

# **Intensivierung des Wärme- und Stofftransports bei der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Dr.-Ing.**

von dem Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen  
der Universität Dortmund  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Gerrit Dummann  
aus  
Chemnitz

Tag der mündlichen Prüfung: 01.Juni 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. David W. Agar
2. Gutachter: Prof Dr.-Ing. Eugeny Kenig

Dortmund 2009

## Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen meiner Kollegen am Lehrstuhl für Technische Chemie B für die ständige Bereitschaft zur Diskussion. Ich danke den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, insbesondere Herrn Karl Plogmaker, für die Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Vielen Dank auch an die Diplomanden Herrn Lothar Gröschel und Herrn Ulrich Quittmann sowie die Vertiefungspraktikanten Herrn Jörg Arnold und Frau Katharina Forster für die Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen und theoretischen Arbeiten und die ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. David W. Agar für seine Denkanstöße, seine Unterstützung bei fachlichen Fragen und die Betreuung der Arbeit.

Ebenfalls ein herzlichen Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Eugeny Kenig und Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Ehrhard für die Begutachtung der Arbeit.

Tears in heaven

Would you know my name if I saw you in heaven?

Would it be the same if I saw you in heaven?

I must be strong and carry on,

'Cause I know I don't belong here in heaven.

Would you hold my hand if I saw you in heaven?

Would you help me stand if I saw you in heaven?

I'll find my way through night and day,

'Cause I know I just can't stay here in heaven.

Time can bring you down, time can bend your knees.

Time can break your heart, have you begging please, begging please.

Beyond the door there's peace I'm sure,

And I know there'll be no more tears in heaven.

Would you know my name if I saw you in heaven?

Would it be the same if I saw you in heaven?

I must be strong and carry on,

'Cause I know I don't belong here in heaven.

Eric Clapton

Meinen Eltern und Großeltern

# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Definition und Charakterisierung von Mikroreaktoren	2
1.2 Vorteile von Mikroreaktoren	6
1.3 Klassifizierung von Mikroreaktoren	8
1.4 Einsatz von Mikroreaktoren in der Forschung	9
1.4.1 Mikroreaktoren für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen	9
1.4.1.1 Mikrostrukturen aus katalytisch aktivem Material	10
1.4.1.2 Beschichtungsverfahren zur Beschichtung von Mikroreaktoren	11
1.4.1.3 Erzeugung von Trägerstrukturen auf Mikrostrukturen	12
1.4.2 Mikroreaktoren für Flüssigphasenreaktionen	14
1.4.3 Mikroreaktoren für Gas-flüssig-Reaktionen	15
1.4.4 Mikroreaktoren für flüssig-flüssig-Reaktionen	18
1.4.4.1 Mikro-Kristallisation aus flüssig-flüssig-Systemen	20
1.4.4.2 Nitrierungen organischer Verbindungen in Mikroreaktoren	21
1.5 Einsatz von Mikroreaktoren in der Produktion	23
2 Grundlagen der Nitrierung von Benzol	25
2.1 Wirtschaftliche Bedeutung von Nitrobenzol	25
2.1.1 Produktionsmengen und Preis von Nitrobenzol	25
2.1.2 Produkte des Nitrobenzols	26
2.2 Chemische Grundlagen der Nitrierung von Benzol	27
2.2.1 Nitrierung von Benzol	27
2.2.2 Nebenreaktionen	30
2.2.2.1 Bildung der Dinitrobenzole	32
2.2.2.2 Bildung von nitrierten und mehrfachnitrierten Phenolen	33
2.3 Industrielle Verfahren zur Nitrierung von Benzol	34
2.3.1 Isothermes Verfahren zur Nitrierung von Benzol	35
2.3.2 Adiabates Verfahren zur Nitrierung von Benzol	36
2.3.3 Alternativverfahren für die Nitrierung von Benzol	37
2.3.3.1 Flüssigphasennitrierung von Benzol mit festen Säuren	38

2.3.3.2 Gasphasennitrierung von Benzol	38
3 Versuchsbeschreibung	39
3.1 Untersuchung der Nitrierung von Benzol	39
3.1.1 Versuchsaufbau des Kapillarmikroreaktors	40
3.2 Optische Untersuchung der Strömung im Kapillarmikroreaktor	43
3.3 Versuchsdurchführung	44
3.3.1 Ansetzen der Nitriersäure	44
3.3.2 Vorbereitung der Proberohre	45
3.3.3 Inbetriebnahme der Versuchsanlage	45
3.3.4 Probeaufbereitung	46
3.3.5 Analyse der Probe	46
4 Untersuchung der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung	48
4.1 Optische Untersuchung der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung	48
4.2 Mikroskopische Untersuchung der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung	50
4.2.1 Geometrie der Pfropfen	51
4.2.2 Statistische Untersuchung der Pfropfen	53
4.3 Einfluss des Durchmessers des T-Stücks und der Kapillare	56
4.4 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	61
5 Untersuchung der Nitrierung von Benzol	63
5.1 Einfluss der Reaktionstemperatur	63
5.2 Einfluss der Zusammensetzung der Nitriersäure	74
5.2.1 Einfluss des Anteils an Salpetersäure	76
5.2.2 Einfluss des Anteils an Schwefelsäure	81
5.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	85
5.4 Einfluss des Durchmessers der Kapillare	92
6 Modellierung und Simulation der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung	96
6.1 Grundlagen der Strömungsmechanik und der numerischen Strömungssimulation	97
6.2 Modellbildung	98
6.2.1 Modellgeometrie	100
6.2.2 Randbedingungen	101

6.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	102
7 Modellierung und Simulation der Nitrierung von Benzol	109
7.1 Modellbildung	109
7.1.1 Modellgleichungen	113
7.1.2 Homogene Reaktionskinetik	114
7.1.3 Stofftransport	117
7.1.4 Phasengleichgewicht	119
7.1.5 Diffusionskoeffizienten	120
7.2 Simulation der Nitrierung von Benzol	120
7.2.1 Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten	121
7.2.2 Bestimmung der Kinetik der Nebenreaktionen	126
7.2.3 Untersuchung der strukturierten Temperaturführung	132
8 Zusammenfassung und Ausblick	139
Anhang A	142
Anhang B	143
Anhang C	147
Anhang D	150
Anhang E	153
Anhang F	154
Anhang G	155
Anhang H	156
Anhang I	158
Anhang K	159
Anhang L	162
Anhang M	163
Literaturverzeichnis	169

