORTLIMITIERTER BEREICH ($Da_1 > 10$): Im stofftransportlimitierten Bereich läuft die Reaktion sehr schnell beziehungsweise instantan an der Blasenoberfläche ab. Diese schnellen, lokal sehr begrenzten Vorgänge werden ausschließlich durch das Grenzflächenmodell und in Folge dessen auch durch das Compartment-Modell abgebildet. Aufgrund der idealisierten Zugabe des Gases

B können weder der ideale Rohrreaktor noch das Early-Mixing-Modell die Limitierung durch den Stofftransport abbilden.

MISCHUNGSMASKIERTER ÜBERGANGSBEREICH ($0,0001 < Da_1 < 10$): Im Mischungsmaskierten Bereich läuft die Reaktion sowohl an der Blasenoberfläche als auch im Nachlauf der Blase ab. Mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit nimmt die Selektivität der Spezies C bis auf Null ab. Ausgehend vom kinetiklimitierten Bereich wandert die Reaktion mit zunehmender Geschwindigkeit in den Nachlauf der Blase. Die nicht-ideale Vermischung im Blasenachlauf wird durch das Early-Mixing-Modell abgebildet und bestätigt damit die Notwendigkeit der Modellierung des Nachlaufes. Nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu, wandert die Reaktion vom Nachlauf der Blase an dessen Oberfläche, sodass für $Da_1 > 0,1$ das EMM die Reaktion nicht mehr sinnvoll abbilden kann. Bei $Da_1 = 0,5$ schneiden sich die Kurven des EMMs und des OEMs. Für $Da_1 > 0,5$ gibt das OEM den Reaktionsverlauf qualitative zunehmend besser wieder, wodurch die zunehmende Notwendigkeit die Grenzschicht an der Blasenoberfläche darzustellen verdeutlicht wird.

Durch die Kombination des EMM und des OEM ist das CM in der Lage sowohl die Vorgänge im Nachlauf als auch an der Oberfläche der Blase abzubilden. Damit kann das CM den Mischungsmaskierten Bereich deutlich besser wiedergeben als die anderen Modelle. Im Bereich von $0,01 > Da_1 > 1$ ist das CM das einzige Modell, das den qualitativen Verlauf der Selektivität darstellen kann. Dies zeigt, dass in diesem Bereich sowohl der Einfluss der Abläufe an der Blasenoberfläche als auch die im Blasenachlauf eine wichtige Rolle spielen und nicht zu vernachlässigen sind.

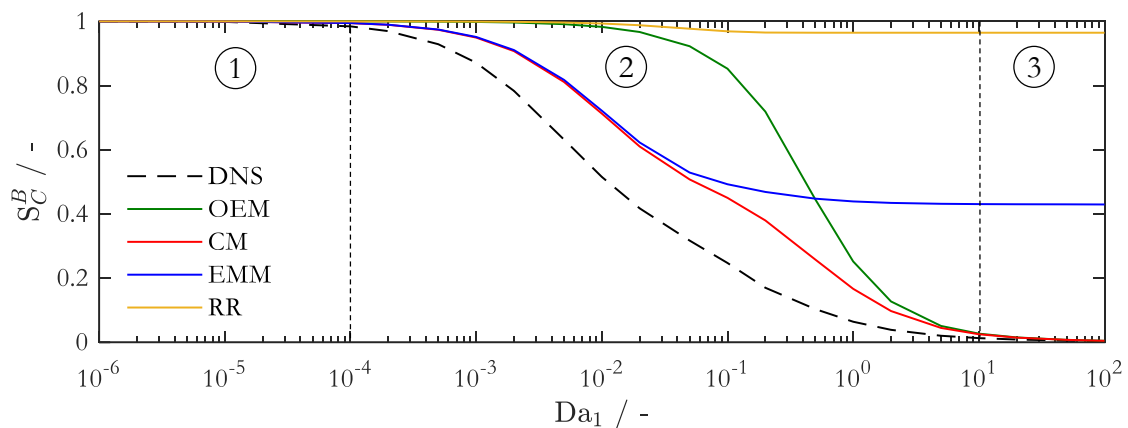


Abb. 7.13: Vergleich der reduzierten Modelle mit der DNS für eine Folgereaktion. Auftragung der Selektivität von C bezüglich B als Funktion der Damköhler-Zahl erster Ordnung bei $Re = 30$. OEM: Grenzflächenmodell, CM: Compartment-Modell, EMM: Early-Mixing-Modell, RR: idealer Rohrreaktor, ①: kinetiklimitierter Bereich, ②: Mischungsmaskierter Bereich, ③: stofftransportlimitierter Bereich

Trotz der Wiedergabe des qualitativen Verlaufes der Selektivität durch das Compartment-Modell sind im Mischungsmaskierten Bereich deutliche quantitative Abweichungen gegenüber der DNS-Rechnung zu erkennen. Diese Abweichungen können auf die beiden Bestandteilen EMM und OEM zurückgeführt und wie folgt begründet werden:

Die Modellannahme, dass der Volumenstrom, der in den Nachlauf der Blase fließt, mit einer einzigen Verweilzeitverteilung dargestellt werden kann, ist eine starke Vereinfachung und führt zu Fehlern im EMM. Verweilzeitmessungen, bei denen die Zugabe des Tracer-Partikels in ζ -Richtung aufgeteilt wurde, zeigen, dass die Verweilzeitverteilung eines Partikels im Blasenachlauf von dessen Abstand von der Grenzfläche abhängt (siehe Abb. 7.14). Ein Tracer-Partikel, das sich nahe an der Blase befindet ($\zeta = 0 \dots \frac{1}{4}\delta^L$) verweilt deutlich länger in dessen Nachlauf. Es wird in den stehenden Wirbel hinter der Blase transportiert und dort festgehalten. In diesem Bereich nahe der Blasenoberfläche ist auch die Konzentration des gasförmigen Eduktes B, sowie die Konzentration der Produkte am höchsten. Tracer-Partikel die weiter von der Blasenoberfläche entfernt sind ($\zeta = \frac{1}{4}\delta^L \dots \delta^L$) fließen demgegenüber größtenteils am Wirbel vorbei und haben daher eine deutlich geringere Verweilzeit.

Die Mittelung der in Abb. 7.14 dargestellten Verweilzeitsummen entspricht der im EMM und CM verwendeten Verweilzeitverteilung. Diese Mittelung führt zu der Überschätzung der Konzentration an A sowie der Unterschätzung der Konzentrationen von B und C im Wirbel. Infolgedessen wird die zweite Reaktion gehemmt und damit im Verhältnis zur ersten unterschätzt. Dies wiederum führt zu einer Überschätzung der Selektivität von C bezüglich B.

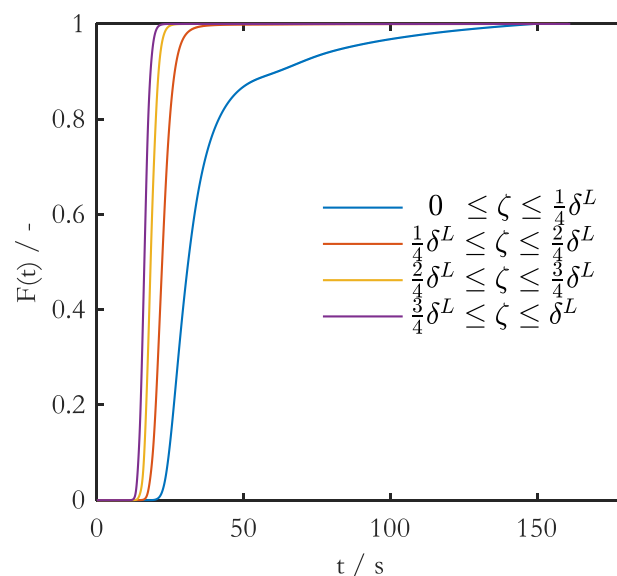


Abb. 7.14: Verweilzeitsummenfunktion des Blasenachlaufes bei $Re = 30$ mit Tracer-Zugabe in verschiedenen Abständen zur Blasenoberfläche.

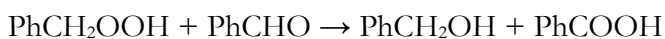
Die Abweichung für schnelle Reaktionen, die hauptsächlich an der Blasenoberfläche ablaufen sind auf die zuvor gezeigten Abweichungen im Stofftransport im Grenzflächenmodell zurückzuführen.

7.2.4 Toluoloxidation

Für die Berechnung der Toluoloxidation nach dem Reaktionsmodell, wie es in Kapitel 3 bestimmt wurde, sind für die Auftragung der Selektivitäten der einzelnen Produkte bezüglich des Sauerstoffs die gleichen Trends zu erkennen wie bei der zuvor vorgestellten Folgereaktion (siehe Abb. 7.15). Hierbei kommt es aufgrund der geänderten Stoffdaten lediglich zu einer Verschiebung der Damköhler-Zahl. Auch hier sind die drei Reaktionsbereiche bestimmbar und das CM gibt die Ergebnisse der DNS am besten wieder. Vor allem im Bereich $Da_1 = 1 \dots 100$ beschreibt das CM den Verlauf der Selektivität deutlich genauer als die anderen Modelle.

Auffällig ist dabei, dass die Abweichungen der Modelle für die verschiedenen Komponenten variiert. Für die Selektivität der Benzoesäure wird der Übergangsbereich vom CM und vom OEM nahezu gleichwertig beschreiben. Dies deutet darauf hin, dass die Produktion der Benzoesäure hauptsächlich in der Grenzschicht abläuft. Die Maxima der Selektivität des Benzaldehyds liegen mit $Da_{1,max,CM} = 40$ und $Da_{1,max,OEM} = 80$ am weitesten auseinander, was darauf schließen lässt, dass dessen Produktion wesentlich durch das EMM und damit durch den Nachlauf der Blase beeinflusst wird.

Dies ist mit der Abhängigkeit der Reaktionen von Sauerstoff zu erklären, der wiederum bei zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich in der Grenzschicht an der Blasenoberfläche anzutreffen ist. Während die Produktion der Säure, die hauptsächlich über die Reaktionen R1 bis R4 abläuft, stark von der Konzentration des Sauerstoffes abhängt, wird das Benzaldehyd auch durch die Reaktion R5



R5

produziert. Diese wiederum ist unabhängig von der Konzentration an Sauerstoff und wird zusätzlich durch die Säure katalysiert. Sie läuft damit vor allem im Wirbel und im Nachlauf der Blase bei erhöhter Säurekonzentration ab.

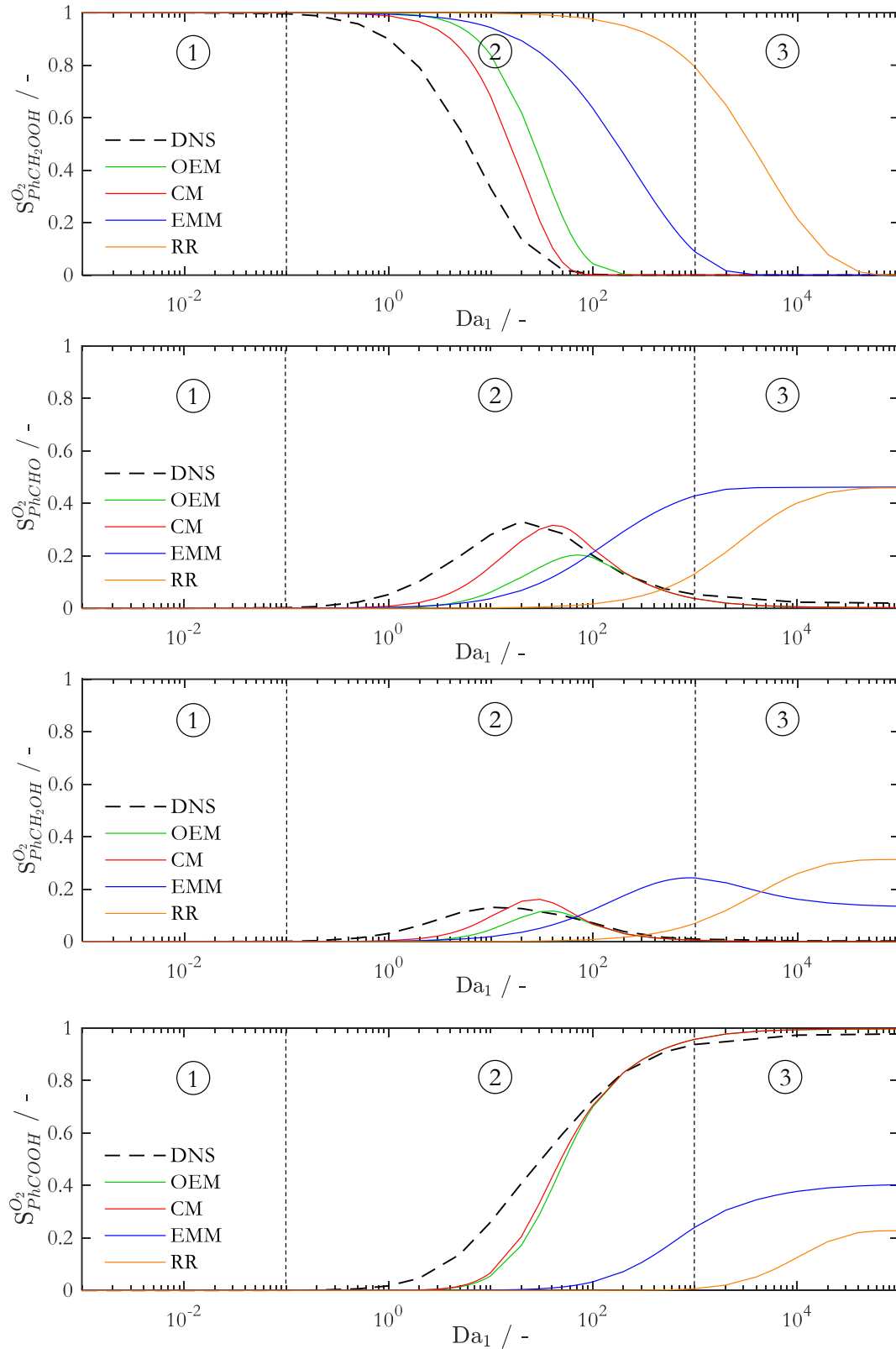


Abb. 7.15: Vergleich der reduzierten Modelle mit der DNS für die Toluoloxidation. Auftragung der Selektivität von C bezüglich B als Funktion der Damköhler-Zahl erster Ordnung bei $Re = 30$. OEM: Grenzflächenmodell, CM: Compartment-Modell, EMM: Early-Mixing-Modell, RR: idealer Rohrreaktor, (1): kinetiklimitierter Bereich, (2): Mischungsmaskierter Bereich, (3): stofftransportlimitierter Bereich

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Reaktionskinetik beschleunigt wurde um den gesamten Bereich von Da_1 abzubilden. Für die Toluoloxidation mit der in Kapitel 3 bestimmten Kinetik ergibt sich bei einer Aufstiegs geschwindigkeit von $Re = 100$ eine Damköhler-Zahl von $Da_1 = 0,012$. Damit ist die Toluoloxidation, wie in Kapitel 5 experimentell gezeigt, nicht durch die Fluid dynamik beeinflussbar.

7.3 Modellerweiterungen

Um die im vorherigen Kapitel gezeigten Abweichungen des Compartment-Modells zu den Ergebnissen der DNS-Berechnung zu reduzieren werden folgende Modellerweiterungen vorgeschlagen:

DETAILLIERTER BESTIMMUNG DER VERWEILZEITVERTEILUNG: Bisher wird angenommen, dass das komplette Fluidelement des Grenzflächenmodells in den Nachlauf der Blase fließt und dort gemäß einer Verweilzeitverteilung verweilt. Wie in Abb. 7.14 gezeigt ist diese Annahme nicht zutreffend. Stattdessen solle nur ein Teil des Fluidelementes in den Nachlauf der Blase fließen, beziehungsweise den verschiedenen Schichten des Fluidelementes verschiedene Verweilzeitverteilungen zugeordnet werden.

KONVEKTION IN ζ -RICHTUNG: die Auftragung des Geschwindigkeitsfeldes in der Grenzschicht zeigt einen konvektiven Transport aus der Grenzschicht heraus bei einem Winkel von $\theta = 90^\circ \dots 150^\circ$. Dies führt zu einer Streckung des Konzentrationsprofils in der Grenzschicht. Wird dieser Effekt durch die Implementierung einer Konvektion in ζ -Richtung berücksichtigt, kann die Integration in s -Richtung über $\theta = 90^\circ$ hinaus durchgeführt werden. Der Abtransport würde dann nicht mehr nur durch das Ende der Integration bei einem definierten Winkel θ berechnet, sondern auch durch den konvektiven Transport über die Bilanzgrenze bei $\zeta = \delta^L$.

ABLÖSEWINKEL IN ABHÄNGIGKEIT DER REYNOLDS-ZAHL: 2004 verglichen Wu et al. numerische Ergebnisse aus CFD-Simulationen einer 2D-Zylinderumströmung mit experimentellen Daten einer in Seifenwasser aufsteigenden Blase [96]. Für Reynolds-Zahlen kleiner 280 konnten sie dabei die Korrelation $\theta_s = 101,5 + 155,2 Re^{-0,5}$ ermitteln. Durch diese oder ähnliche Korrelationen kann der Ablöswinkel und damit die Übergabe zwischen OEM und EMM in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl berücksichtigt werden, wodurch die Darstellung des Stoffübergangs besser abgebildet wird.

STOFFÜBERGANG AN BLASENUNTERSEITE: Der Stoffübergang, der auf der Südhalbkugel der Blase stattfindet, wird im vorgestellten Modell nicht berücksichtigt. Um die Verbesserung des Stoffübergangs durch die dynamische Ablösung des Wirbels (siehe Abb. 7.11) darzustellen muss dieser mit

in das CM-Modell aufgenommen werden. Da das hierbei übertragene Gas direkt in den Wirbel der Blase gelangt könnte dies mittels einer zusätzlichen Quelle im EMM berücksichtigt werden.

7.4 Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war es ein reduziertes Modell zur Darstellung der Abläufe einer reaktiven Blasenstromung im Mischungsmaskierten Bereich zu entwickeln. Das Modell soll dabei die Abhängigkeiten zwischen Stoffübergang, Fluidodynamik und chemischer Reaktion abbilden können. Das entwickelte Compartment-Modell bestehend aus einem Grenzschichtmodell und dem Early-Mixing-Modell erfüllt diese Zielsetzung.

Das Grenzschichtmodell beschreibt dabei die Vorgänge an der Blasenoberfläche. Es basiert auf dem Oberflächenenerneuerungsmodell nach Higbie mit der Erweiterung um eine Initialisierung an der Staupunktstromlinie und ein aufgeprägtes laminares Geschwindigkeitsprofil. Die Validierung des Grenzflächenmodells und der eingeführten Modifikationen gegenüber dem OEM nach Higbie erfolgte durch die Betrachtung des Stoffüberganges ohne Reaktion. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das Grenzflächenmodell den Stoffübergang für Reynolds-Zahlen kleiner 60 sehr gut abbildet. Die Beschleunigung des Stoffübergangs durch die dynamische Blasenablösung bei Reynolds-Zahlen größer 60 kann jedoch nicht dargestellt werden. Um dies in das Modell mit aufzunehmen, muss es um den Stoffübergang auf der Blasenrückseite erweitert werden.

Die Darstellung des Nachlaufes der Blase erfolgt durch das Early-Mixing-Modell. Die Bestimmung der hierfür notwendigen Verweilzeitverteilung erfolgte über die Zugabe eines Tracers am Äquator der Blase.

Anhand der Betrachtung einer Folgereaktion und der Toluoloxidation konnte gezeigt werden, **das Compartment-Modell in der Lage ist, den kompletten Verlauf der Selektivität aller Komponenten qualitativ abzubilden.** Vor allem im Mischungsmaskierten Bereich gelingt die Darstellung der Reaktionen, die sowohl an der Oberfläche als auch in Nachlauf einer Blase ablaufen, deutlich besser als bei bisher zur Verfügung stehenden Modellen. Um in Zukunft auch eine quantitative Vorhersage treffen zu können sind Modellerweiterungen vorgeschlagen, um das Early-Mixing-Modell und das Grenzschichtmodell zu verfeinern und die Austauschströme zwischen den Modellteilen realistischer zu modellieren.

Die Betrachtung der Toluoloxidation zeigte, dass die Produktion der Benzoesäure nahezu ausschließlich in der Grenzschicht an der Blasenoberfläche abläuft. Die Produktion des Benzaldehyds demgegenüber auch vom Nachlauf der Blase beeinflusst wird.

Das hier entwickelte Compartment-Modell hat das Potenzial, die Wechselwirkungen zwischen Stoffübergang, Fluidodynamik und der chemischen Reaktion korrekt abzubilden und in großskalige Euler-Euler oder Euler-Lagrange Simulationen zu übertragen und dort z.B. die Abhängigkeit der Reaktion von der Blasengröße wiedergeben zu können

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neues Reaktorkonzept zur Bestimmung der Reaktionskinetik einer Gas-Flüssig-Synthese entwickelt und erfolgreich realisiert. In diesem neuen Aufbau wurden Experimente in homogener Flüssigphase durchgeführt und ein kinetisches Modell entwickelt. Als Modellsystem wurde die Oxidation von Toluol verwendet. Da die Experimente entkoppelt vom Stoffübergang in homogener flüssiger Phase durchgeführt wurden, ist das entwickelte kinetische Modell nicht stofftransportlimitiert. Damit ist es auch unabhängig von den Betriebsbedingungen, die den Stofftransport beeinflussen, und kann somit universell in numerischen Modellen eingesetzt werden. Für die Untersuchung wurde eine neue Methodik zur Analyse der Sauerstoffkonzentration in einer organischen Flüssigkeit bei erhöhtem Druck entwickelt und eingesetzt.

Das entwickelte kinetische Modell beschreibt die experimentellen Daten für industriell relevante Sauerstoffkonzentrationen sehr gut. Für hohe Sauerstoffkonzentrationen wird eine weitere Untersuchung des Reaktionsmechanismus und seiner Veränderung aufgrund dieser hohen Konzentrationen empfohlen. Thermochemische Berechnungen könnten einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen leisten. Für die Untersuchung einzelner Reaktionszweige können Zwischenprodukte während der Reaktion zudosiert werden.

Um weiterhin die physiko-chemischen Prozesse und ihre Wechselwirkungen innerhalb eines Mehrphasenreaktors zu beschreiben, wurde die ermittelte Reaktionskinetik in einem numerischen Modell einer einzelnen aufsteigenden Blase angewandt. Ausgehend von der Vorstellung einer gleichmäßigen Verteilung aller Blasen im Reaktor, wird eine einzelne aufsteigende Blase als repräsentatives Elementarvolumen (REV) betrachtet.

Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die ermittelte Reaktionskinetik zu langsam ist, um durch die Fluidodynamik einer Blasenumströmung beeinflusst zu werden. Dies wurde durch eine experimentelle Studie an einer optisch zugänglichen Hochdruckblasensäule verifiziert. Neben der Verifizierung der oben genannten Aussage konnte gezeigt werden, dass die Blasensäule aufgrund der aufsteigenden Blasen ideal durchmischt ist und als idealer Semi-Batch-Reaktor modelliert werden kann.

In weiterführenden numerischen Studien wurde die Mischungsmaskierung der Blasenströmung mit Hilfe des REV-Modells und mittels einer Beschleunigung der Reaktionskinetik näher untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass die physiko-chemischen Prozesse einer reaktiven Blasenströmungen in Abhängigkeit ihrer relativen Geschwindigkeit zueinander in drei charakteristische Bereiche eingeteilt werden können:

- Kinetiklimitierter Bereich ($Da_1 < 0,1$): Beschreibt langsame Reaktionen im Vergleich zur Fluidodynamik, die in der Bulkphase stattfinden.
- Mischungsmaskierter Übergangsbereich ($0,1 < Da_1 < 1000$): Beschreibt Zwischenreaktionen auf einer ähnlichen Zeitskala wie die Fluidodynamik. Reaktionen finden an der Blasenoberfläche und in ihrer Umgebung statt.
- Stofftransportlimitierter Bereich ($Da_1 > 1000$): Beschreibt sehr schnelle Reaktionen im Vergleich zur Fluidodynamik, die ausschließlich an der Blasenoberfläche und in ihrer Umgebung stattfinden.

Für Reaktionen im Mischungsmaskierten Bereich konnte eine starke Abhängigkeit von den Stofftransporteigenschaften und der Fluidodynamik der Blasenströmung aufgezeigt werden. Dieser Einfluss wird durch die nicht-ideale Vermischung aufgrund des Blasennachlaufs erzeugt. Für mittlere Reynolds-Zahlen $5 < Re < 54$ bildet sich ein stationärer Wirbel aus, der zu einer Transportbarriere zwischen seinem Inneren und seinem Äußeren führt. Mit beginnender Wirbelablösung (bei $Re = 54$), löst sich die Transportbarriere auf, sodass sich der Reaktionsablauf wieder dem eines ideal durchmischten Reaktors annähert.

Um die Mischungsmaskierung und dessen Einfluss auf das entstehende Produktspektrum in großskaligen Simulationen zur Auslegung von Mehrphasenreaktoren zu integrieren, wurde weiterhin ein reduziertes Modell einer Blasenströmung erarbeitet. Das entwickelte Compartment-Modell bestehend aus einem Grenzschichtmodell für die Darstellung der Vorgänge an der Blasenoberfläche und dem Early-Mixing-Modell für die Abbildung der nicht idealen Vermischung im Nachlauf der Blase. Das Modell gibt den Verlauf der Selektivitäten aller Komponenten qualitativ wieder. Im Mischungsmaskierten Übergangsbereich bildet es das entstehende Produktspektrum deutlich besser ab als bisher zur Verfügung stehende Modelle. Um diese Vorhersage weiter zu verbessern, wurden einige Modellerweiterungen vorgeschlagen.

9. Literaturverzeichnis

- [1] U. Nicken, "Vorlesungsskript zur Vorlesung 'Chemische Reaktionstechnik 1,'" 2011.
- [2] M. Kraume, "Blasensäulen," in *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 603–635.
- [3] N. . Deen, R. F. Mudde, J. A. M. Kuipers, P. Zehner, and M. Kraume, "Bubble Columns," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 38, no. 8, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 382–391.
- [4] P. Rollbusch *et al.*, "Bubble columns operated under industrially relevant conditions – Current understanding of design parameters," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 126, pp. 660–678, Apr. 2015.
- [5] M. Becker, M. Tuinier, P. Rollbusch, G. Skillas, and M. Orabi, "Mehrphasenreaktoren: Zusammenspiel von Prozessentwicklung und Hydrodynamik," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 84, no. 8, pp. 1223–1223, 2012.
- [6] P. L. Mills and R. V. Chaudhari, "Reaction engineering of emerging oxidation processes," *Catal. Today*, vol. 48, no. 1–4, pp. 17–29, Jan. 1999.
- [7] R. Schäfer, "Bubble Interactions , Bubble Size Distributions and Reaction Kinetics for the Autocatalytic Oxidation of Cyclohexane," Universität Stuttgart, 2004.
- [8] R. Rzehak and E. Krepper, "CFD modeling of bubble-induced turbulence," *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 55, pp. 138–155, Oct. 2013.
- [9] J. Baldyga and J. R. Bourne, "A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction Part II Micromixing in the light of turbulence theory," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 28, no. 4–6, pp. 243–258, 1984.
- [10] P. S. Weber, H. Marschall, and D. Bothe, "Highly accurate two-phase species transfer based on ALE Interface Tracking," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 104, pp. 759–773, Jan. 2017.
- [11] U. Nicken, "Vorlesungsskript zur Vorlesung 'Chemische Reaktionstechnik 2,'" 2014.
- [12] H. Kierzkowska-Pawlak, "Determination of Kinetics in Gas-Liquid Reaction Systems. An Overview," *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 19, no. 2, pp. 175–196, Jan. 2012.
- [13] T. Morimoto and Y. Ogata, "Kinetics of the autoxidation of toluene catalysed by cobaltic acetate," *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, vol. 125, no. 740, p. 62, 1967.
- [14] T. Morimoto and Y. Ogata, "Kinetics of the autoxidation of toluenes catalysed by cobaltic acetate. Part II. Effects of benzaldehyde, cobalt, and substituent," *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, p. 1353, 1967.

- [15] G. Vasvári and D. Gál, "Self-Reaction of Benzylperoxy Radicals in the Oxidation of Toluene. A Chemiluminescence and Product Study," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 97, no. 1, pp. 22–28, Jan. 1993.
- [16] C. F. Hendriks, H. C. A. van Beek, and P. M. Heertjes, "The Kinetics of the Autoxidation of Aldehydes in the Presence of Cobalt(II) and Cobalt(III) Acetate in Acetic Acid Solution," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 17, no. 3, pp. 260–264, 1978.
- [17] I. Hermans, J. Peeters, L. Vereecken, and P. a Jacobs, "Mechanism of Thermal Toluene Autoxidation," *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 18, pp. 2678–2688, Dec. 2007.
- [18] J. A. A. Hoorn, J. Van Soolingen, and G. F. Versteeg, "Modelling Toluene Oxidation: Incorporation of Mass Transfer Phenomena," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, no. 2, pp. 187–195, Feb. 2005.
- [19] J. A. A. Hoorn, P. L. Alsters, and G. F. Versteeg, "A Kinetic Model for Toluene Oxidation Comprising Benzylperoxy Benzoate Ester as Reactive Intermediate in the Formation of Benzaldehyde," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 3, no. 1, May 2005.
- [20] Tang and B. Liang, "Kinetics of the Liquid-Phase Oxidation of Toluene by Air," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 20, pp. 6442–6448, Sep. 2007.
- [21] P. Tan, S. Tang, and B. Liang, "Kinetic Models for Liquid-Phase Catalytic Oxidation of Toluene to Benzoic Acid With Pure Oxygen," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 197, no. 7, pp. 953–962, Mar. 2010.
- [22] K. Sakota, Y. Kamiya, and N. Ohta, "The Autoxidation of Toluene Catalyzed with Cobalt Monobromide in Acetic Acid," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 41, no. 3, pp. 641–646, Mar. 1968.
- [23] H. V. Borgaonkar, S. R. Raverkar, and S. B. Chandalia, "Liquid phase oxidation of toluene to benzaldehyde by air," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 23, no. 3, pp. 455–458, Sep. 1984.
- [24] S. S. Kamath and S. B. Chandalia, "Liquid phase oxidation of cyclohexanone to adipic acid by air in acetic acid solution," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, vol. 23, no. 6, pp. 469–478, Apr. 1973.
- [25] G. F. Froment, K. B. Bischoff, and J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Third. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [26] C. F. Hendriks, H. C. A. van Beek, and P. M. Heertjes, "The Oxidation of Substituted Toluenes by Cobalt(III) Acetate in Acetic Acid Solution," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 17, no. 3, pp. 256–260, 1978.
- [27] C.-C. Guo, Q. Liu, X.-T. Wang, and H.-Y. Hu, "Selective liquid phase oxidation of toluene with air," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 282, no. 1–2, pp. 55–59, Mar. 2005.
- [28] J. F. Black, "Metal-catalyzed autoxidation. The unrecognized consequences of metal-hydroperoxide complex formation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 2, pp. 527–535, Jan. 1978.
- [29] T. V. Bukharkina and N. G. Digurov, "Kinetics of Aerobic Liquid-Phase Oxidation of Organic Compounds," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 8, no. 3, pp. 320–329, May 2004.
- [30] I. Hermans, T. L. Nguyen, P. a. Jacobs, and J. Peeters, "Autoxidation of Cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiment," *ChemPhysChem*, vol. 6, no. 4,

- pp. 637–645, Apr. 2005.
- [31] I. Hermans, P. A. Jacobs, and J. Peeters, “Understanding the autoxidation of hydrocarbons at the molecular level and consequences for catalysis,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 251, no. 1–2, pp. 221–228, May 2006.
- [32] L. Sandhiya and H. Zipse, “Initiation Chemistries in Hydrocarbon (Aut)Oxidation,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 21, no. 40, pp. 14060–14067, Sep. 2015.
- [33] L. Sandhiya and H. Zipse, “O–O bond homolysis in hydrogen peroxide,” *J. Comput. Chem.*, vol. 38, no. 25, pp. 2186–2192, 2017.
- [34] L. Sandhiya and H. Zipse, “Radical-Pair Formation in Hydrocarbon (Aut)Oxidation,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 25, no. 36, pp. 8604–8611, Jun. 2019.
- [35] J. G. Khinast, “Impact of 2-D bubble dynamics on the selectivity of fast gas–liquid reactions,” *AIChE J.*, vol. 47, no. 10, pp. 2304–2319, Oct. 2001.
- [36] W. L. Haberman and R. K. Morton, “An experimental investigation of the drag and shape of air bubbles rising in various liquids.” David W. Taylor Model Basin, Washington, D.C. :, pp. 1–68, 1953.
- [37] D. Bhaga and M. E. Weber, “Bubbles in viscous liquids: shapes, wakes and velocities,” *J. Fluid Mech.*, vol. 105, p. 61, Apr. 1981.
- [38] L.-S. Fan and K. Tsuchiya, *Bubble Wake Dynamics in Liquids and Liquid-Solid Suspensions*. Biston: Butterworth-Heinemann, 1990.
- [39] G. R. Ryskin and L. G. Leal, “Numerical Solution of Free-Boundary Problems in Fluid-Mechanics, Part 2. Buoyancy Driven Motion of a Gas Bubble Through a Quiescent Liquid,” *J. Fluid Mech.*, vol. 148, no. 19, pp. 19–25, 1984.
- [40] S. Schütz, “Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik,” Stuttgart, 2010.
- [41] W. K. Lewis and W. G. Whitman, “Principles of Gas Absorption,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 12, pp. 1215–1220, Dec. 1924.
- [42] W. G. Whitman, “The two film theory of gas absorption,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 5, no. 5, pp. 429–433, May 1962.
- [43] R. Higbie, “Rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure,” *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 31, p. 365, 1935.
- [44] R. B. MacMullin and M. Weber, “The theory of short-circuiting in continuous-flow mixing vessels in series and kinetics of chemical reactions in such systems,” *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 2, pp. 409–458, 1935.
- [45] P. V. Danckwerts, “Continuous flow systems,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–13, Feb. 1953.
- [46] H. S. Fogler, “Models for Nonideal Reactors,” in *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 5th Editio., Prentice Hall, 2016, pp. 845–893.
- [47] P. V. Danckwerts, “The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 8, no. 1–2, pp. 93–102, 1958.
- [48] T. N. Zwietering, “The degree of mixing in continuous flow systems,” *Chem. Eng. Sci.*, vol.