# Nomenklaturverzeichnis

## Geometrische Größen

$x$	Länge	m
$h_K$	Höhe der Kalottenkugel	m
$r_K$	Radius der Kalottenkugel	m
$d_i$	Innendurchmesser der Kapillare	m
$d_K$	Durchmesser der Kalottenkugel	m
$x_a$	Breite des Benzolpfropfens am Rand der Kapillare	m
$x_i$	Breite des Benzolpfropfens in der Mitte der Kapillare	m
$d$	Hydraulischer Durchmesser	m
$V$	Volumen	m
$V_Z$	Volumen Zylinderabschnitt	m
$V_K$	Volumen Kalottenabschnitt	m
$\alpha$	Konuswinkel	°
$\delta$	Benetzungswinkel	°
$d_T$	Innendurchmesser des T-Stücks	m
$L$	Länge der Kapillare	m
$A$	Fläche	m <sup>2</sup>

## Chemische Größen

$c$	Konzentration	mol/l
$c^*$	Gleichgewichtskonzentration	mol/l
$c_p$	Wärmekapazität	J/mol/K
$D$	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$E_A$	Aktivierungsenergie	J/mol
$\Delta G$	Freie Enthalpie	J/mol
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie	J/mol
$k$	Stoffübergangskoeffizient	m/s
$k_2$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung	l/mol/s
$M$	Molmasse	kg/mol
$m$	Eichkonstante	-
$N$	Anzahl Pfropfen	-
$N$	Normalität	mol/l
$\dot{N}$	Pfropfenrate	1/s
$n$	Stoffmenge	mol
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mol/s
$R$	Allgemeine Gaskonstante	K/mol/K
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/l/s
$Re$	Reynolds-Zahl	-
$T$	Temperatur	K
$\Delta T_{ad}$	Adiabate Temperaturerhöhung	K
$t$	Zeit	s
$U$	Umsatz	-
$u$	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$v$	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$v$	molares Volumen	m <sup>3</sup> /mol
$w$	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$w$	Massenanteil	-
$x$	Stoffmengenanteil	-
$\alpha$	Verteilungskoeffizient	-



$\beta$	Überschuss (Benzolüberschuss)	-
$\delta_G$	Grenzschichtdicke	m
$\eta$	dynamische Viskosität	kg/m/s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	Verweilzeit	s

## Indices

B	Benzol
DNB	Dinitrobenzole
ges	Gesamt
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
N	Nitriersäure
NB	Nitrobenzol
NP	Nitrophenole
org	organische Phase
wäss	wässrige Phase

## Abstract

The industrial relevant two-phase liquid-liquid reaction of nitration of benzene was studied in a capillary-microreactor. In addition to the experimental studies the two-phase liquid-liquid plug flow formed in the capillary-microreactor was investigated optically and also by computational fluid dynamics. Further the modeling and simulation of the nitration reaction in the capillary-microreactor lead to additional results for reaction parameters.

Due to stable reaction conditions in the capillary-microreactor the experiments showed that the reaction temperature and also the mass transfer effect the nitration of benzene as well as the formation of by-products. The nitration experiments in the capillary-microreactor helped to visualise the complex reaction scheme of the nitration of benzene. The nitration of benzene demonstrated how well the capillary-microreactor can be used to investigate two-phase liquid-liquid reactions, due to the easiness to set different reaction temperatures, residence times or fluid dynamics.

With the simulation of the nitration of benzene in the capillary-microreactor based on the measured conversion and by-product profiles mass transfer coefficients as well as kinetic parameters for the by-product reactions were evaluated, which can also be used for other reactor types.

The optical studies of the two-phase liquid-liquid plug flow showed that the flow is very stable and consists out of alternating plugs of inorganic and organic phase, which have a very regular plug volume and what gives very well defined conditions for the mass transport of two-phase reactions.

The observed intensification of mass transfer at the nitration of benzene in the capillary-microreactor forced by the increase of flow rate was proven by computational fluid dynamics visualisation of the circulation flow inside the plugs.

The studies of the nitration of benzene in the capillary-microreactor showed, that the reactor is a very suitable measuring tool to study strong exothermic two-phase liquid-liquid reactions as well as to identify their performance asymptotes.

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Trotz der hohen wirtschaftlichen Bedeutung des Nitrobenzols als Vorprodukt von Anilin und als wichtige Komponente in der Produktionskette von Polyurethanen, besitzen die angewandten industriellen Verfahren der Nitrierung von Benzol den Nachteil, dass bei der Reaktion Nebenprodukte gebildet werden, die teilweise toxisch und / oder ökotoxisch sind. Besonders die Entfernung der gebildeten Nebenprodukte verursacht in den entwickelten Verfahren einen hohen technischen und wirtschaftlichen Aufwand (s. Abschnitt 2.3).

Da insbesondere die Entstehung der Nebenprodukte der Nitrierung von Benzol bisher noch nicht hinreichend untersucht wurde und die entsprechenden Reaktionsmechanismen noch nicht vollständig bekannt sind, soll die zweiphasige heterogen katalysierte Nitrierung von Benzol in einem Kapillarmikroreaktor durchgeführt werden, um weitere Erkenntnisse über die Reaktion und die Nebenproduktbildung zu erhalten. Der Kapillarmikroreaktor, bei dem eine Kapillare mit einem geringen Durchmesser von 0,5 mm bis 1,0 mm die Mikrostruktur bildet, stellt aufgrund des geringen Durchmessers der Reaktion eine sehr hohe Wärmezu- bzw. -abfuhr zur Verfügung, so dass sich dieser sehr gut zur Untersuchung von temperaturabhängigen Reaktionen unter isothermen Reaktionsbedingungen eignet. Neben den experimentellen Untersuchungen der Nitrierung von Benzol soll auch die für die zweiphasige flüssig-flüssig-Reaktion wichtige Strömung innerhalb des Kapillarmikroreaktors optisch untersucht werden, um deren Einflüsse auf die Nitrierungsreaktion und die Nebenreaktionen zu ermitteln. Zusätzlich zu den optischen Untersuchungen der Strömung soll diese auch durch numerische Strömungssimulation untersucht werden, um auch optisch nicht zugängliche Informationen über die Strömung zu erhalten. Ferner soll ein Modell der Nitrierungsreaktion im Kapillarmikroreaktor aufgestellt werden, um die Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor simulieren und die dabei auftretenden Wechselwirkungen zwischen Stofftransport und Reaktion besser verstehen zu können.