- 11, no. 1, pp. 1–15, 1959.
- [49] H. S. Fogler, “Predicting Conversion Directly from the Residence Time Distribution,” in *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 5th Editio., Prentice Hall, 2016, pp. 807–844.
- [50] Z. Mao and C. Yang, “Micro-mixing in chemical reactors: A perspective,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 4, pp. 381–390, 2017.
- [51] J. Cheng, X. Feng, D. Cheng, and C. Yang, “Retrospect and perspective of micro-mixing studies in stirred tanks,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 1, pp. 178–190, 2012.
- [52] R. J. Santos, M. M. Dias, and J. C. B. Lopes, “Mixing through half a century of chemical engineering,” in *Single and Two-phase Flows on Chemical and Biomedical Engineering*, R. Dias, A. A. Martins, R. Lima, and T. M. Mata, Eds. Bentham Science Publishers, 2012, pp. 79–112.
- [53] H. S. Fogler, “Distributions of residence times for chemical reactors,” in *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th editio., Prentice Hall, 2006, pp. 867–944.
- [54] H. S. Fogler, “Residence Time Distribution in Chemical Reactors,” in *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 5th Editio., Prentice Hall, 2016, pp. 767–806.
- [55] J. Gross and G. Sadowski, “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 1244–1260, 2001.
- [56] Chemsafe, “Sicherheitstechnische Kenngrößen,” vol. 6, 2014.
- [57] T. S. A. GmbH and A. Gulde, “Schulungsunterlagen Grundlagen Explosionsschutz,” 2014.
- [58] M. R. Brooks and D. A. Crowl, “Flammability envelopes for methanol, ethanol, acetonitrile and toluene,” *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 20, no. 2, pp. 144–150, Mar. 2007.
- [59] M. Goethals, B. Vanderstraeten, J. Berghmans, G. De Smedt, S. Vliegen, and E. Van’t Oost, “Experimental study of the flammability limits of toluene–air mixtures at elevated pressure and temperature,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 70, no. 3, pp. 93–104, Dec. 1999.
- [60] N. I. of S. and Technology, “NIST Chemistry WebBook.” [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. [Accessed: 01-Jan-2019].
- [61] S. Suresh, V. Srivastava, and I. Mishra, “Techniques for oxygen transfer measurement in bioreactors: a review,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 84, no. 8, pp. 1091–1103, Aug. 2009.
- [62] Stern and Volmer, “Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz,” *Physikalische Zeitschrift*, vol. 10, 1919.
- [63] H. Ramesh *et al.*, “Measurement of oxygen transfer from air into organic solvents,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 91, no. 3, pp. 832–836, Mar. 2016.
- [64] M. Quaranta, M. Murkovic, and I. Klimant, “A new method to measure oxygen solubility in organic solvents through optical oxygen sensing,” *Analyst*, vol. 138, no. 21, pp. 6243–5, 2013.
- [65] P. Luehring and A. Schumpe, “Gas solubilities (hydrogen, helium, nitrogen, carbon monoxide, oxygen, argon, carbon dioxide) in organic liquids at 293.2 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 34, no. 2, pp. 250–252, Apr. 1989.
- [66] R. Hiatt and C. McColeman, “Catalysis of the Reduction of Hydroperoxides by

- Triphenylphosphine,” *Can. J. Chem.*, vol. 49, no. 10, pp. 1712–1715, 1971.
- [67] R. Hiatt, R. J. Smythe, and C. McColeman, “The Reaction of Hydroperoxides with Triphenylphosphine,” *Can. J. Chem.*, vol. 49, no. 10, pp. 1707–1711, 1971.
- [68] D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Arluck, and M. G. Syz, “Oxidations of Acyclic Alkenes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 4, pp. 967–977, 1967.
- [69] J. H. Teles, I. Hermans, G. Franz, and R. A. Sheldon, “Oxidation,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, pp. 1–103.
- [70] F. Brühne and E. Wright, “Benzaldehyde,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [71] F. Brühne and E. Wright, “Benzyl Alcohol,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [72] D. Darmana, R. L. B. Henket, N. G. Deen, and J. A. M. Kuipers, “Detailed modelling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model: Chemisorption of CO₂ into NaOH solution, numerical and experimental study,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, pp. 2556–2575, 2007.
- [73] R. Hill, “Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, no. 5, pp. 357–372, Sep. 1963.
- [74] G. Besagni, F. Inzoli, and T. Ziegenhein, “Two-Phase Bubble Columns: A Comprehensive Review,” *ChemEngineering*, vol. 2, no. 2, p. 13, Mar. 2018.
- [75] M. Bothe and M. Schlüter, “Modellierungsparameter für Blasenströmungen,” *Chemie Ing. Tech.*, vol. 85, no. 7, pp. 1023–1035, Jul. 2013.
- [76] M. Falcone, D. Bothe, and H. Marschall, “3D direct numerical simulations of reactive mass transfer from deformable single bubbles: An analysis of mass transfer coefficients and reaction selectivities,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 177, pp. 523–536, Feb. 2018.
- [77] C. R. Wilke and P. Chang, “Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions,” *AIChE J.*, vol. 1, no. 2, pp. 264–270, Jun. 1955.
- [78] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O’Connell, *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill: New York, 1987.
- [79] N. Rübiger and M. Schlüter, *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [80] inspire AG, “Homepage inspire AG.” [Online]. Available: <https://www.inspire.ethz.ch/de/forschung-fuer-die-industrie/additive-fertigung-3d-druck-design-for-am/kunststoff-keramik/>. [Accessed: 01-Apr-2018].
- [81] Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH, “Homepage Queick-Ohm.” [Online]. Available: <http://www.quick-keramik.de>. [Accessed: 01-Apr-2018].
- [82] Teledyne Dalsa, “Homepage Teledyne Dalsa.” [Online]. Available: <https://www.teledynedalsa.com>. [Accessed: 01-Apr-2018].
- [83] Stemmer Imaging AG, “Homepage Stemmer Imaging.” [Online]. Available: <https://www.stemmer-imaging.com/de-de/produkte/serie/dalsa-genie-nano/>. [Accessed:

- 01-Apr-2018].
- [84] Sill Optics GmbH & Co. KG, "Homepage Sill Optics." [Online]. Available: <https://www.silloptics.de/>. [Accessed: 01-Apr-2018].
- [85] J. G. Khinast, D. Luss, T. M. Leib, and M. P. Harold, "Impact of an undesired reaction on a boiling slurry reactor," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 2295–2303, 1999.
- [86] J. G. Khinast, A. A. Koynov, and T. M. Leib, "Reactive mass transfer at gas–liquid interfaces: impact of micro-scale fluid dynamics on yield and selectivity of liquid-phase cyclohexane oxidation," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 17, pp. 3961–3971, Sep. 2003.
- [87] A. A. Koynov and J. G. Khinast, "Effects of hydrodynamics and Lagrangian transport on chemically reacting bubble flows," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 18, pp. 3907–3927, Sep. 2004.
- [88] A. A. Koynov, J. G. Khinast, and G. Tryggvason, "Mass transfer and chemical reactions in bubble swarms with dynamic interfaces," *AIChE J.*, vol. 51, no. 10, pp. 2786–2800, 2005.
- [89] A. A. Koynov and J. G. Khinast, "Micromixing in Reactive, Deformable Bubble, and Droplet Swarms," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 13–23, Jan. 2006.
- [90] P. V. Danckwerts, "Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 1460–1467, Jun. 1951.
- [91] S. Radl, D. Suzzi, and J. G. Khinast, "Fast Reactions in Bubbly Flows: Film Model and Micromixing Effects," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 21, pp. 10715–10729, Nov. 2010.
- [92] M. W. Hlawitschka, P. Kováts, K. Zähringer, and H. J. Bart, "Simulation and experimental validation of reactive bubble column reactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 170, pp. 306–319, 2017.
- [93] C. Wylock, A. Larcy, P. Colinet, T. Cartage, and B. Haut, "Direct numerical simulation of bubble–liquid mass transfer coupled with chemical reactions: Influence of bubble shape and interface contamination," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 381, no. 1–3, pp. 130–138, May 2011.
- [94] E. P. van Elk, M. C. Knaap, and G. F. Versteeg, "Application of the Penetration Theory for Gas–Liquid Mass Transfer Without Liquid Bulk," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 85, no. 4, pp. 516–524, Jan. 2007.
- [95] H. D. Baehr and K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, 5th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [96] M. H. Wu, C. Y. Wen, R. H. Yen, M. C. Weng, and A. B. Wang, "Experimental and numerical study of the separation angle for flow around a circular cylinder at low Reynolds number," *J. Fluid Mech.*, vol. 515, no. September 2004, pp. 233–260, 2004.
- [97] E. V. Boikov, M. V. Vishnetskaya, a. N. Emel'yanov, I. S. Tomskii, and N. V. Shcherbakov, "The selective catalytic oxidation of toluene," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 82, no. 13, pp. 2233–2237, Dec. 2008.
- [98] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan, and F. Mayinger, *Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [99] L. C. Clark Jr., R. Wolf, D. Granger, and Z. Taylor, "Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography," *J. Appl. Physiol.*, vol. 6, no. 3, pp. 189–193, 1953.
- [100] J. W. Severinghaus and P. B. Astrup, "History of blood gas analysis. IV. Leland Clark's

- oxygen electrode,” *J. Clin. Monit.*, vol. 2, no. 2, pp. 125–139, 1986.
- [101] HACH LANGE GmbH, “Installations und Wartungshandbuch, ORBISPHERE Modell 31xxx EC-Sensor,” 2010.
- [102] X. Wang and O. S. Wolfbeis, “Optical methods for sensing and imaging oxygen,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 3666–3761, 2014.
- [103] P. GmbH, “Homepage PyroScience.” [Online]. Available: <https://www.pyroscience.com/>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [104] R. Lemoine, “Hydrodynamics, mass transfer and modeling of the toluene oxidation process,” University of Pittsburgh, 2005.
- [105] D. Tsonopoulos, C.; Ambrose, “Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 3. Aromatic Hydrocarbons,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, pp. 547–558, 1995.
- [106] R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, Eighth Edition*. McGraw-Hill: New York, 1997.
- [107] R. Clif, J. R. Grace, and M. E. Weber, *Bubbles, drops, and particle*. New York: Academic Press Inc, 1978.

A Anhang zu Hochdruckkinetikreaktor

A.1 Verwendete Chemikalien

In der nachfolgenden Tabelle sind alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, ihre CAS-Identifikationsnummer sowie die verwendete Reinheit und der Verkäufer aufgeführt.

Name	CAS-Nummer	Reinheitsgrad	Verkäufer
Toluol	108-88-3	≥99,5 %	VWR
Tert-Butylhydroperoxid	75-91-2	~5,5M in Dekan	Sigma Aldrich
Triphenylphosphin	603-35-0	≥99,5 %, zur Synthese	Carl Roth
Benzoessäure	65-85-0	Zur Analyse	Merk
Benzaldehyd	100-52-7	≥99,5 %	Sigma Aldrich
Benzylalkohol	100-51-6	≥99,0 %	Sigma Aldrich
o-Kresole	95-48-7	≥98,0 %	Alfa-Aesar
m-Kresol	108-39-4	≥99,0 %	Alfa-Aesar
p-Kresol	106-44-5	≥99,0 %	Alfa-Aesar
Chinone	553-97-9	≥98,0 %	Sigma Aldrich
Benzylbenzoat	120-51-4	≥99,0 %	Sigma Aldrich
Triphenylphosphinoxid	791-28-6	≥98,0 %	Sigma Aldrich

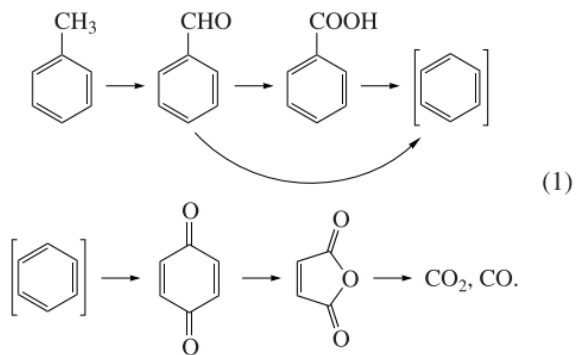
A.2 Übersicht zu wichtigen Veröffentlichungen zur Toluoloxidation

Zum Thema der Toluoloxidation und deren Reaktionsmechanismus wurde in den vergangenen Dekaden eine große Anzahl an Artikeln veröffentlicht. Die nachfolgende Aufzählung stellt eine Auswahl der, aus meiner Sicht wichtigsten Veröffentlichungen zum diesem Thema dar.

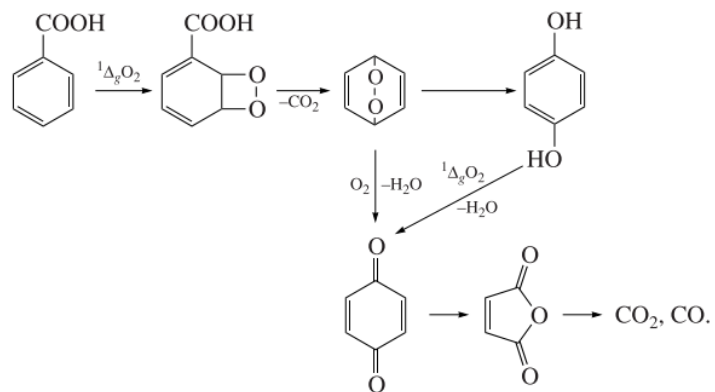
Autor / Titel	Reaktionsmechanismus	Bemerkung
Hermans et al. [17]	<p>Inizierungsmechanismus bis zu einem Toluolumsatz von max. 1%</p> $\text{PhCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2^* + \text{HO}_2^*$ $\text{PhCH}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OO}^*$ $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \{\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^*\}^{\text{cage}}$ <p>Primäre Propagation des PhCH_2OO^*:</p> $\{\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^*\}^{\text{cage}} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^*$ $\{\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^*\}^{\text{cage}} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{PhCH}_2\text{O}^*$ $\text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{PhCH}_2^*$ $\{\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^*\}^{\text{cage}} \rightarrow \{\text{PhCHO} + ^*\text{OH} + \text{PhCH}_3\}^{\text{cage}}$ <p>Sekundäre Propagation des PhCH_2OO^*:</p> $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{PhCH}_2\text{OOH} \rightarrow \{\text{PhCHO} + ^*\text{OH} + \text{PhCH}_2\text{OOH}\}^{\text{cage}}$ $\{\text{PhCHO} + ^*\text{OH} + \text{PhCH}_2\text{OOH}\}^{\text{cage}} + \{\text{PhCH}_3\}^{\text{cage-wall}}$	<p>Experimentelle und theoretische Untersuchungen.</p> <p>Unterteilung des Reaktionsmechanismus in Hauptmechanismen.</p> <p>Reaktionsbedingungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 50 ml Ansätze in 100 ml Hochdruck Rührreaktor. Gerührt mit 500 rpm • $T = 25^\circ\text{C}$ • $P = 27,6$ bar mit reinem O_2

<p> $\rightarrow \{\text{PhCHO} + \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^* + \text{H}_2\text{O}\}^{\text{cage}}$ $\{\text{PhCHO} + \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^* + \text{H}_2\text{O}\}^{\text{cage}}$ $\rightarrow \{\text{PhCHO} + \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O}\}^{\text{cage}}$ $\{\text{PhCHO} + \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^* + \text{H}_2\text{O}\}^{\text{cage}}$ $\rightarrow \text{PhCHO} + \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^* + \text{H}_2\text{O}$ Co-oxidation des PHCOH $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhCOOH} + \text{PhCH}_2\text{O}^*$ $\text{PhCH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{Ph}^*\text{CH}_2 + \text{O}_2$ $\text{Ph}^*\text{CH}_2 \rightarrow \text{Kresole}$ $\text{PhCH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{PhCH}_2^* + \text{O}_2$ Co-oxidation des PhCH₂OH $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{PhCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2^* + \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCHO}$ $\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCHOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH(OH)OO}^*$ $\text{PhCH(OH)OO}^* + \text{PhCHO} + \text{HO}_2^*$ </p>	
---	--