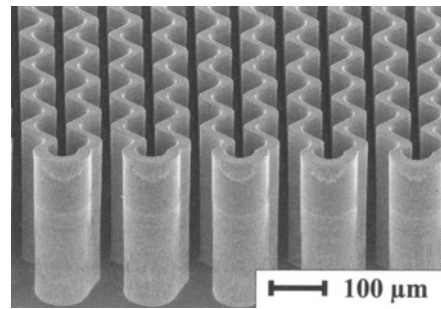
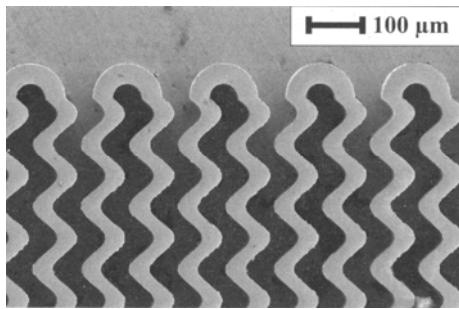
Die Untersuchungen der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor sollen auch klären, inwieweit es möglich ist, durch Einsatz von Mikroreaktoren im Labor bei zweiphasigen flüssig-flüssig-Reaktionen Einflüsse verschiedener Reaktionsparameter zu identifizieren, um diese Informationen auch für die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung konventioneller Reaktoren und Verfahren zu nutzen.

Da in den letzten Jahren Mikroreaktoren verstärkt in der universitären und industriellen Forschung untersucht wurden, sollen diese zunächst definiert und charakterisiert werden.

## **1.1 Definition und Charakterisierung von Mikroreaktoren**

Das charakteristische Element der Mikroreaktoren, was sie auch von herkömmlichen ‚makroskopischen‘ Reaktoren unterscheidet, ist die Existenz einer spezifisch definierten Mikrostruktur, die oftmals speziell für die Anwendung des Mikroreaktors konzipiert wurde. Die Mikrostrukturen bestehen meist aus einer räumlichen Struktur in sehr kleinen Dimensionen im Bereich von  $\mu\text{m}$  bis  $\text{mm}$  und sind hauptsächlich für die spezielle Funktion des gesamten Mikroreaktors verantwortlich.

Eine Vielzahl von Mikroreaktoren besitzt beispielsweise Mikrostrukturen aus geraden oder auch gekrümmten Kanälen mit sehr geringem Durchmesser. Durch einfache Vervielfachung (Numbering-up) und einen parallelisierten Aufbau der Mikrostrukturen wird deren Funktion auch auf grössere Volumenströme erweitert. In Abbildungen 1-1a und b ist eine dreidimensionale Mikrostruktur eines Mikromischers dargestellt, die aus parallel ausgerichteten gewellten Kanälen mit rechteckigem Querschnitt besteht. Jeder dieser identisch aufgebauten Kanäle besitzt einen Durchmesser von  $40\ \mu\text{m}$  [Ehr-99, Löw-00].



Abbildungen 1-1a und b: Dreidimensionale Mikrostruktur aus parallel ausgerichteten gewellten Kanälen mit einem Durchmesser von 40  $\mu\text{m}$  eines Mikromischers

Damit die Mikrostrukturen parallel betrieben werden können, sind diese meist in einer Baueinheit zusammengefasst, in der auch häufig Verteiler- und Sammel-Strukturen integriert sind, welche die Fluide vor der Reaktion möglichst gleichmäßig über die Mikrostrukturen verteilen [Ehr-00]. Nur durch eine möglichst gute Gleichverteilung der Fluide über alle Mikrostrukturen kann gewährleistet werden, dass alle der parallel-geschalteten Mikrostrukturen sich identisch verhalten. Nach erfolgter Reaktion werden die Fluide in den Sammel-Strukturen wieder gesammelt. Abbildung 1-2 zeigt eine Baueinheit eines Mikromischers, auf der die parallelisierten Mikrostrukturen sowie die integrierten Verteiler- und Sammel-Strukturen zu erkennen sind [Ehr-99].

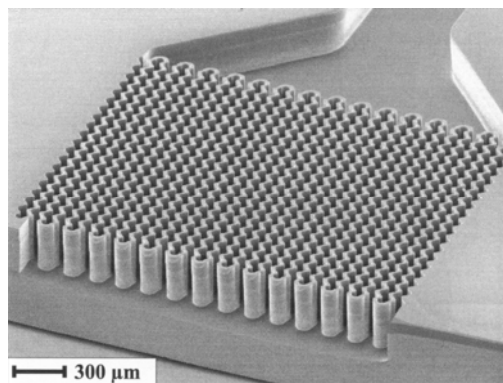


Abbildung 1-2: Aufgeschnittene Baueinheit eines Mikromischers aus 15 parallel ausgerichteten gewellten Kanälen und integrierten Verteiler- und Sammel-Strukturen

Mikroreaktoren werden oftmals aus Stapeln einzelner Baueinheiten aufgebaut. Dieser Aufbau verfolgt zwei unterschiedliche Ziele, weitere Vervielfachung der Mikrostrukturen (Numbering-up), sowie Realisierung spezifischer Funktionalitäten des Mikroreaktors.