<p>Sandhiya und Zipse, [32]</p>	$\text{PhCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2^* + \text{HO}_2^*$ $\text{PhCH}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OO}^*$ $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^*$ $\text{PhCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}^* + ^*\text{OH}$ $\text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{PhCH}_2^*$ $^*\text{OH} + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PhCH}_2^*$ $2 \text{PhCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{PhCH}_2\text{OO}^*$ $\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{PhCH}_2^*$ $2 \text{PhCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{PhCH}^*\text{OOH}$ $\text{PhCH}^*\text{OOH} \rightarrow \text{PhCHO} + ^*\text{OH}$ $\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{PhCH}^*\text{OH}$ $\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{PhC}^*\text{O}$	<p>Theoretische Studie zur energetischen Bewertung verschiedener Initiierungsmechanismen</p> <p>Bestätigt die Theorie der bimolekularen Reaktionen des Benzylhydroperoxids von Hermans et al. [17]</p>
<p>Boikov et al. [97]</p>	<p>Erste Reaktion:</p>	<p>Fokus liegt auf Katalysatorstudie, Oxidation in Gasphase.</p>



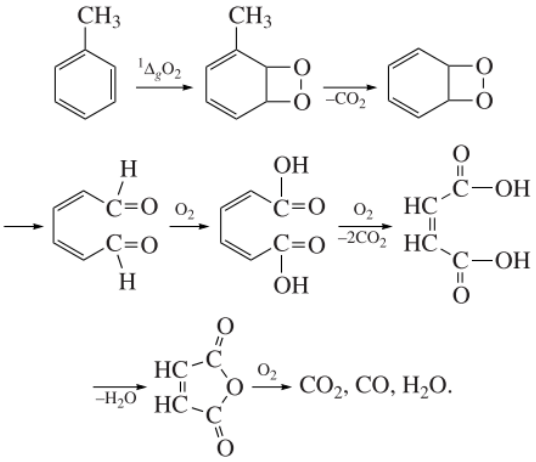
Zweite Reaktion



Dritte Reaktion:

Reaktionsbedingungen:

- Katalysator mit Reaktionsgemisch angeströmt.
- Gas = Toluol (1-2%) und Luft
- $V_{pkt} = 200 - 260 \text{ ml/min}$
- $T = 300 - 500^\circ\text{C}$

		
Borgaonkar et al. [23]	Kein Mechanismus vorgeschlagen	<p>Reaktionsbedingungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reaktion in Essigsäure mit Natrium Bromid und Kobalt Acetat als Katalysator • T = 95-125°C
Vasvári und Gál, [15]	$\text{AIBN} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{XO}_2^* + \text{N}_2$ $2 \text{XO}_2^* + \text{PhCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{XOOH} + \text{PhCH}_2\text{O}_2^*$ $\text{PhCH}_2\text{O}_2^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2\text{O}_2^*$ $2 \text{PhCH}_2\text{O}_2^* \rightarrow \text{PhCHO} + \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	<p>Untersuchung ist auf Peroxide fokussiert.</p> <p>Reaktionsbedingungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reaktion mit AIBN initiiert • T = 70-90°C, • Versuchsdauer = 180 min

	$2 \text{ PhCH}_2\text{O}_2^* \rightarrow 2 \text{ PhCH}_2\text{O}^* + \text{O}_2$ $2 \text{ PhCH}_2\text{O}_2^* \rightarrow 2 \text{ Ph}^*\text{CHOOH}$ $2 \text{ PhCH}_2\text{O}_2^* \rightarrow 2 \text{ PhCHO} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{PhCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{PhCH}_2\text{O}_2^*$ $\text{Ph}^*\text{CHOOH} \rightarrow \text{PhCHO} + ^*\text{OH}$ $^*\text{OH} + \text{PhCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}_2^* + \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{ PhCHO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PhCOOH} + \text{PhCHO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCOOH} \rightarrow \text{PhCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{PhCOOH}$	
Sakota et al. [22]	$\text{PhCH}_3 + \text{Co}^{\text{III}}\text{Br} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{Co}^{\text{II}}\text{Br}$ $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{Co}^{\text{II}}\text{BrH} \rightarrow \text{PhCHO} + \text{Co}^{\text{III}}\text{Br} + \text{O}$ $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^*$ $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCO}^*$ $\text{PhCHO} + \text{Co}^{\text{III}}\text{Br} \rightarrow \text{PhCO}_3^* + \text{Co}^{\text{II}}\text{BrH}$ $\text{PhCO}_3^* + \text{Co}^{\text{II}}\text{BrH} \rightarrow \text{PhCOOOH} + \text{Co}^{\text{III}}\text{Br}$	<p>Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Toluoloxidation katalysiert mit Cobaltmonobromid</p> <p>Reaktion ist erster Ordnung in Toluol für Initiierung und nullter Ordnung im weiteren Verlauf.</p>

	$\text{PhCO}_3^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCOOOH} + \text{PhCH}_2^*$ $\text{PhCO}_3^* + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhCOOOH} + \text{PhCO}^*$ $\text{PhCO}_3\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Radikal} \rightarrow 2 \text{Co}^{\text{III}}\text{Br}$ $\text{PhCO}_3\text{H} + \text{PhCHO} \rightarrow 2 \text{PhCO}_2\text{H}$ $2 \text{PhCH}_2\text{OO}^* \rightarrow \text{PhCHO} + \text{PhCH}_2\text{OH}$ $2 \text{PhCO}_3^* \rightarrow (\text{PhCOO})_2 + \text{O}_2$ $\text{PhCO}_3^* + \text{PhCH}_2\text{OO}^* \rightarrow \text{PhCHO} + \text{PhCO}_2\text{H} + \text{O}_2$	<p>Reaktionsbedingungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Versuch in Ameisensäure • Katalysiert mit Cobaltmonobromid (Zugabe von Cobaltacetat und Natriumbromid) • T=80°C
<p>Tan et al. [21]</p>		<p>Untersuchung der Sauerstoff- und Temperaturabhängigkeit der Kinetik.</p> <p>Bis zu Sauerstoffpartialdruck von 5 bar: lineare Abhängigkeit. Für Partialdrücke über 5 bar: Kinetik 0-ter Ordnung in Sauerstoff</p> <p>Reaktionsbedingungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • P = 10 bar • T= 140-155°C • zweiphasig und katalysiert

Morimoto et al. [13], [14]	$\text{PhCH}_3 + \text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{PhCH}_2^* + \text{Co}^{\text{II}} + \text{H}^+$ $\text{PhCH}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}_2^*$ $\text{PhCH}_2\text{O}_2^* + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{PhCHO} + \text{Co}^{\text{III}} + \text{OH}^-$ $\text{PhCHO} + \text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{PhC}^*\text{O} + \text{Co}^{\text{II}} + \text{H}^+$ $\text{PhC}^*\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCO}_3^*$ $\text{PhCO}_3^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2^* + \text{PhCO}_3\text{H}$ $\text{PhCO}_3^* + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhC}^*\text{O} + \text{PhCO}_3\text{H}$ $\text{PhCO}_3\text{H} + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{PhCO}_2^* + \text{OH}^- + \text{Co}^{\text{III}}$ $\text{PhCO}_2^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2^* + \text{PhCO}_2\text{H}$ $\text{PhCO}_2^* + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhC}^*\text{O} + \text{PhCO}_2\text{H}$ <p>Terminierung</p> $2 \text{PhCH}_2\text{O}_2^* \rightarrow \text{inaktives Produkt} + \text{O}_2$ $2 \text{PhCO}_3^* \rightarrow \text{inaktives Produkt} + \text{O}_2$	<p>Erste mit KobaltIIonen katalysierte Toluolkinetik (cobaltic vs cobaltus ions) zwei alternative Terminierungsreaktionen vorgeschlagen.</p> <p>Bis 41% O₂ in der Gasphae: linearer Zusammenhang, über 41% O₂ in Gasphase: kein Einfluss durch weitere Erhöhung.</p> <p>Reaktionsbedingungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • P = 1 atm • T = 90°C • O₂-Konzentration wird über Bürette mit reinem O₂ konstant gehalten. • Versuche immer im Batch gefahren (geschlossenes System) • Induktionszeiten von bis zu 300 Min bis Reaktion startet
-------------------------------	---	---

<p>Hendriks und van Beek Heertjes, [26]</p>	<p>Iniziiierung</p> $\text{PhCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCHO}^* + \text{HO}_2^*$ $\text{Co}^{\text{III}} + \text{PhCHO} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}} + \text{PhC}^*\text{O} + \text{H}^+$ $\text{Co}^{\text{III}} + \text{PhCO}_3\text{H} \rightarrow [\text{Co}^{\text{III}}\text{-PhCO}_3\text{H}] \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}} + \text{PhCO}_3^*$ <p>Propagation</p> $\text{PhC}^*\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCO}_3^*$ $\text{PhCO}_3^* + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhCO}_3\text{H} + \text{PhC}^*\text{O}$ <p>Terminierung</p> $\text{PhCO}_3^* + \text{Co}^{\text{II}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{PhCH}_3\text{H} + \text{Co}^{\text{III}}$ $\text{HO}_2^* + \text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{Co}^{\text{II}}$ $\text{PhC}^*\text{O} + \text{Co}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PhCO}_2\text{H} + \text{Co}^{\text{II}} + \text{H}^+$ $\text{PhCO}_3^* + \text{PhC}^*\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PhCO}_3\text{H} + \text{PhCO}_2\text{H}$ $2 \text{PhCO}_3^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PhCO}_3\text{H} + \text{PhCO}_2\text{H} + \text{O}_2$ $2 \text{Co}^{\text{II}} + \text{PhCO}_3\text{H} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Co}^{\text{III}} + \text{PhCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Kinetikstudie an Cobalt Katalysator in Ameisensäure</p> <p>Reaktionsbedingungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • P = 1atm
---	---	--

	$\text{PhCO}_3\text{H} + \text{PhCHO} \rightarrow 2 \text{PhCO}_2\text{H}$	
Tang und Liang, [20]	<p>Iniziiierung</p> $2 \text{PhCOOH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{PhCOOOH}$ $\text{PhCOOOH} + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{PhCO}_2^* + \text{OH}^- + \text{Co}^{\text{III}}$ $\text{PhCO}_2^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2^* + \text{PhCO}_2\text{H}$ <p>Propagation</p> $\text{PhCH}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OO}^*$ $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{PhCH}_2\text{-H} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{PhCH}_2^*$ $\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{Co}^{\text{III}} + \text{OH}^-$ $\text{PhCH}_2\text{OOH} + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{Co}^{\text{III}} + \text{H}^+$ $\text{PhCH}_2\text{O}^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{PhCH}_2^*$ $\text{PhCH}_2\text{OO}^* + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{PhCHO} + \text{Co}^{\text{III}} + \text{OH}^-$ $\text{PhCHO} + \text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{PhC}^*\text{O} + \text{Co}^{\text{II}} + \text{H}^+$ $\text{PhC}^*\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCO}_3^*$	<p>Reaktionsbedingungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • $T = 145\text{-}175 \text{ }^\circ\text{C}$ • $P = 3 \text{ bar}$ • Oxidation mit Benzoesäure initiiert.

	$\text{PhCO}_3^* + \text{PhCH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2^* + \text{PhCO}_3\text{H}$ $\text{PhCO}_3^* + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhC}^*\text{O} + \text{PhCO}_3\text{H}$ $\text{PhCO}_2^* + \text{PhCHO} \rightarrow \text{PhC}^*\text{O} + \text{PhCO}_2\text{H}$ <p>Terminierung</p> $\text{PhCH}_2^* + \text{PhCOO}^* \rightarrow \text{PhCOOCH}_2\text{Ph}$	
--	--	--

A.3 Lessons learned

Beim Aufbau des Hochdruckkinetikreaktors kam es zu einigen Schwierigkeiten. Die meisten dieser Probleme resultieren aus mangelnder Erfahrung mit Gas-Flüssigsystemen. Um die Wiederholung dieser Fehler in Zukunft zu vermeiden, werden im Folgenden die größten und zeitraubensten Fehler, sowie die meist sehr einfache Lösung beschrieben.

A.3.1 Kreislaufpumpe

Im Versuchsaufbau wurde zuerst die Zahnradpumpe VSG60 der Firma Verder eingesetzt. Da diese jedoch setzt an ihrem maximal zugelassenen Systemdruck arbeitete und da die Schmiereigenschaften des Lösemittels Toluol sehr schlecht sind, trat dabei ein sehr hoher Verschleiß auf. Nach mehrmaligem erneuern der Zahnräder wurde sie durch eine hermetisch inerte Zahnringpumpe der mzb-Baureihe der Firma HNP-Mikrosysteme ersetzt. Die Zahnringpumpe verfügt über sehr kleine Spaltmaße, weshalb die niedrige Viskosität des Toluols kein Problem für die Pumpe darstellt. Aufgrund der kleinen Baugröße hält die Pumpe den Systemdrücken bis 100 bar stand. Die Zahnräder sind aus Hasteloy gefertigt, wodurch sie chemisch inert und sehr widerstandsfähig sind. Bis zum Ende der Betriebszeit konnte kein Verschleiß festgestellt werden.

Aufgrund sehr kleiner Spaltmaße zwischen den Zahnrädern stellt die niedrige Viskosität des Toluols kein Problem dar. Allerdings führen die kleinen Spaltmaße zu einer sehr hohen Empfindlichkeit gegenüber Feststoffen. Bereits kleine Staubpartikel können zu einer Blockade der Zahnräder führen. Um das Risiko einer Blockade zu minimieren, muss die Pumpe stets mit einem vorgeschalteten Filter betrieben werden, welcher regelmäßig gereinigt werden muss.

Wird die Pumpe vor einem längeren Stillstand (mehr als einen Tag) nicht wartungsgerecht gespült kommt es zu Problemen beim Neustart. Aufgrund der geringen Spaltmaße und der schlechten Schmiereigenschaften des Toluols kommt es bei einem längeren Stillstand zu einem Verkleben der Zahnräder. Bei einem erneuten Start kann der Motor nicht genug Drehmoment aufbauen, um diese Verklebungen zu lösen. Um einem solchen Verkleben vorzubeugen, muss die Pumpe nach jeder Verwendung mit Isopropanol gespült werden. Steht die Pumpe für einen längeren Zeitraum still, sollte sie mit Isopropanol geflutet sein. Für die Lagerung sollte die Pumpe nicht mit Wasser oder VE-Wasser befüllt werden. Dies führt häufig zu einer Algenbildung, die wiederum die Funktionsfähigkeit der Pumpe beeinträchtigt.

Kommt es doch zu einem Verkleben, hilft es die Pumpe vorsichtig mit Isopropanol zu fluten. Hierbei genügt es einen mit Isopropanol gefüllte Behälter mit der Pumpe zu verbinden und ca.

einen Meter über die Pumpe zu stellen. Aufgrund des Höhenunterschiedes strömt das Lösemittel langsam in die Pumpe. Das Isopropanol sollte nicht hineingedrückt werden. Für den Fall, dass das Blockieren der Zahnräder doch von einer Verschmutzung kommt, würde das Hineindrücken des Lösemittels diese Blockade vermeiden.

A.3.2 Schwankungsfreies Dosieren von Gasen bei hohen Drücken

Bei der Dosierung des Sauerstoffes, welcher durch eine 300 bar Druckflasche bereitgestellt wurde, kam es zu starken Schwankungen. Die Ursache für diese Schwankungen wurden stets bei dem verwendeten Druckflussregler gesucht. In Wirklichkeit liegt die Ursache im einstufigen Druckminderer, welcher für dieses Einsatz gekauft und empfohlen wurde. Dieser kann aufgrund der hohen Druckdifferenz zwischen Flaschendruck und Leitungsdruck von $\Delta p \geq 75$ bar und dem geringen Volumenstrom von $\dot{V} < 100 \frac{\text{mL.n}}{\text{min}}$ keinen konstanten Volumenstrom herstellen. Stattdessen verursacht die im Druckminderer verbaute Feder einen „digitalen Volumenstrom“. Dieser ist entweder Null, oder deutlich größer als $100 \frac{\text{mL.n}}{\text{min}}$ wodurch der Leitungsdruck stark ansteigt, und kein Sauerstoff mehr aus der Flasche strömt. Der Druckminderer verursachte damit Schwankungen im Bereich von 0,5 bis 5 Hz.

Um die Schwankungen abzufedern, hilf ein druckfester Pufferbehälter mit einer Größe von 2 bis 5 Litern der hinter den Druckminderer schalten wird. Der Pufferbehälter federt die Schwankungen des Druckminderers ab und verlangsamt deren Frequenz. Nach dem Einbau des Pufferbehälters konnten keine Schwankungen im Signal der Sauerstoffdosierung festgestellt werden.

Eine alternative Lösung, die zumindest zu einer Reduzierung und Abschwächung der Schwankungen führt, ist die Verwendung eines zweistufigen Druckminderers. Bei weiteren Planungen von Versuchsanlagen sollte für die Dossierung kleine Gasvolumenströme aus Druckflaschen der Einbau eines zweistufigen Druckminderers in Erwägung gezogen werden. Dies sollte deutlich kostengünstiger sein als die Kombination eines einstufigen Druckminderers und eines druckfesten Pufferbehälters

A.3.3 Temperatureinfluss der Entgasung auf Sauerstoffanalytik

Bei der entwickelten online Sauerstoffanalyse wurden Test unternommen, um das Entgasen der Flüssigkeit zu beschleunigen. Hierfür wurde eine kurze Strecke, die den gekühlten Kreislauf der Versuchsanlage mit Phasenseparator verbindet beheizt. Die Erhöhung der Temperatur führt auf der einen Seite zu einer schnelleren Dynamik des Entgasens, auf der anderen Seite wird mehr Toluol verdampft und mit dem gasförmigen Analysestrom ausgetragen. Weiterhin kommt es durch

eine Art Siedeverzug zu deutlich größeren Schwankungen im entnommenen Flüssigkeitsstrom und damit in der Sauerstoffanalyse.

Eine Verbesserung der Messgenauigkeit konnte aufgrund der erhöhten Schwankungen nicht festgestellt werden. Um den Austrag des Toluols zu minimieren, wurde jedoch der Phasenseparator als Doppelmantel ausgeführt, wodurch dieser gekühlt werden kann. Durch die Temperaturabsenkung im Phasenseparator ist die Annahme, dass kein Toluol im Gasstrom ausgetragen wird noch realistischer. Des Weiteren findet die Phasentrennung stets unter gleichen Bedingungen statt, wodurch saisonale Temperaturschwankungen der Laborumgebung keinen Einfluss auf die Phasentrennung und damit auf die Sauerstoffanalytik haben.

A.3.4 Einfluss des Wassers auf IR-Messungen

In Abb. 9.1 sind die IR-Spektren des zeitlichen Verlaufs einer Toluoloxidation dargestellt. Auf der x-Achse ist die Wellenlänge in cm^{-1} und auf der y-Achse die Intensität des absorbierten Lichtes aufgetragen. Mit fortlaufender Zeit der Toluoloxidation verschieben sich die Spektren zu immer höheren Intensitäten. Die Verschiebung ist jedoch nicht durch die Produkte Benzaldehyd, Benzylalkohol oder Benzoesäure zu erklären, da die Basislinie der Reinstoffe alle auf einem ähnlichen Niveau liegt. Erklären lässt sich diese Verschiebung durch die Entstehung von Wasser während der Toluoloxidation. Die daraus resultierende starke Beeinflussung der Mischungsspektren wird in folgenden detaillierter erläutert.

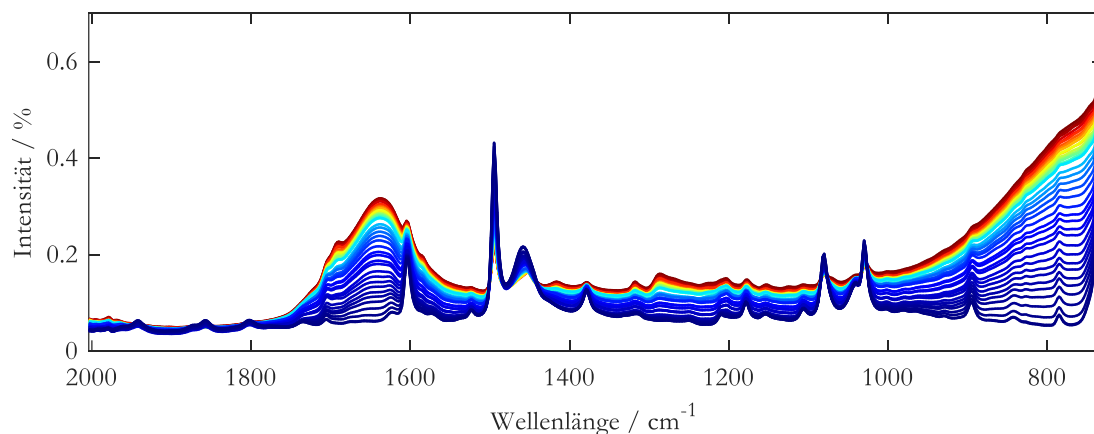


Abb. 9.1: Zeitlicher Verlauf der IR-Spektren einer Toluoloxidation

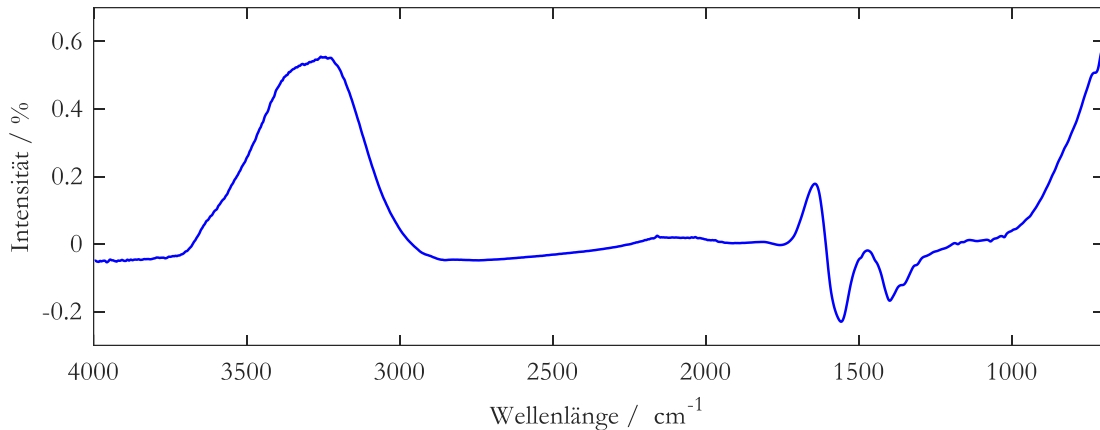


Abb. 9.2: IR-Spektrum von Wasser.

Abb. 9.2 zeigt das IR-Spektrum von Wasser. Mit Intensitäten von -0,2 bis 0,6 ist Wasser in der IR-Analytik ein sehr dominantes Molekül. Besonders im Fingerprintbereich für Wellenzahlen $< 1700 \text{ cm}^{-1}$ haben die deutlichen Verschiebungen des Wasserspektrums sowohl zu negativen als auch zu positiven Intensitäten starke Auswirkungen auf die Spektren entsprechender Mischungen.

Anschaulich ist dies in Abb. 9.3 dargestellt: Geringe Konzentrationen von Wasser ($< 1 \%$) nehmen Einfluss auf das Toluolspektrum. Wasser verschiebt die Spektrallinie in einigen Bereichen stark nach oben und in anderen leicht nach unten. Die deutliche Anhebung der Intensität im Bereich $< 1700 \text{ cm}^{-1}$ führt dabei zu einer Überdeckung aller anderen Zwischenprodukte.

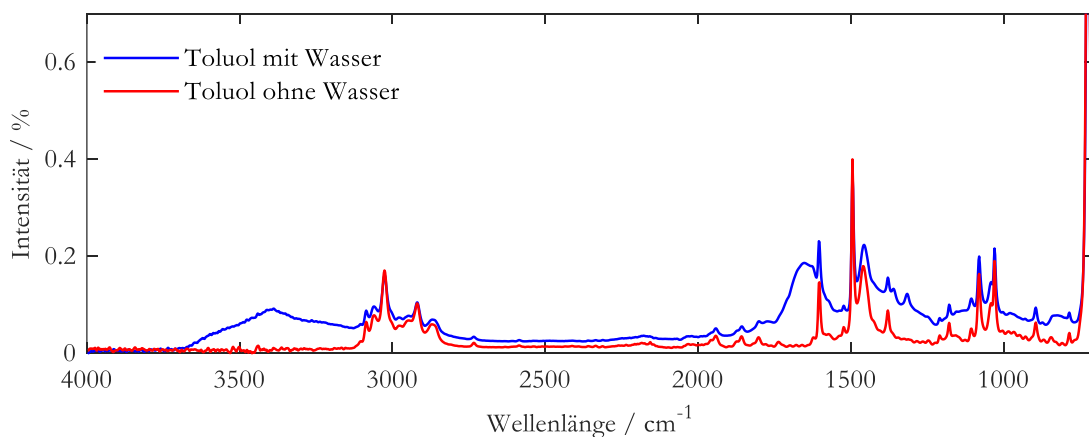


Abb. 9.3: IR-Spektren für reines getrocknetes Toluol (rot) und reines Toluol mit Wasser (blau).

Ein weiterer Effekt, der zu einem starken Einfluss des Wassers in den IR-Spektren führt, ist die Hydrophilie der ATR-Sonde selbst. Das Messprinzip der abgeschwächten Totalreflexion basiert auf einer Reflexion des Laserstrahls. In der verwendeten Sonde wird dies an einem Diamanten realisiert. Sowohl Diamant, als auch Glas besitzt eine höhere Hydrophilie als Toluol. Dadurch kommt es während der Toluoloxidation zu einer zunehmenden Ablagerung von Wasser auf dem

Diamanten der ATR-Sonde. Aufgrund der sehr geringen Eindringtiefe des Messverfahrens von wenigen μm führt dies zu Spektren mit einem deutlich erhöhten Wasseranteil im Vergleich zum tatsächlichen Wassergehalt in der Lösung, bis hin zu Spektren vergleichbar zu denen in wässriger Lösung.

Der Effekt der Wasserablagerung auf der Diamantsonde ist in Abb. 9.4 dargestellt. Der zeitliche Verlauf einer Mischung aus Toluol mit 0,5 vol% Wasser zeigt einen zunehmenden Einfluss des Wassers mit der Zeit. Dieser zunehmende Einfluss lässt auf eine zunehmende Ablagerung des Wassers auf der Sonde schließen.

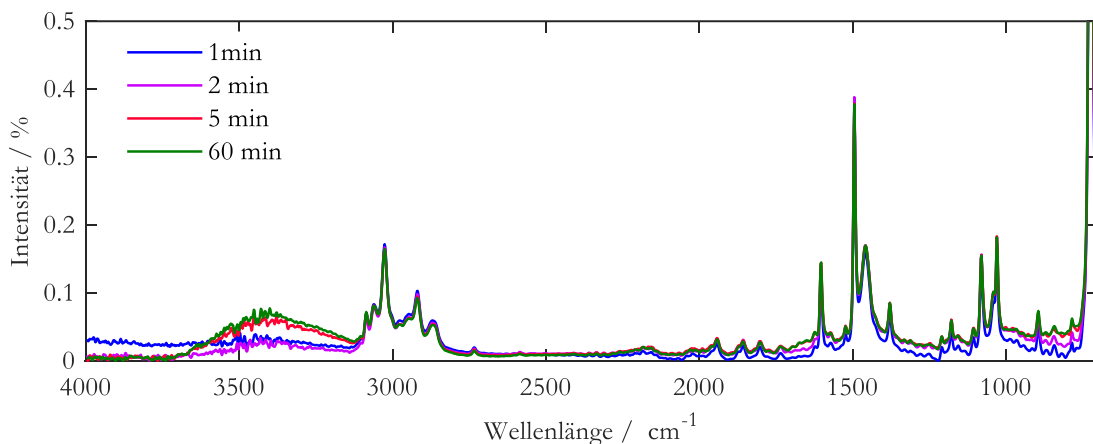


Abb. 9.4: Zeitlicher Verlauf der IR-Spektren für Toluol mit einem Wasseranteil von 0,5 vol%.

Konstruktive Lösungsansätze zur Abscherung des Wassers durch den zirkulierenden Strom an Reaktionsmischung oder der Einbau eines mit Molekularsieb gefüllten Wasserfilters führten zu keiner Verbesserung des Wassereinflusses auf die aufgezeichneten Spektren.

A.4 Getestete Arten der Sauerstoffanalyse

A.4.1 Volumetrische Sauerstoffmessung

Um den Sauerstoffgehalt volumetrisch zu bestimmen, wird dem Versuchsaubau eine Probe entnommen, welche anschließend kontrolliert entspannt wird. Durch die Entspannung auf Umgebungsdruck (1 bar) wird aus dem einphasigen Gemisch ein 2-Phasen Gemisch. Die dabei erzeugte Volumenzunahme resultiert, unter der Annahme einer inkompressiblen Flüssigphase ausschließlich aus der ausgasenden Gasphase. Diese wird volumetrisch bestimmt. Hierzu wird die Versuchssprobe geöffnet und mithilfe einer Bürette der Volumenanstieg gemessen. In Abb. 9.5 ist dies schematisch dargestellt. Zwischen Probe und Bürette befindet sich ein mit Wasser gefüllter Vorratsbehälter, um das Entweichen des Gases aus der Bürette zu vermeiden.

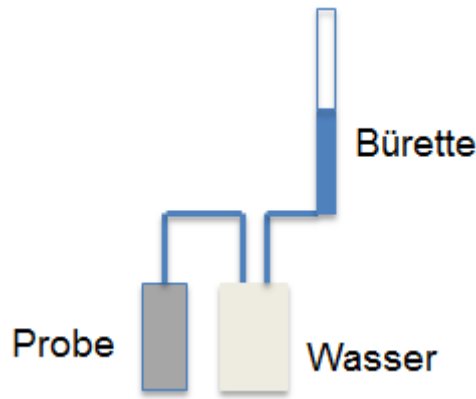


Abb. 9.5: Skizze des Aufbaus zur volumetrischen Sauerstoffbestimmung.

Mithilfe des Gas-Flüssiggleichgewichtes (engl.: vapor liquid equilibrium, kurz: VLE) von Toluol-Sauerstoff, welches durch die PC-SAFT berechnet wurde (Kapitel 3.2.1), lässt sich der Sauerstoffanteil im Gemisch berechnen. Das Gasvolumen wird abgelesen V^{gas} , das Flüssigvolumen V^{fl} wird mit dem Dichteunterschied zwischen Anlagendruck und Umgebungsdruck berechnet.

$$V^{fl} = V^{Probe} \cdot \frac{\rho_{Tol}(p = Anlage)}{\rho_{Tol}(p = 1bar)} \quad 1$$

Hierbei ist V^{Probe} das Volumen des Probenröhrchens und $\rho_{Tol}(p = Anlage)$, $\rho_{Tol}(p = 1bar)$ die Dichte von Toluol bei Anlagendruck und die Dichte von Toluol bei Umgebungsdruck bei konstanter Temperatur. Die Stoffmenge n_{gas} von der Gasphase wird mit dem Idealgasgesetz berechnet. Dies kann verwendet werden, da die Gasphase aus Sauerstoff besteht und niedrige Drücke ($p = 1 \text{ bar}$) und moderate Temperaturen ($T = 20^\circ\text{C}$) vorhanden sind.

$$N^{gas} = \frac{p \cdot V^{gas}}{R \cdot T} \quad 2$$

R ist die universelle Gaskonstante $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{Mol K}}$. Die Stoffmenge N^{fl} der Flüssigphase wird mit

$$N^{fl} = V^{fl} \frac{\rho_{Tol}}{MW_{Tol}} \quad 3$$

berechnet. MW_{Tol} ist dabei die molare Masse von Toluol mit $MW_{Tol} = 92,14 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}$. Der Stoffmengenanteil von Sauerstoff wird mit dem Hebelgesetz berechnet. Die Komponentenbilanz für Sauerstoff lautet demnach [98]:

$$x_{O_2}^{Mix} \cdot N^{Mix} = x_{O_2}^{gas} \cdot N^{gas} + x_{O_2}^{fl} \cdot N^{fl} \quad 4$$

Die Gesamtstoffmengenbilanz ist:

$$N^{Mix} = N^{fl} + N^{gas} \quad 5$$

Die beiden vorangegangenen Gleichungen ineinander eingesetzt und nach $x_{O_2}^{Mix}$ aufgelöst ergibt:

$$x_{O_2}^{Mix} = \frac{x_{O_2}^{gas} \cdot N^{gas} + x_{O_2}^{fl} \cdot N^{fl}}{N^{fl} + N^{gas}} \quad 6$$

In Abb. 9.6 ist die Sauerstoffbestimmung validiert. Hierbei wurden für jede Sauerstoffkonzentration drei Validierungsmessungen durchgeführt. Im niedrigen Konzentrationsbereich stimmt die gemessene Konzentration gut mit der umgebenen Konzentration überein. Bei höheren Konzentrationen kommt es zu größeren Abweichungen. Die prozentuale Abweichung liegt zwischen -10 % bis +10 %.

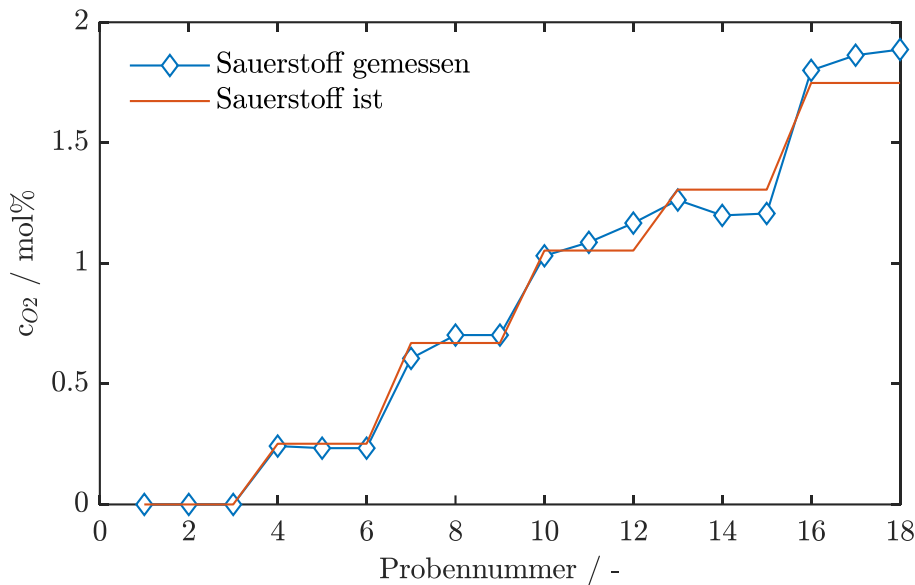


Abb. 9.6: Validierung der volumetrischen Sauerstoffbestimmung. Die rote Kurve beschreibt die zugegebene Sauerstoffmenge, die blaue Kurve die gemessene Sauerstoffkonzentration.