Versorgt man beispielsweise abwechselnd eine Baueinheit eines solchen Mikroreaktors mit dem Reaktionsfluid und die darüber liegende Baueinheit mit einem Kühlfluid, so kann dieser neben der eigentlichen Reaktion auch zum Wärmeaustausch genutzt werden. Bei einer stark exothermen Reaktion in diesem Mikroreaktor kann die bei der Reaktion freigesetzte Wärme sehr wirkungsvoll an das in den benachbarten Baueinheiten fließenden Kühlmedium abgegeben werden, wodurch sich diese besser kontrollieren lässt. Abbildung 1-3 zeigt einen Mikroreaktor, der aus einzelnen gestapelten Baueinheiten besteht [Löv-98].

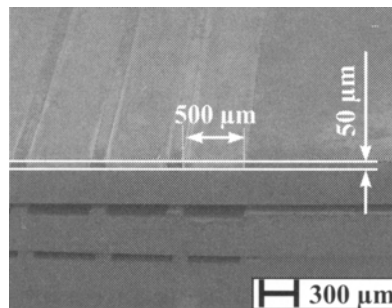


Abbildung 1-3: Mikroreaktor aus gestapelten Baueinheiten mit geraden Kanälen mit einem rechteckigen Querschnitt von 50 μm x 500 μm

Der Mikroreaktor wird vervollständigt, indem das gesamte Bauteil - beispielsweise der Stapel einzelner Baueinheiten - in ein Gehäuse eingebaut wird oder zumindest noch mit einer Boden- oder Deckplatte versehen wird. Die Gehäuse bzw. Platten sind mit Anschlüssen versehen, um den Mikroreaktor mit der notwendigen Peripherie zu verbinden, die diesen mit den Reaktions-, Kühl- oder Heizfluiden versorgen. In Abbildung 1-4 ist ein Mikroreaktor zu sehen, der bereits in ein Gehäuse eingebaut wurde [Ehr-97].

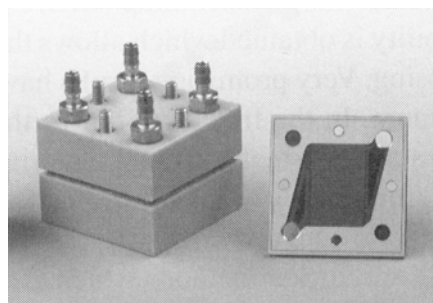


Abbildung 1-4: In ein Gehäuse mit Anschlüssen für Reaktions- und Kühlmedium eingebauter Mikroreaktor

Der so aufgebaute Mikroreaktor kann mit Hilfe herkömmlicher Verbindungstechnik (z.B. Swagelock-Verbindungen) einfach in eine ‚makroskopischen‘ Labor- oder sogar Produktionsanlage eingebaut werden. Ebenso ermöglicht die Nutzung der konventionellen Verbindungstechnik auch eine einfache Verschaltung mehrerer unterschiedlicher Mikroreaktoren und -apparate zu komplexen Mikro-Plants, wodurch die Wechselwirkungen der einzelnen Funktionen der zusammenschalteten Mikroreaktoren und -apparate sehr gut untersucht werden können.

Das entscheidende Kriterium, das Mikroreaktoren von den herkömmlichen ‚makroskopischen‘ Reaktoren unterscheidet, ist der gezielte Einsatz der Mikrostruktur, welche die spezielle Funktionalität des Mikroreaktors ermöglicht, wodurch die durchgeführte Reaktion beeinflusst wird. ‚Makroskopischen‘ Reaktoren fehlt diese Mikrostruktur und somit auch deren spezielle Funktionalität, die Reaktion zu beeinflussen.

Auf der entgegengesetzten Seite der Größenskala grenzt sich die Mikroreaktionstechnik ebenfalls klar von der in den letzten Jahren verstärkt untersuchten Nanotechnologie ab. Einsatzbeispiele der Nanotechnologie zur gezielten Steuerung von Reaktionen sind u.a. die Durchführung von Reaktionen in Zeolithen [Hag-95] oder in Micellen [Lis-93], bei denen aufgrund der räumlichen oder elektronischen Struktur der Reaktionsumgebung oder der geringen effektiven Größe des Reaktionsvolumens bestimmte Reaktionen bevorzugt bzw. andere Reaktionen behindert werden. Im Gegensatz zur Nanotechnologie werden in der Mikroreaktionstechnik, wie auch in der herkömmlichen Reaktionstechnik, Dimensionen verwendet, die sehr viel größer sind als die molekularen Dimensionen, die in der Nanotechnologie eingesetzt werden. Dadurch können sich die molekularen Effekte der Nanotechnologie in der Mikroreaktionstechnik nicht auswirken, wohingegen die spezifischen Funktionalitäten der Mikrostruktur für die Reaktion erfolgreich genutzt werden können.

## 1.2 Vorteile von Mikroreaktoren

Die geringen Dimensionen der Mikrostrukturen im Bereich von  $\mu\text{m}$  bis  $\text{mm}$  im Vergleich zu konventionellen ‚makroskopischen‘ Rohrreaktoren, die charakteristische Durchmesser im Bereich von  $\text{mm}$  bis  $\text{dm}$  aufweisen, sind die Ursache für die speziellen Funktionen der Mikroreaktoren.

Somit weisen Mikroreaktoren eine Verringerung der linearen Dimensionen auf, was sich direkt auf die für Reaktionen wichtige Transportprozesse auswirken kann, wie beispielsweise den Wärmeübergang oder den Stoffübergang zwischen zwei Phasen. Durch die geringen Dimensionen werden die Temperatur- oder Konzentrationsgradienten verstärkt, wodurch der Wärme- und Stofftransport im Mikroreaktor intensiviert wird. So besitzen Mikrowärmeaustauscher mit typischen Kanaldurchmessern von  $50\ \mu\text{m}$  bis  $500\ \mu\text{m}$  und Wandstärken von  $20\ \mu\text{m}$  bis  $50\ \mu\text{m}$  Wärmedurchgangskoeffizienten beispielsweise für das System Wasser / Wasser von bis zu  $25.000\ \text{W/m}^2\ \text{K}$  [Sch-98a], was ca. dem Zehnfachen des Wärmedurchgangskoeffizienten konventioneller Wärmeaustauschern entspricht, für die Durchgangskoeffizienten von bis zu  $2.300\ \text{W/m}^2\ \text{K}$  üblich sind [Vau-92].