Diese Art der Sauerstoffbestimmung kam für die gezeigten Versuchsreihen nicht zur Anwendung. Zum einen sind die Abweichungen mit $\pm 10\%$ zu groß, zum anderen ist bei dieser Art der Analyse der Kontakt mit Toluol nahezu nicht zu vermeiden. Weiterhin handelt es sich hierbei um eine offline Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts, während eine online Methode gesucht ist.

A.4.2 Elektrochemische Sauerstoffmessung

Die elektrochemische Sauerstoffanalyse basiert meist auf dem Funktionsprinzip der 1954 von Leland Clark entwickelte Clark-Elektrode. Sie besteht aus einer Platin-Kathode und Silber-Anode, auch Referenzelektrode genannt, die durch eine Elektrolytlösung in Verbindung stehen. Auch Kombination einer Gold-Kathode und einer Silber-Anode, sowie einer Gold-Kathode und einer Blei-Anode sind möglich. An die beiden Elektroden wird eine elektrische Schaltung angelegt, wodurch der Strom zwischen Kathode und Anode fließen kann [99], [100]. Der in die Messkammer eindringende Sauerstoff ändert die Leitfähigkeit des Elektrolyts und damit den elektrischen Widerstand der Zelle. Dieses Funktionsprinzip ist in Abb. 9.7 dargestellt.

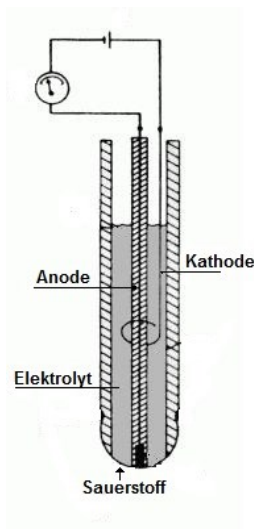
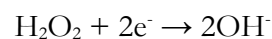
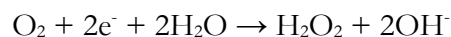


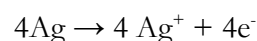
Abb. 9.7: Aufbau einer Clark-Elektrode. [100]

Das Elektrolyt ist durch eine sauerstoffdurchlässige Membran von der Lösung getrennt. Je nach Partialdruck des Sauerstoffes diffundieren unterschiedliche Mengen an Sauerstoff durch die Membran in die Messkammer und ändern somit die an den Elektroden anliegende Spannung [100]. Der Sauerstoff wird an der Kathode reduziert, während das Silber der Anode oxidiert wird. Hierbei können Ablagerungen entstehen.

Kathode:



Anode:



Da der entstehende Strom I proportional zum Partialdruck des Sauerstoffs ist, kann darüber die Konzentration berechnet werden.

Beachtet werden sollte, dass die Diffusionsrate des Sauerstoffes stark temperaturabhängig ist. Somit sollten alle Messungen bei gleichen Temperaturen ablaufen.

Anwendung findet die Clark-Elektrode bei der Sauerstoffkonzentrationsbestimmung im Blut, in Gewässern und in Bioreaktoren [100].

In dieser Arbeit wurde der EC-Sensor, ORBISPHERE Modell 31140E, von der Firma Hach Lange GmbH verwendet. Seine Funktionsweise basiert auf der zuvor beschriebenen Clark-Elektrode. Der Messzelle ist aus einer zentralen Kathode und einer Anode, die im Ring darum angebracht ist aufgebaut (siehe Abb. 9.8). Die Messzelle wurde so konstruiert, da durch den Anodenring das Einwirken andere Gase auf die zentrale Elektrode verhindert wird. Dies führt zu einer besseren Stabilität der Analyse [101].

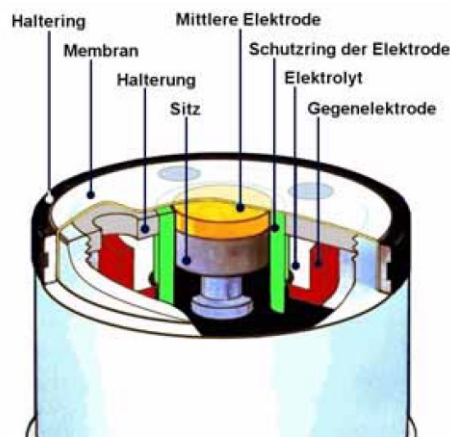


Abb. 9.8: Aufbau der Orbisphere Messzelle. [101]

Als Elektrolyt wird eine Kaliumhydroxid-Lösung verwendet und eine Membran 2995A, bestehend aus Tefzel und einer Stärke von $12,5 \mu\text{m}$. Nach den Angaben des Herstellers ist die Messzelle für einen Druckbereich von 0 bis 200 bar ausgelegt und ermöglicht eine Genauigkeit von $\pm 1 \%$. Die maximale Temperatur beträgt $70 \text{ }^\circ\text{C}$. [101]

Die Anwendbarkeit des Orbisphere Sensors wurde in der Bachelorarbeit von Jessica Scheller untersucht. Dabei konnte eine starke Querempfindlichkeit des Messsignals zu den Reaktionsprodukten aufgezeigt werden (siehe Abb. 9.9). Hierbei wurden Sprungversuche bei 100 bar Systemdruck in reinem Toluol (Abb. 9.9 oben) und in Reaktionslösung (Abb. 9.9 unten) durchgeführt. Bei gleicher Sauerstoffzugabe reagierte der Sensor in Reaktionslösung deutlich schneller und zeigt

einen um einen Faktor 5 höheres Messsignal, wie der Vergleich der beiden in Abb. 9.9 dargestellten Abbildung zeigt.

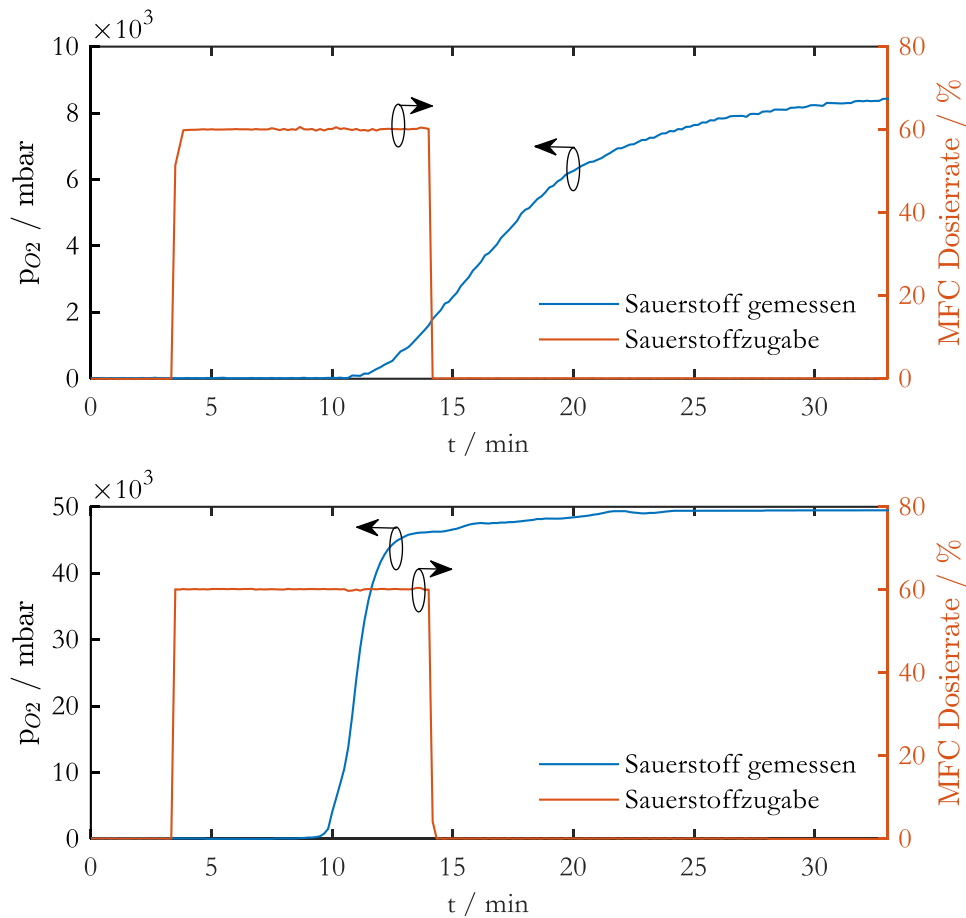


Abb. 9.9: Querempfindlichkeit des Orbisphere Sensors zu Reaktionsprodukten.

Aufgrund dieser Querempfindlichkeit kam der Sensor bei weiteren Untersuchungen nicht zum Einsatz. Die Querempfindlichkeit konnte nicht weiter untersucht werden, da der Hersteller keine Angaben zu der genauen Zusammensetzung des Elektrolyts und er in der Messzelle ablaufenden Reaktionen machen konnte.

A.4.3 Optische Sauerstoffmessung

Die optische Sauerstoffbestimmung basiert auf dem Prinzip der Quenchung der Fluoreszenz eines Farbstoffes durch Sauerstoffmoleküle. Hierbei führt die dynamische Kollision zwischen dem molekularen Sauerstoff in der Probe und der Sonde zur Reduktion der Lumineszenz, bzw. der ihrer Abklingzeit [63].

Die dynamische Quenchung durch Sauerstoff ist ein reversibler photophysikalischer Prozess, wodurch weder der Farbstoff zerstört wird noch Sauerstoff verbraucht. Jedoch nimmt die lumineszierende Intensität mit der Zeit ab. Die Beziehung zwischen der Intensität und der Sauerstoffkonzentration als Partialdruck p_{O_2} wird mit der Stern-Vollmer Gleichung beschrieben.

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 + K_{SV} \cdot p_{O_2}$$

F_0 und F , bzw. τ_0 und τ beschreiben die lumineszierende Intensität beziehungsweise die Abklingzeit der lumineszierenden Strahlung des Farbstoffes mit und ohne Sauerstoff, K_{SV} ist die Stern-Vollmer Konstante, diese kann als Stoffparameter des fluoreszierenden Farbstoffs angesehen werden [62], [64], [102].

Der hier getestete Sauerstoffsensor der Firma PyroScience funktioniert nach der Red Flash Technologie. Red Flash Indikatoren zeigen Lumineszenz im nahen Infrarotbereich (NIR), dieser nimmt mit erhöhter Sauerstoffkonzentration gemäß der Stern-Vollmer Gleichung ab. In Abb. 9.10 ist dieses Verhalten schematisch dargestellt [103].

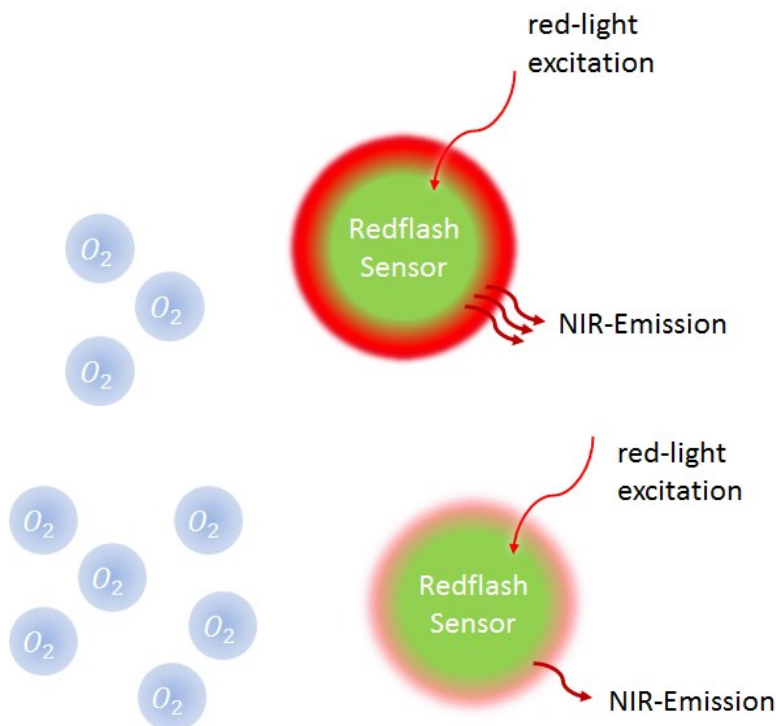


Abb. 9.10: Funktionsweise der optischen Sauerstoffbestimmung mittels Red Flash Technologie. Oben: starke Lumineszenz bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen, unten: schwache Lumineszenz bei hohen Sauerstoffkonzentrationen [103].

In Abb. 9.11 ist der Aufbau des Sensors abgebildet. Hierbei wird durch eine Quelle (red light source) Licht auf den Farbstoff (REDFLASH dye) aufgegeben. Dieser Farbstoff fluoresziert in Abhängigkeit der Höhe der Sauerstoffkonzentration ohne den Sauerstoff selbst zu verbrauchen

und sendet durch sein lumineszierendes Verhalten ein NIR Signal zurück. Dieses Signal wird von einem Infrarotdetektor ausgewertet [103].

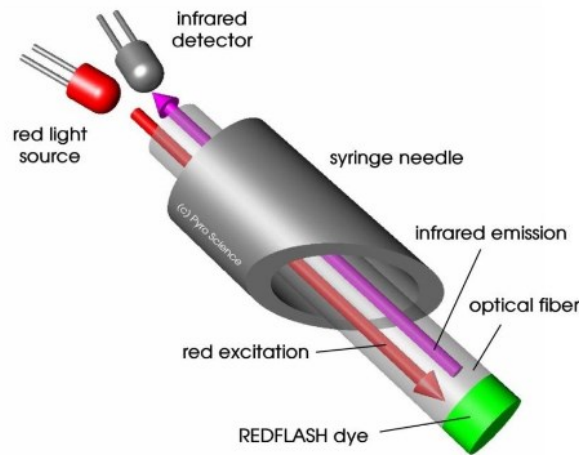


Abb. 9.11: Aufbau des Sensors der Firma PyroScience zur optischen Sauerstoffbestimmung mittels Red Flash Technologie [103].

Der Sensor gibt die Sauerstoffkonzentration in Partialdruck des Sauerstoffs p_{O_2} an hat nach Angaben des Herstellers einen Messbereich von 0 bis 2000 mbar [103]. Bei einem Systemdruck von 100 bar entspricht dies einer maximalen Sauerstoffkonzentration von $x_{O_2}^{fl} = 0,2 \text{ mol\%}$. Des Weiteren ist der aufgetragene Farbstoff nur bedingt gegen Toluol beständig. Dies führt zu einer starken Abnahme der Lumineszenz und damit zu einem Drift im gemessenen Sauerstoffgehalt sowie zu sehr kurzen Standzeiten eines einzelnen Sensors. Des Weiteren führt die Aufnahme des Toluols zu einem Quellen des Polymers in dem der Farbstoff eingebettet ist. Dies führt zu einem Drift zu Beginn einer jeder Messung.

Abb. 9.12 zeigt beispielhaft eine Sauerstoffmessung bei einem Systemdruck von 100 bar. Nach einer Zugabe von 1,5 mol% Sauerstoff (1500 mbar) zu Beginn der Messung ist zunächst ein zügiges Reagieren des Sensors zu erkennen. Der gemessene Sauerstoffgehalt steigt innerhalb von 5 Minuten auf 1200 mbar an. Anschließend findet ein langsamer Drift auf 1600 mbar statt. Dieser langsame Drift des Messsignals ist auf das Quellen des Polymers in dem der fluoreszierende Farbstoff eingebettet ist zurückzuführen. Bei einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffgehaltes reagiert der Sensor wieder zügig, bis die Messgrenze bei 1950 mbar erreicht ist. An der Messgrenze nimmt das Messrauschen des Sensors zu. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes wird nicht mehr detektiert.