Aufgrund der geringen Dimensionen besitzen die Mikroreaktoren auch sehr große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse, wie in Tabelle 1-1 dargestellt ist. Vergleicht man einen schlanken konventionellen Rohrreaktor mit einem Durchmesser von  $2\ \text{cm}$  mit einem Millireaktor (Kanaldurchmesser  $1\ \text{mm}$ ) und einem Mikroreaktor (Kanaldurchmesser  $50\ \mu\text{m}$ ), so besitzt der Millireaktor das ca. 40-fache und der Mikroreaktor das ca. 800-fache Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis des Rohrreaktors.

Tabelle 1-1: Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse von Mikroreaktor, Millireaktor und Rohrreaktor

	Mikroreaktor	Millireaktor	Rohrreaktor
Durchmesser	$50\ \mu\text{m}$	$1\ \text{mm}$	$2\ \text{cm}$
Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis	$80.000\ 1/\text{m}$	$4.000\ 1/\text{m}$	$100\ 1/\text{m}$



Die deutlich vergrößerten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse der Mikroreaktoren wirken sich zusätzlich auf die flächenabhängigen Transportprozesse wie dem Wärme- oder Stofftransport aus, so dass es nicht verwundert, dass die Intensivierung des Wärme- und Stofftransports in Mikroreaktoren besonders stark ist.

Neben der Intensivierung des Wärme- und Stofftransports kann sich das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Mikroreaktoren auch direkt auf die durchgeführte chemische Reaktion auswirken. Insbesondere bei Gasphasenreaktionen kann die Reaktorwand einen direkten Einfluss auf die Reaktion ausüben, indem sie als Radikalfänger fungiert und dadurch die effektive Reaktionsgeschwindigkeit von radikalischen Reaktionen senkt [Hom-75]. Daher lassen sich beispielsweise Explosionsgrenzen zugunsten höherer Konzentrationen verschieben, so dass Reaktionen in Mikroreaktoren ausgeführt werden können, die in gleicher Weise nicht in konventionellen Reaktoren durchgeführt werden können [Hag-98, Löw-98, Ves-00].

Die geringen Dimensionen der Mikrostrukturen begünstigen aber auch sehr stark laminare Strömungsbedingungen in den Mikroreaktoren. Betrachtet man die Reynolds-Gleichung (s. Gl. 1-1) bei gleichen Stoffwerten für Dichte und Viskosität, so stellt man fest, dass bei konstanter Reynolds-Zahl die Strömungsgeschwindigkeit in dem Maß steigen kann, wie der charakteristische Durchmesser des Reaktors sinkt.

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot d \cdot v}{\eta} \quad (\text{Gl. 1-1})$$

Für die geringen charakteristischen Durchmesser der Mikroreaktoren bedeutet das, dass der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung erst bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten erreicht wird und somit in Mikroreaktoren meist laminare Strömungsverhältnisse vorherrschen. Allerdings bedeuten laminare Strömungsverhältnisse nicht unbedingt bessere Reaktionsbedingungen, da man nicht vergessen darf, dass laminare Strömungen eine Verweilzeitverteilung besitzen, welche die Selektivität einer Reaktion ebenfalls verringern kann. Bei Mikroreaktoren ist allerdings davon auszugehen, dass aufgrund deren geringer Abmessungen die Diffusion senkrecht zur Strömungsrichtung eine wichtige Rolle spielt und dem Einfluss des laminaren Strömungsprofils entgegenwirkt.

### 1.3 Klassifizierung von Mikroreaktoren

Eine Klassifizierung von Mikroreaktoren lässt sich sinnvoll über deren jeweilige Anwendung durchführen. Dieses umfasst zum einen die Art und die Anzahl der Phasen, mit denen die Reaktion durchgeführt wird, zum anderen aber auch spezifische Funktionalitäten, beispielsweise die Integration eines Kühlsystemes zur Abführung auftretender Reaktionswärme bei exothermen Reaktionen. Insbesondere bei heterogen katalysierten Reaktionen üben die Wände des Mikroreaktors eine wichtige Funktion aus, indem sie den für die Reaktion notwendigen Katalysator tragen.

So sind bisher Mikroreaktoren für unterschiedliche Reaktionssysteme:

- heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen
- Flüssigphasenreaktionen
- Gas-flüssig-Reaktionen und
- flüssig-flüssig-Reaktionen

entwickelt, getestet und erfolgreich im Labor und teilweise sogar in der Produktion eingesetzt worden. Die folgenden Beispiele beschreiben die entwickelten Mikroreaktoren, deren Einsatz bei unterschiedlichen Reaktionssystemen und zeigen das breite Anwendungsspektrum der Mikroreaktionstechnik auf.

## **1.4 Einsatz von Mikroreaktoren in der Forschung**

Die meisten bisher entwickelten Mikroreaktoren wurden in der Forschung eingesetzt und dienen zum einen dazu, die Leistungsfähigkeit der Mikroreaktoren zu demonstrieren, oder für die Reaktion wichtige Prozesse detailliert zu untersuchen, beispielsweise dem Wärmeübergang oder dem Stofftransport zwischen zwei Phasen. Mit Hilfe der Mikroreaktoren konnten aber auch Reaktionen wie die Direktfluorierung von aromatischen Verbindungen im Labor durchgeführt werden, die in konventionellen Laborreaktoren aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie als nicht durchführbar galten (s. Abschnitt 1.4.3).

Nur wenige Mikroreaktoren, die im Labor untersucht wurden, wurden bisher auch in der Produktion eingesetzt. Als Beispiel für einen Einsatz eines Mikromischers in der Produktion ist die Polymerisation von Methylmethacrylat zu PMMA in Abschnitt 1.5 aufgeführt.