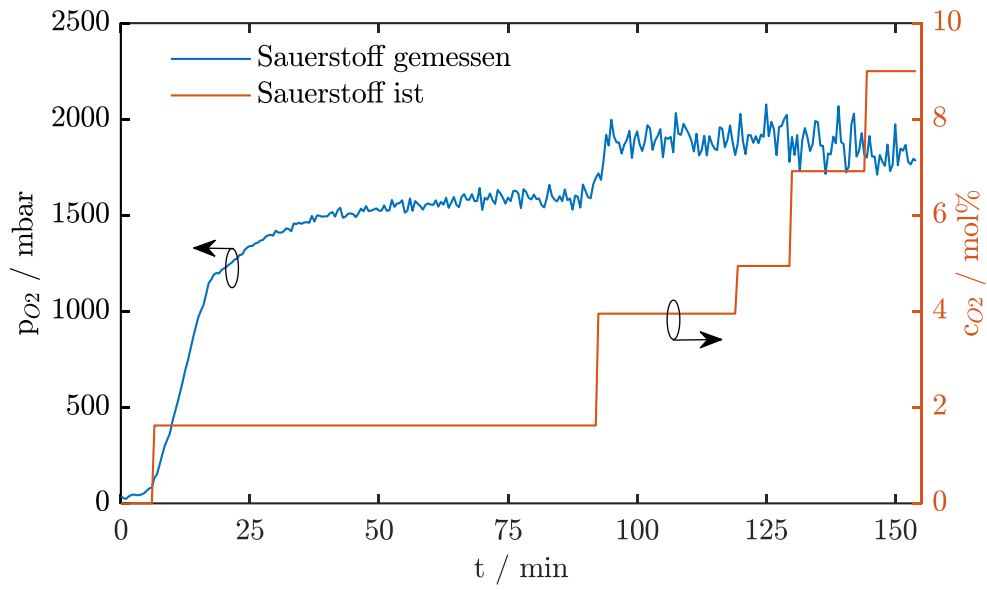


Abb. 9.12: Messsignal der optischen Sauerstoffmessung.

Aus den angeführten Gründen kam der Sensor für die untersuchten Versuchsreihen nicht zur Anwendung.

B Anhang zu numerischer Simulation

B.1 Verwendete Stoffparameter

Die Sauerstoffkonzentration auf der Zylinderoberfläche $c_{O_2,Zyl}$ wird mit dem Henry'schen Gesetz berechnet. Weitere komponentenspezifische Stoffdaten wie der binäre Diffusionskoeffizient und das für dessen Berechnung notwendige molare Volumen am Siedepunkt sind in Tabelle 9.1 gegeben. Die Diffusionskoeffizienten wurden entsprechend der Korrelation nach Wilke und Chang [77], das molare Volumen am Siedepunkt nach der additiven Methode von Schröder [78] berechnet. Die ausführliche Berechnung der Stoffdaten unter Angabe aller verwendeten Koeffizienten und Faktoren ist im Anhang B.3 gegeben.

Tabelle 9.1: Verwendete Stoffparameter.

Spezies	Molares Volumen am Siedepunkt V_j^m [cm ³ /Mol]	Diffusionskoeffizient D_j [m ² /s]	Konzentration am Eingang $c_{j,in}$ [Mol/m ³]
Toluol	119	1,1568e-08	7552,1
Sauerstoff	28	2,7560e-08	0
Benzaldehyd	133	1,0821e-08	0
Benzylalkohol	126	1,1178e-08	0
Benzoessäure	126	1,1178e-08	0
Benzylhydroperoxid	119	1,1568e-08	0
Wasser	21	3,2753 e-08	0

B.2 Berechnung der Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche des Zylinders

Berechnung nach dem Henry'schen Gesetz bei 7 bar und 150°C:

$$c_{O_2, Tol} = \frac{p}{H_{O_2, Tol}}$$

7

Ermittlung des Henry Koeffizienten über die Aktivierungsenergie nach [104], Seite 135 bis 138.

$$T_{MAX}(O_2 - Toluene) = 330 K$$

$$B = 2,635$$

$$C = -1,310$$

$$T^* = \frac{\left(\frac{1}{T_{MAX}} - \frac{1}{T_C}\right)}{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_C}\right)} = \frac{\left(\frac{1}{330 K} - \frac{1}{591,75 K}\right)}{\left(\frac{1}{423,15 K} - \frac{1}{591,75 K}\right)} = 2,4408$$

$$T_C = 591,75 \pm 0,15 K$$

T_C wurde aus [105] aus der Nist Datenbank entnommen [60]. Damit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von

$$\Delta E = \frac{-R}{\left(\frac{1}{T_{MAX}} - \frac{1}{T_C}\right)} \cdot \left(B + \frac{2C}{T^*}\right)$$

$$\Delta E = \frac{-8,3144598 \frac{kJ}{kmol K}}{\left(\frac{1}{330 K} - \frac{1}{591,75 K}\right)} \cdot \left(2,635 + \frac{2(-1,31)}{2,4408}\right) = -9686,4 \frac{kJ}{kmol}$$

8

Woraus sich nach [104] (durch Interpolation der Daten in Tabelle 26) ein Henry Koeffizient von

$$H_{O_2 Tol} \left(-9686,4 \frac{kJ}{kmol}\right) = 69,0496 \frac{bar m^3}{kmol}$$

9

ergibt. Somit ergibt sich eine Sauerstoffkonzentration von

$$c_{O_2, Tol} = \frac{7 \text{ bar}}{69,0496 \frac{\text{bar m}^3}{\text{kmol}}} = 0.1014 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

10

auf der Blasenoberfläche.

B.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Im Folgenden wird die Berechnung der Diffusionskoeffizienten, inklusive aller nötigen Zwischenschritte beschreiben. Die Korrelationen und Stoffparameter sind entnommen aus [60], [78], [104], [106].

Die Berechnung basiert auf den nachfolgenden Stoffparametern:

Stoffparameter	Zahlenwert	Einheit	Quelle	Namen
MW_{Tol}	92,141	$\frac{g}{mol}$	[78]	Molekulargewicht Toluol
p_c	41,08	Bar	[78]	kritischer Druck
T_c	591,75	K	[78]	Kritische Temperatur
Φ	1	-	[78]	association Factor, =1 für unpolare Spezies
T	463,15	K		Systemtemperatur
P	30	Bar		Systemdruck

Berechnung der Viskosität der flüssigen Phase nach [106]

$$\eta_L = 0,001 \exp\left(\frac{-5.878 + 1287}{T + 4.575e^{-3} T - 4.499e^{-6} T^2}\right) 1e^3$$

Berechnung des Sättigungsdampfdruck mit der Antoine-Gleichung. Die Koeffizienten sind der NIST-Datenbank [60] entnommen.

$$A_{vp} = 4.54436$$

$$B_{vp} = 1738,123$$

$$C_{vp} = 0,394$$

$$p_{vp} = 10^{A_{vp} - \frac{B_{vp}}{T + C_{vp}}}$$

$$= 6,233 \text{ bar}$$

Berechnung des Quotienten der flüssigphasen Viskosität und der Viskosität am Sättigungsdampfdruck Q nach [78], Seite 9.55

$$\begin{aligned}\Delta p &= \frac{p - p_{vp}}{p_c} \\ T_r &= \frac{T}{T_c} \\ \omega &= 0,264 \\ A &= 0,9991 - \left(\frac{4,674e - 4}{1,0523 T_r^{-0,03877} - 1,0513} \right) \\ C &= -0,07921 + 2,1616 T_r - 13,4040 T_r^2 + 44,1706 T_r^3 \\ &\quad - 84,8291 T_r^4 + 96,1209 T_r^5 - 59,8127 T_r^6 + 15,6719 T_r^7 \\ D &= \left(\frac{0,3257}{1,0039 - T_r^{2,573}} \right) - 0,2086 \\ Q &= \frac{1 + D * \left(\frac{\Delta p}{2,118} \right)^A}{1 + C * \omega * \Delta p} \\ &= 1,131\end{aligned}$$

Aus der zuvor berechneten flüssigphasen Viskosität und dem Quotienten Q ergibt sich die dynamische Viskosität zu:

$$\eta = \eta_L * Q = 0,167 \text{ mPa s}$$

Für das molares Volumen bei normaler Siedetemperatur V_j^m ergeben sich nach Additiver Methode nach Schröder gemäß [78] Seite 4.33 die in Tabelle 9.1 gegebenen Zahlenwerte.

Anhand der nun gegebenen Stoffparameter lassen sich die binären Diffusionskoeffizienten nach Wilke und Chang [77] gemäß [78], Seite 11.22 wie folgt berechnen:

$$D_j = \frac{7,4e^{-8} \left((\Phi * MW_j)^{0,5} T \right)}{\eta_j v_{A,j}^{0,6}}$$

Die sich dabei ergebenden Zahlenwerte sind in Tabelle 9.1 gegeben.

B.4 TransientReactingFoam-Solver

Für die Darstellung einer reaktiven Blasenumströmung wurde ein neuer „`transientReactingFoam`“-Solver für das gleichzeitige Lösen der inkompressiblen Fluidodynamik und der ablaufenden Reaktion entwickelt und implementiert. Das gleichzeitige Lösen beider physikalischer Vorgänge ist zwingend notwendig für die korrekte Abbildung einer reaktiven Blasenumströmung im Strömungsregime mit einer dynamischen Wirbelablösung (bei $Re > 50$). Diese Notwendigkeit wird in Anhang B.4 näher erläutert.

Die reaktive Blasenumströmung wird vollständig durch die Navier-Stokes-Gleichungen:

$$\nabla \cdot \bar{u} = 0 \quad 9.1$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{u}\bar{u}) = -\nabla p + \nu \nabla^2 \bar{u} \quad 9.2$$

sowie eine Transportgleichung für jede am Reaktionsnetzwerk teilnehmende Spezies:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{u}c_j) = \nabla^2 (D_j c_j) + \sum_{i=1}^I r_i \nu_{ij} \quad 9.3$$

für

$$i = 1 \dots 6$$

$$j = PhCH_3, PhCHO, PhCH_2OH, PhCH_2OOH, PhCOOH, H_2O, O_2, \Delta O_2$$

beschrieben. Diese Erhaltungsgleichungen wurden in der Simulationsumgebung OpenFOAM© mittels der Finite-Volumen-Methode diskretisiert. Wobei von einer inkompressiblen Strömung ausgegangen wird, die nicht durch die Reaktion beeinflusst wird. Damit kann die Konzentration der einzelnen Spezies als passive skalare Variable entkoppelt von Druck und Geschwindigkeit gelöst werden. Für eine vereinfachte Auswertung der Simulationen wurde eine zusätzliche, fiktive Spezies ΔO_2 eingeführt. Die Spezies kann als „Anti-Sauerstoff“ bezeichnet werden. Sie hat die gleichen Eigenschaften wie Sauerstoff, lediglich die Vorzeichen der Reaktionsterme sind invertiert. Damit ist ΔO_2 ein Maß für die Menge an verbrauchtem Sauerstoff.

LÖSEN DER FLUIDDYNAMIK: Die Navier-Stokes Gleichungen (Gl. 9.1 und 9.2) werden mit dem PISO-Algorithmus (pressure-implicit split-operator) gelöst. Hierbei handelt es sich um ein iteratives Vorgehen für das transiente Lösen der Druck- und Geschwindigkeitsfelder für inkompressible Strömungen. Wobei in jedem Zeitschritt zuerst die Impulsgleichung mit einem Prädiktor-Schritt berechnet wird. Anschließend werden Druck und Geschwindigkeit in mehreren iterativen Schritten

korrigiert (Korrektor-Schritt). In der vorliegenden Arbeit wurden 2 Korrektor-Schritte durchgeführt.

IMPLEMENTIERUNG DER REAKTION: Nach dem vollständigen Lösen des Druck- und Geschwindigkeitsfeldes werden die Transportgleichungen für jede Komponente sequenziell gelöst. Auch hier wurde ein Prädiktor-Korrektor Verfahren, in Anlehnung an den PISO-Algorithmus gewählt und 2 Korrektor-Schritte durchgeführt. Dabei wird das Geschwindigkeitsfeld nicht noch einmal berechnet, sondern von der vorherigen Lösung der Navier-Stokes Gleichung als gegeben angenommen. Eine Rückkopplung der Reaktion auf die Fluidodynamik ist damit ausgeschlossen.

Um die Diagonaldominanz des resultierenden Gleichungssystems zu erhöhen wurden negative Reaktionsterme verbrauchender Reaktionen implizit implementiert, während positive Reaktionsterme explizit im Quellterm berücksichtigt wurden.

Für eine Zeitschrittweitensteuerung in Abhängigkeit der ablaufenden Reaktionen wird eine Reaktionszeitskala in jeder Zelle nach

$$RTS = \frac{c_j}{\sum_{i=1}^I v_{ij} r_i} \quad \text{für} \quad v_{ij} = -1 \quad 9.4$$

$$j = PhCH_3, PhCHO, PhCH_2OH, PhCH_2OOH, PhCOOH, H_2O, O_2, \Delta O_2$$

berechnet. Die Reaktionszeitskala RTS stellt die Zeit dar, die benötigt wird, bis die Komponente j komplett abreagiert ist. Damit ist sie ein Limit für die maximal mögliche Zeitschrittweite. Für eine konservative Abschätzung werden lediglich verbrauchende Reaktionen ($v_{ij} < 0$) berücksichtigt. Der kleinste Wert der RTS im Rechengitter legt damit die maximale Zeitschrittweite fest, vorausgesetzt, dass diese Schrittweite kleiner als eine vorgegebene maximale Zeitschrittweite Δt_{max} ist:

$$\Delta t_{neu} = \min(RTS, \Delta t_{max}). \quad 9.5$$

Liegt die berechnete Zeitschrittweite über der aktuell verwendeten Zeitschrittweite $\Delta t_{aktuell}$, wird diese um einen konstanten Faktor F erhöht.

$$\min(\Delta t_{neu}, F * \Delta t_{aktuell}) \quad \text{für} \quad \Delta t_{neu} > \Delta t_{aktuell} \quad 9.6$$

Der Faktor F ist in dieser Arbeit auf $F = 1,2$ gesetzt.

B.5 Entkoppelte Berechnung der Fluidodynamik und Reaktion

In den Kapiteln 4.2 und B.4 wird auf die Notwendigkeit der gekoppelten Berechnung der Fluidodynamik und des reaktiven Stofftransportes hingewiesen. Diese Notwendigkeit wird im Folgenden beschrieben. Die gezeigten Daten entstanden in der Bachelorarbeit von Herrn Moritz Brüssler. Als Reaktionsmechanismus kam dabei das vereinfachte Reaktionsnetzwerk nach Hoorn (siehe [18] und Gl. 3.5 bis 3.8) zur Anwendung.

Unter gekoppelte Berechnung ist die in Kapitel 9.B.4 beschriebene Vorgehensweise bei der Lösung der Differentialgleichungen der Fluidodynamik und des Stofftransportes gemeint. Hierbei wird in jedem Zeitschritt sowohl die Fluidodynamik (Navier-Stokes-Gleichungen) als auch der reaktive Stofftransport (Transportgleichung mit Quellen und Senken) gelöst.

Unter der entkoppelten Berechnung ist das getrennte Lösen der Fluidodynamik und des reaktiven Stofftransportes gemeint. Dabei wird in einem ersten Schritt die Fluidodynamik mit dem transienten PISO-Solver bis zum Erreichen eines stationären Zustandes berechnet. Anschließend wird in einem zweiten, entkoppelten Schritt der reaktive Stofftransport berechnet. Dabei dient das im ersten Schritt ermittelte stationäre Geschwindigkeitsfeld als konstanter Eingangsparameter.

Der Vergleich der beiden Berechnungsmethoden anhand der Auftragung der Selektivität über der Reynolds-Zahl zeigt, dass sich die Ergebnisse der beiden Methoden für die Damköhler-Zahlen $Da_1 = 1000$ und $Da_1 = 0,001$ nicht unterscheiden. Jedoch bei einer $Da_1 = 0,1$ und $Re \geq 50$ zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. (siehe Abb. 9.13).

Die Abweichung bei $Re \geq 50$ sind mit der dynamischen Ablösung des Blasenwirbels und der damit verbundenen Ausbildung der Kármánschen Wirbelstraße zu erklären. Das sich dynamisch ändernde Strömungsprofil kann durch die entkoppelte Berechnungsmethode und dem zugrundeliegenden stationären Geschwindigkeitsfeld nicht korrekt abgebildet werden. Das stationäre Geschwindigkeitsfeld stellt viel mehr eine Momentaufnahme der Wirbelablösung dar. Mittels dieser Momentaufnahme kann jedoch das Zusammenspiel von Fluidodynamik und Stofftransport, mit der sich bildenden Transportbarriere um den Wirbel, welcher dann in den Bulk transportiert wird und sein Inneres dort wieder einmischt, nicht korrekt wiedergegeben werden.

Dem gegenüber wird der stationär, hinter der Blase stehende Wirbel für $Re \leq 40$ durch die Momentaufnahme des stationären Geschwindigkeitsfeldes korrekt wiedergegeben, sodass beide Berechnungsmethoden für $Re \leq 40$ zu den gleichen Ergebnissen führen.

Auch für die Damköhler-Zahlen $Da_1 = 1000$ und $Da_1 = 0,001$ führen beide Methoden zu den gleichen Ergebnissen. Dies ist mit der Stofftransport- beziehungsweise mit der Kinetiklimitierung der ablaufenden Reaktion zu begründen. Die Reaktion läuft entweder direkt an der Blasenoberfläche ($Da_1 = 1000$) oder im Bulk der Flüssigphase ($Da_1 = 0,001$) ab. In beiden Fällen läuft die Reaktion unabhängig von der Strömung im Nahbereich der Blase ab, wodurch beide Berechnungsmethoden zu den gleichen Ergebnissen kommen.