### **1.4.1 Mikroreaktoren für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen**

Die meisten Mikroreaktoren wurden bisher zur Durchführung von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen entwickelt. Zum einen lassen sich die Mikroreaktoren aufgrund der geringen Dimensionen der Mikrostrukturen bei Gasphasenreaktionen sehr einfach und ohne hohem Druckverlust betreiben, zum anderen profitieren insbesondere heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen besonders stark von den Vorteilen der Mikroreaktoren. Durch das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Mikroreaktoren, stellen diese heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen eine umfangreiche geometrische Oberfläche für die katalytische Beschichtung zur Verfügung. Die nanoporöse Struktur des Katalysators bleibt jedoch für die Reaktion unentbehrlich. Zusätzlich sorgt die hohe Gleichmäßigkeit der sich in den Mikroreaktoren ausgebildeten laminaren Strömung dafür, dass keine Rückverwirbelungen auftreten, was sich positiv auf die Selektivität der Reaktion auswirkt.

Der besondere Vorteil von Mikroreaktoren gegenüber Monolithen, die ebenfalls über diese Vorteile verfügen, ist, dass darin eine Wärmetausch-Funktionalität implementiert werden kann, so dass die auftretende Reaktionsenergie bei stark exothermen Reaktionen direkt bei der Entstehung an das in den Mikroreaktor integrierte Kühlmedium abgeführt werden kann, wodurch sich die Selektivität der Reaktion insbesondere bei stark temperaturabhängigen Reaktionen deutlich erhöht.

Um die Funktionalität der heterogenen Katalysatoren auf die Mikrostrukturen zu bringen, wurden bislang verschiedene Methoden entwickelt und deren katalytische Aktivität und Selektivität untersucht:

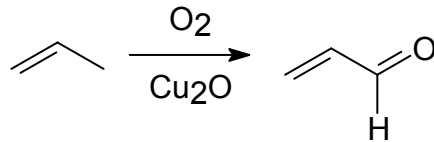
- Mikrostrukturen aus katalytisch aktivem Material
- Beschichtungsverfahren zur Beschichtung von Mikrostrukturen
  - Physical Vapour Deposition (PVD)
  - Chemical Vapour Deposition (CVD)
- Erzeugung von Trägerstrukturen auf Mikrostrukturen
  - Sol-Gel-Verfahren
  - Anodische Oxidation
  - Chemical Vapour Deposition (CVD)
  - Elektrophoretische Abscheidung
- Verwendung von keramischen Mikroreaktoren

Die aufgeführten Verfahren zur Implementierung der katalytischen Funktionalität in die unterschiedlichen Mikroreaktoren werden anhand einzelner Beispiele beschrieben.

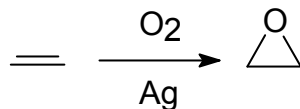
#### **1.4.1.1 Mikrostrukturen aus katalytisch aktivem Material**

Die einfachste Art eine Mikrostruktur mit katalytischer Funktionalität zu versehen ist, die Mikrostruktur direkt aus dem katalytisch aktiven Material herzustellen.

Eine der ersten in einem Mikroreaktor untersuchten Reaktionen war die partielle Oxidation von Propen zu Acrolein, wofür ein Mikroreaktor mit integriertem Wärmetauscher aus Kupfer hergestellt wurde. Die Mikrostrukturen des Mikroreaktors wurden mit Sauerstoff oberflächlich oxidiert, um die für die Reaktion katalytisch aktive Kupfer(I)-Oxid-Schicht zu erhalten [Hön-96].



Eine weitere Reaktion, die in einem Mikroreaktor aus katalytisch aktivem Material durchgeführt wurde, ist die partielle Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid, für die ein Mikroreaktor aus Silber aufgebaut wurde [Löw-98].



Der Mikroreaktor, in dem die Reaktion ausgeführt wurde, ist in Abbildung 1-3 dargestellt. Der aus Silber gefertigte Mikroreaktor besitzt rechteckige Kanäle mit einem Querschnitt von 50  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 9 mm. Aufgrund der extrem hohen Wärmeleitfähigkeit, die das Silber besitzt, konnte auf eine Verwendung eines Kühlfluids innerhalb des Mikroreaktors verzichtet werden.

Die Experimente in dem Mikroreaktor zeigten, dass die Reaktion auch innerhalb des Explosionsbereiches von Ethylen sicher betrieben werden konnte.

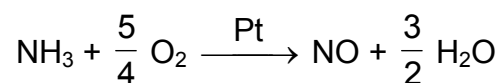
Neben dem Vorteil, dass das Material, aus dem der Mikroreaktor gebaut wurde, selbst katalytisch aktiv ist, besitzen diese Mikroreaktoren eine sehr wohl definierte katalytisch aktive Schicht. Dagegen ist die Herstellung der Mikrostrukturen aus katalytisch aktivem Material nur dann möglich, wenn sich dieses auch ausreichend gut mikrotechnisch bearbeiten lässt, was sich meist auf den Einsatz von Edelmetallen beispielsweise von Kupfer, Silber, Gold, Palladium oder Platin beschränkt. Dabei sind allerdings die Materialkosten bei der Herstellung massiver Mikroreaktoren aus Edelmetallen nicht zu vernachlässigen.

#### 1.4.1.2 Beschichtungsverfahren zur Beschichtung von Mikroreaktoren

Neben der Fertigung von Mikroreaktoren aus katalytisch aktivem Material wurden auch unterschiedliche Beschichtungsverfahren untersucht, um katalytisch aktives Material auf Mikroreaktoren aufzubringen, die aus katalytisch nicht aktivem Trägermaterial hergestellt wurden.

Dabei werden bekannte Beschichtungsverfahren verwendet, wie beispielsweise Physical Vapour Deposition (PVD), Chemical Vapour Deposition (CVD) sowie galvanische oder reduktive Abscheidung.

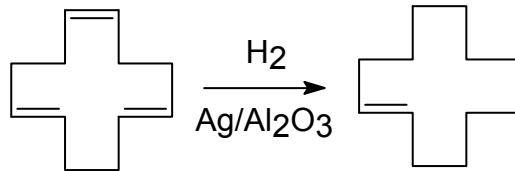
Beim PVD-Verfahren wird das katalytisch aktive Material verdampft und an der Wand des Mikroreaktors niedergeschlagen, so dass dieser sehr gleichmäßig mit dem katalytisch aktiven Material beschichtet werden kann. Das PVD-Verfahren wurde beispielsweise angewandt, um einen Silizium-Mikroreaktor mit einer 0,1 µm starken Platin-Schicht zu versehen und darin die partielle Oxidation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid zu untersuchen [Sri-97].



#### 1.4.1.3 Erzeugung von Trägerstrukturen auf Mikrostrukturen

Sowohl die Fertigung der Mikroreaktoren aus katalytisch aktivem Material als auch die Beschichtung der Mikroreaktoren erzeugt eine Schicht, die nur eine geringe Porosität für die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion zur Verfügung stellt. Daher wurden unterschiedliche Verfahren untersucht, um zunächst stark poröse Trägerstrukturen beispielsweise aus Aluminiumoxid auf dem Grundmaterial des Mikroreaktors aufzubringen, auf die in einem nachfolgenden Schritt das katalytisch aktive Material aufgetragen wird. Wie von der Aufbringung von katalytisch aktivem Material auf keramische Katalysatorträger bekannt, kann die poröse Trägerstruktur beispielsweise mit Metallsalzlösung imprägniert und anschließend thermisch behandelt werden.

Ausgehend von einem Aluminium-Mikroreaktor kann die anodische Oxidation eingesetzt werden, um eine zwischen 10 µm und 100 µm starke homogene Schicht aus Aluminiumoxid auf dem Aluminium-Träger zu erzeugen, die sich durch eine sehr gleichmäßige Porenstruktur auszeichnet [Wun-01]. Bisher wurden verschiedene heterogene Katalysatorsysteme auf die durch anodische Oxidation erzeugte Trägerstruktur aufgebracht, wie Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um diverse partielle Hydrierungs- und partielle Oxidationsreaktionen in Mikroreaktoren durchführen zu können, beispielsweise die Hydrierung von cis,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) zu trans-Cyclododecen (CDE).



Eine zweite Methode zur Erzeugung von Trägerstrukturen ist das Sol-Gel-Verfahren, mit dem sich unterschiedliche Trägerstrukturen beispielsweise aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Titandioxid herstellen lassen. Dabei wird ein kolloiddisperses System (z.B. Aluminium-*sec*-butylat und Aluminiumoxid-Pulver) als homogenes Sol in den Mikroreaktor eingebracht, das in den Mikrostrukturen koaguliert und durch Ausflocken das Gel bildet. Durch Trocknung und Kalzinierung des Gels entsteht eine gut haftende poröse Aluminiumoxidschicht mit einer Dicke von ca.  $1\ \mu\text{m}$ , die aufgrund ihrer Mikro- und Meso-Porosität eine hohe spezifische Oberfläche von bis zu  $430\ \text{m}^2/\text{m}^3$  besitzt [Wun-01].

CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) wurden bereits ebenfalls verwendet, um eine Trägerstruktur auf einen Stahl-Mikroreaktor mit integriertem Wärmetauscher aufzubringen [Hag-98]. Dabei wurde Aluminium-isopropanolat in einem Stickstoff-Strom in den aufgeheizten Mikroreaktor geleitet, das sich dort zersetzt und eine poröse Aluminiumoxidschicht bildet, die in Abbildung 1-5 dargestellt ist.

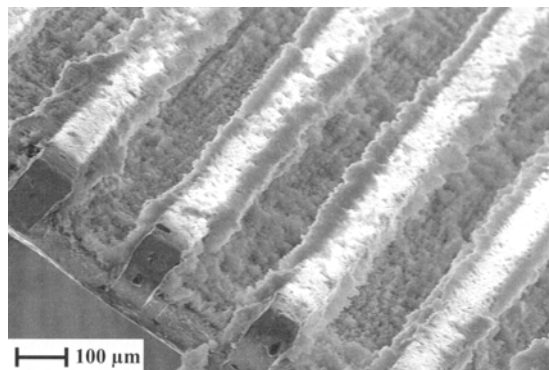


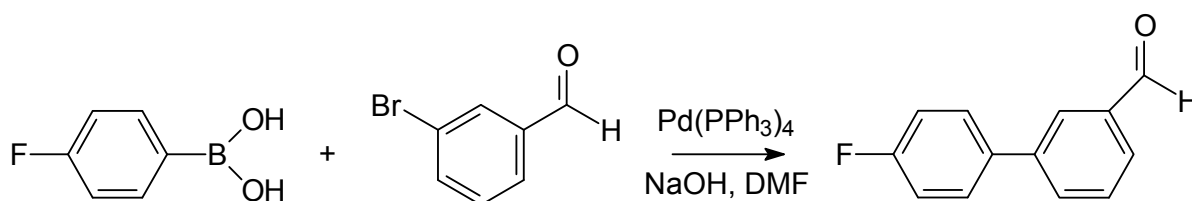
Abbildung 1-5: Mit Aluminiumoxid-Trägerschicht versehene Mikrostruktur aus Stahl

## 1.4.2 Mikroreaktoren für Flüssigphasenreaktionen

Auch Flüssigphasenreaktionen können von den Vorteilen der Mikroreaktoren profitieren, insbesondere wenn es sich dabei um stark exotherme, komplexe Reaktionen handelt, da deren Selektivität meist sehr temperaturabhängig ist. Allerdings sind die meisten Flüssigphasenreaktionen verglichen mit den heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen langsam. So werden für diese Reaktionen meist Mikromischer mit integriertem Wärmetauscher eingesetzt, um eine isotherme Mischung der einzelnen Flüssigkeiten zu erreichen, denen meist Reaktionsschleifen nachgeschaltet werden, um die für hohe Umsätze erforderlichen langen Verweilzeiten zu erreichen.