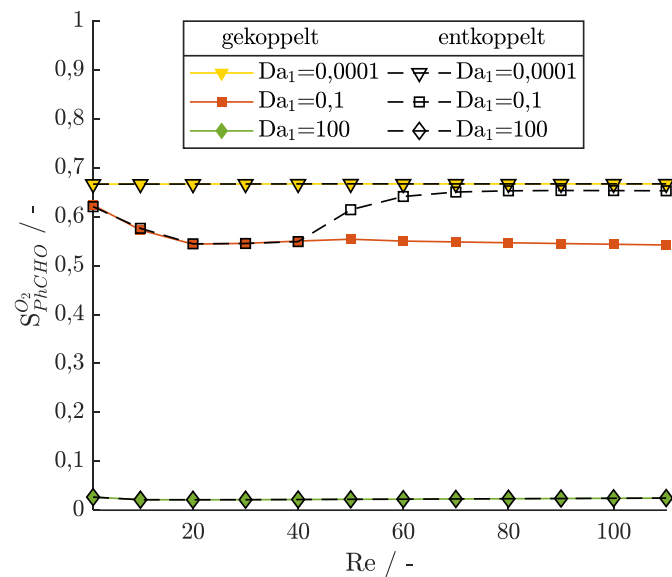


Abb. 9.13: Vergleich der gekoppelten und entkoppelten Berechnung der Selektivität in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl am Beispiel des Benzaldehyds bei $Da_1 = 0,0001, 0,1, \text{ und } 100$.

B.6 Mittelung der berechneten Größen

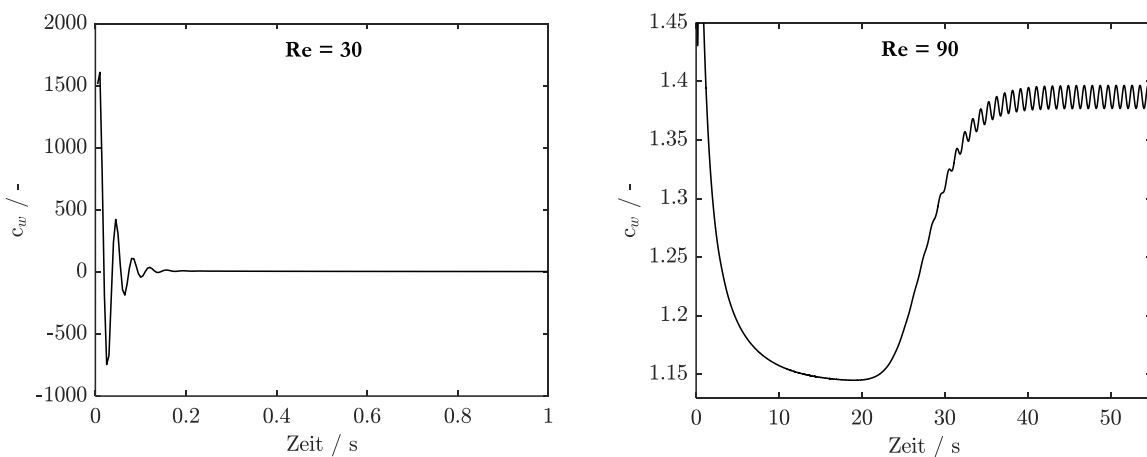


Abb. 9.14: Widerstandsbeiwert als Funktion der Zeit bei $Re = 30$ (links) und $Re = 90$ (rechts).

Abb. 9.14 zeigt als Beispiel für die Mittelung der Größen den Widerstandsbeiwert als Funktion der Zeit für Simulationen mit einer Reynolds-Zahl von 30 und 90. Bei $Re = 30$ pendelt sich der Widerstandsbeiwert nach 0,5 Sekunden auf einem stationären Wert ein, womit auch die Strömung als ausgebildet angesehen werden kann. Bei $Re = 90$ dauert es demgegenüber 45 Sekunden, bis sich der Widerstandsbeiwert auf einem stationären Niveau einpendelt. Die Oszillation um den stationären Wert resultiert aus der dynamischen Wirbelablösung und dem Ausbilden der Kármánschen Wirbelstraße bei höheren Reynolds-Zahlen und ist allen berechneten Variablen am Auslass der Rechendomain beobachtbar.

Um für weitere Auswertungen dennoch stationäre Werte zu erhalten wurden für die entsprechenden Variablen über einen Zeitraum vom 20 Perioden der Wirbelablösung der arithmetische Mittelwert nach Gleichung 9.7 gebildet.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N x_i, \quad N = \text{Anzahl der gemittelten Zeitschritte} \quad 9.7$$

B.7 Validierung des Simulationsmodells

B.7.1 Validierung der Fluiddynamik

Um die Berechnung der Fluiddynamik zu überprüfen, wird der Widerstandsbeiwert bei verschiedenen Reynolds-Zahlen berechnet und mit einer Korrelation aus der Literatur verglichen. Clif et al. stellten für einen quer angeströmten Zylinder die Korrelation

$$\begin{aligned} c_w &= 9,689Re^{-0,78}(1 + 0,147Re^{0,82}) && (0,1 < Re \leq 5) \\ c_w &= 9,689Re^{-0,78}(1 + 0,227Re^{0,55}) && (5 < Re \leq 40) \\ c_w &= 9,689Re^{-0,78}(1 + 0,0838Re^{0,82}) && (40 < Re \leq 400) \end{aligned} \quad 9.8$$

auf und passten sie an eine große Zahl experimenteller Daten an [107]. Die Unterteilung der Korrelation spiegelt die drei Strömungsregime eines geschlossenen Blasennachlaufes ohne Wirbel, eines geschlossenen Nachlaufs mit Wirbel und eines offenen Nachlaufs mit einem sich ablösenden Wirbel wider. Abb. 9.15 zeigt den Vergleich der Korrelation nach Clif et al. mit den in OpenFOAM© berechneten Widerstandsbeiwerten als Funktion der Reynolds-Zahl. Die sehr gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit der Korrelation nach Clif et al. bestätigen die korrekte Darstellung der Fluiddynamik.

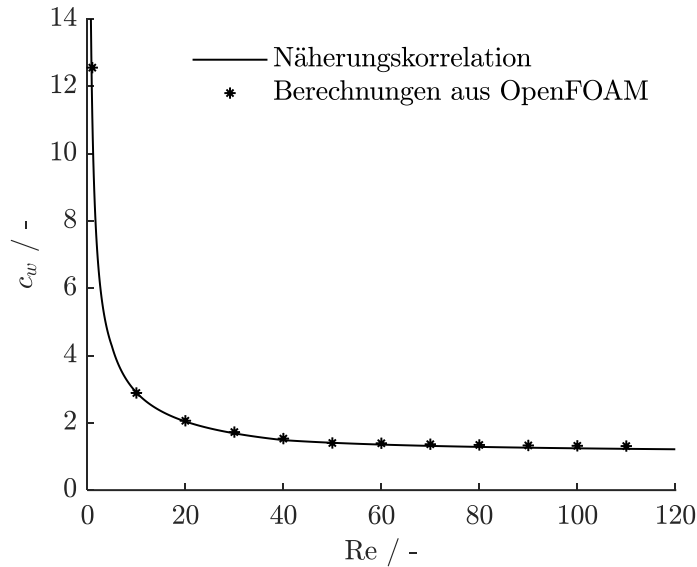


Abb. 9.15: Validierung der Fluidodynamik anhand des Widerstandsbeiwertes als Funktion der Reynolds-Zahl.

B.7.2 Validierung der Reaktionsimplementierung

Um zu überprüfen, ob der entwickelte „transientReactingFoam“-Solver korrekt rechnet, wird dieser zunächst auf eine eindimensionale Strömung angewendet. Hierzu wird ein quaderförmiges Rechengebiet verwendet, welchen in y- und z-Richtung nur eine Zelle und in x-Richtung eine Länge von 40 mm hat. Die Reaktion



wird mit den kinetischen Daten nach Hoorn et al. [18]

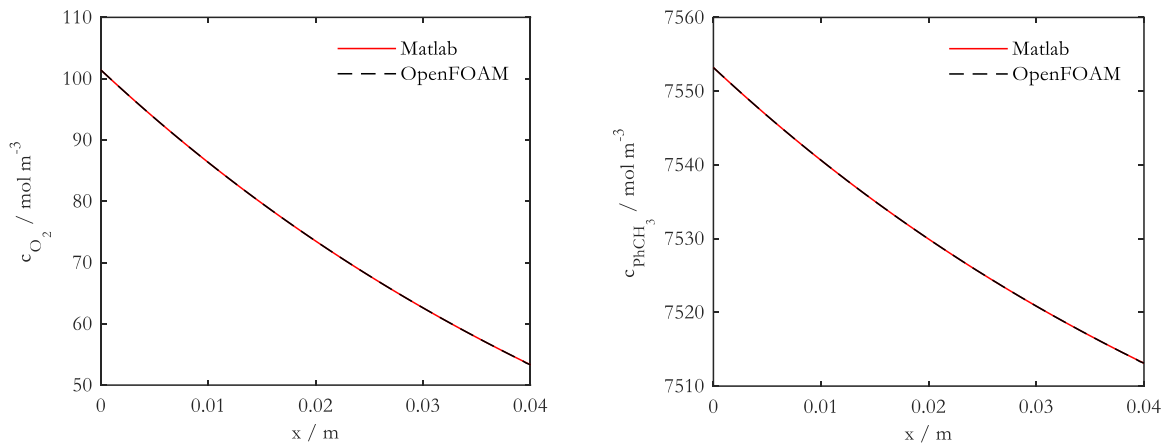
$$r = k c_{\text{O}_2} c_{\text{PhCH}_3} \quad \text{mit} \quad k = 0,015 \text{e}^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{Mol s}} \quad 9.10$$

implementiert. Tabelle 9.2 gibt die Zahlenwerte der in das Rechengebiet ein- und ausströmenden Molenstromdichten, sowie die umgesetzte Stoffmenge aller Edukte an. Die gleichen Beträge der umgesetzten Stoffmengen zeigen die Einhaltung der Molenbilanz.

Tabelle 9.2: Molenstromdichten der ein- und ausströmenden Komponenten für eine Einzelreaktion im Rohrreaktor in OpenFOAM®.

	PhCH ₃	O ₂	PhCHO	H ₂ O
$\dot{N}_{j,in} / \frac{\text{Mol}}{\text{m}^2\text{s}}$	58,8	0,659	0	0
$\dot{N}_{j,out} / \frac{\text{Mol}}{\text{m}^2\text{s}}$	58,5	0,347	0,312	0,312
$\Delta\dot{N}_j / \frac{\text{Mol}}{\text{m}^2\text{s}}$	-0,312	-0,312	0,312	0,312

Des Weiteren wurde die Rechendomain als Rohrreaktor in Matlab® dargestellt. Abb. 9.16 zeigt den Vergleich der beiden Berechnungen exemplarisch an den Verläufen von Sauerstoff und Toluol über der Länge eines Rohrreaktors. Die berechneten Konzentrationsverläufe aller Edukte stimmen vollständig überein, womit gezeigt ist, dass die Reaktion physikalisch korrekt im neu entwickelten „transientReactingFoam“-Solver implementiert ist.

**Abb. 9.16:** Vergleich der Sauerstoff- und Toluolkonzentrationen als Funktion der Länge eines Rohrreaktors für die Berechnung mit OpenFOAM® (--) und Matlab® (—).

B.7.3 Validierung des Stoffübergangs

Für die Validierung des implementierten Stofftransports und -übergang wird ein Vergleich des Molenstroms an Sauerstoff über die Oberfläche der 2D-Blase $\dot{N}_{O_2,Zyl}$ in der Simulation des REVs mit einer empirischen Stoffübergangskorrelation für quer angeströmte Zylinder vorgenommen.

Für den Stoffübergang einer isothermen Zylinderströmung gilt dabei

$$Sh = cRe^m Sc^n.$$

Für eine Reynolds-Zahl von $Re = 30$ gelten für die Konstanten c , m , und n die in Tabelle 9.3 angegebenen Werte [95]. Die Schmidt-Zahl (Sc) wird gemäß Gleichung 9.12 berechnet. Der Stoffübergangskoeffizient β ergibt sich in Abhängigkeit der Sherwood-Zahl (Sh) zu Gleichung 9.13.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{O_2}} \quad 9.12$$

$$\beta_{O_2} = \frac{Sh D_{O_2}}{L} \quad 9.13$$

Tabelle 9.3: Konstanten und Exponenten für Stofftransportkorrelation

c	m	n
0,76	0,4	0,37

Dabei ist ν die kinematische Viskosität des strömenden Fluides Toluol, D_{O_2} der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Toluol und L der Durchmesser des angeströmten Zylinders als charakteristische Länge. Der Stoffmengenstrom von Sauerstoff, welcher aus dem Zylinder heraus diffundiert, ergibt sich aus

$$\dot{N}_{O_2, Zyl} = \beta_{O_2} A \Delta c_{O_2, Zyl}. \quad 9.14$$

Dabei ist A die Oberfläche des Zylinders und $\Delta c_{O_2, Zyl}$ der Konzentrationsunterschied von Sauerstoff an der Zylinderoberfläche und der Bulkphase und entspricht hier der Zulaufkonzentration. Aus der Stofftransportkorrelation ergibt sich ein Molenstrom von $\dot{N}_{O_2, Zyl} = 4,3e-3 \frac{mol}{s}$. Tabelle 9.4 fasst die eingesetzten Werte, Zwischenergebnisse und Ergebnisse der Berechnung der Stofftransportkorrelation zusammen.

Tabelle 9.4: Ergebnisse der Stofftransportkorrelation eines quer angeströmten Zylinders.

Parameter	Zahlenwert
L	0,002 m
D_{O_2}	$2,75e^{-8} \frac{m^2}{s}$
ν_{Tot}	$2,32e^{-7} \frac{m^2}{s}$
$c_{O_2,Zyl}$	$101,4 \frac{Mol}{m^3}$
β_{O_2}	$13,59 \frac{m}{s}$
Re	30
Sc	$8,43e^{14}$
Sh	$9,87e^5$
$\dot{N}_{O_2,Zyl}$	$4,3e^{-3} \frac{Mol}{s}$

Aus der Simulation des REV's ergibt sich bei einer Reynolds-Zahl von $Re = 30$ ein Sauerstoffstrom von $\dot{N}_{O_2,Zyl} = 4,3e^{-3} \frac{mol}{s}$. Damit stimmen die Korrelation und die OpenFOAM©-Simulation genau überein, womit gezeigt ist, dass der Stofftransport und -übergang physikalisch korrekt abgebildet wird.

B.7.4 Gitterkonvergenz

Für das Rechengitter wurde eine Auflösung mit 120 Zellen in x-Richtung und 48 Zellen in y-Richtung gewählt. Das entspricht einer Zellengröße von $h = 0,33$ mm in x- und y-Richtung am Rand der Rechendomain. Weiterhin wird das Gitter in fünf Stufen hin zur Blase verfeinert. Die kleinsten Zellen direkt an der Blasenoberfläche haben eine Größe von $h = 0,0103$ mm.

Eine durchgeführte Gitterkonvergenzstudie ergab einen Gitterkonvergenzindex von $GCI = 1,5$ %. Eine Richardson-Extrapolation zeigt hierbei einen Wert von $c_{\Delta O_2}(h \rightarrow 0) = 1,244 \frac{mol}{m^3}$ für die von der Gas- in die Flüssigphase übertragene Sauerstoffmenge, wenn die Zellengröße h gegen 0 läuft. Abb. 9.17 zeigt die Annäherung des berechneten Wertes für $c_{\Delta O_2}$ an diesen Grenzwert mit zunehmender Gitterauflösung. Die in der restlichen Ausarbeitung verwendete Auflösung von 120 auf 48 Zellen am Rand der Domain ist dabei als rotes Quadrat dargestellt.

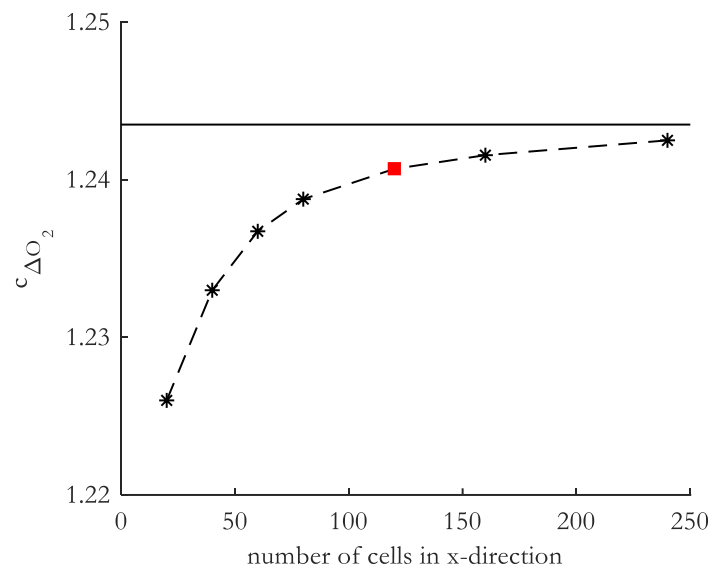


Abb. 9.17: Auftragung der übertragenen Sauerstoffmenge ΔO_2 über der Auflösung des Rechengitters, der Grenzwert bei einer unendlichen feinen Auflösung (—) sowie die verwendete Auflösung (▪).