Zur Durchführung mehrerer Flüssigphasenreaktionen wurde ein modulares Mikroreaktorsystem entwickelt, das aus einem Mikromischer aus Silizium und einer nachgeschalteten bis zu 45 m langen Kapillare besteht, die als Reaktionsbereich dient und Verweilzeiten von bis zu 60 min ermöglicht [Sch-98b]. Der Mikromischer besitzt gabelförmige Mikrokanäle mit dreieckigem Querschnitt, die einen maximalen Durchmesser von 150  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$  aufweisen. Das Material Silizium wurde zum einen ausgewählt, da bekannte Bearbeitungsverfahren aus der Mikroelektronik verwendet werden konnten, zum anderen aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit, so dass die bei der Reaktion freiwerdende Reaktionswärme gut abgeführt werden kann.

Die Suzuki-Reaktion, eine mit Palladium homogen katalysierte Reaktion zur C-C-Verknüpfung, wurde erfolgreich in dem Mikroreaktor-System getestet. Diese Reaktion profitiert stark von den Vorteilen des Mikroreaktorsystems, insbesondere von der hohen Wärmeabfuhr während des Mischvorgangs, so dass die Ausbeute bei ca. 25 min Verweilzeit auf 95% stieg, verglichen mit 25% Ausbeute, die im konventionellen Rundkolben erreicht wurde.





### 1.4.3 Mikroreaktoren für Gas-flüssig-Reaktionen

Auch die Durchführung von Gas-flüssig-Reaktionen in Mikroreaktoren kann stark von Vorteilen der Mikroreaktoren profitieren, da häufig der Stoffübergang für die Reaktion limitierend ist. Vorteile sind das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, das auch für die Phasengrenzfläche zwischen den beiden Phasen genutzt werden kann, und eine stabile Strömung, die für gleichmäßige Bedingungen zur Durchführung der Reaktion sorgt. Bisher wurden zwei verschiedene Typen von Mikroreaktoren für Gas-flüssig-Reaktionen realisiert, eine Mikroblasensäule und ein Mikrofallfilmreaktor, die beide der Funktionsweise konventioneller Blasensäulen und Fallfilmreaktoren für Gas-flüssig-Reaktionen nachempfunden sind.

Die Mikroblasensäule ist ein Mikroreaktor, der aus einem Mikromischer, der die Gasphase und die flüssige Phasen miteinander vermischt, und einem anschließenden Bauteil mit geraden Mikrokanälen besteht. Oberhalb und unterhalb des Bauteils sind Wärmetauscher-Bauteile zur Abfuhr der Reaktionsenergie integriert. Es wurden Bauteile mit unterschiedlichen Durchmesser der Mikrokanäle realisiert:  $1100\ \mu\text{m} \times 170\ \mu\text{m}$ ,  $300\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  und  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ . Die einzelnen Mikrokanäle sorgen für eine stabile zweiphasige Strömung und stellen damit die für die Reaktion notwendige Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit zur Verfügung. Bei Gas-flüssig-Systemen werden hauptsächlich abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase mit der Blasen-, Pfropfen- und Ringströmung und der periodischen Pfropfen-Ringströmung verschiedene stabile Strömungen in den Mikrokanälen beobachtet (s. Abb. 1-6).

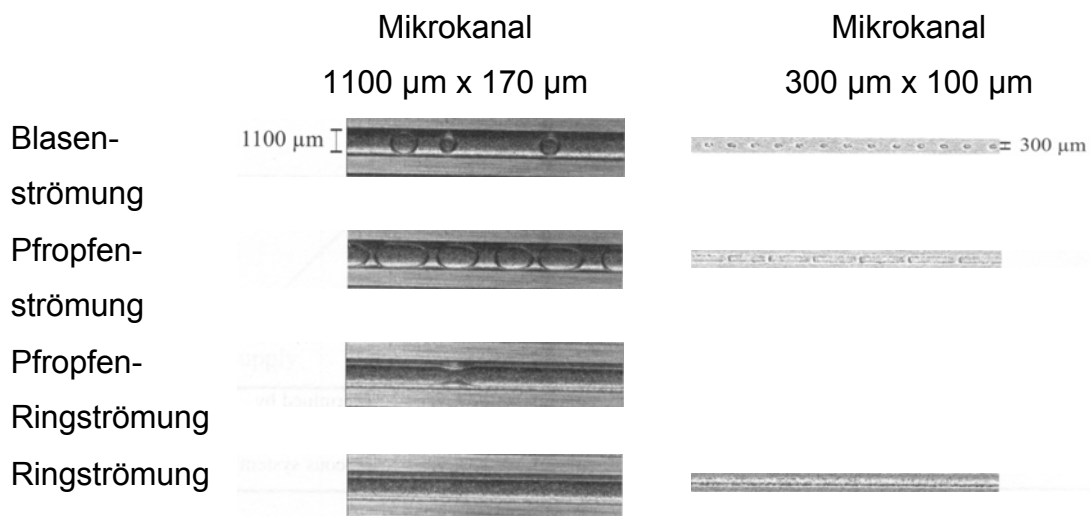


Abbildung 1-6: Gas-flüssig-Strömungen in Mikrokanälen

Aufgrund der Analogie zu konventionellen Blasensäulen wurden die Mikroblasensäulen meist im Bereich der Blasen- und Pfropfenströmung betrieben, wobei die spezifische Phasengrenzfläche in der Mikroblasensäule mit bis zu  $14.800 \text{ m}^2/\text{m}^3$  für die Mikrokanäle  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  bestimmt wurde.

Der Aufbau des Mikrofallfilmreaktors ist dem der konventionellen Fallfilmreaktoren nachempfunden, bei dem die Flüssigkeit in Mikrokanälen nach unten fließt, die einen Durchmesser von  $300 \mu\text{m}$  besitzen, mehrere mm lang sind und deren offene Seite die Phasengrenzfläche für die Flüssig-Gas-Reaktion bildet (s. Abb. 1-7). Auf der Rückseite ist ein Mikrowärmetauscher platziert, so dass die bei der Reaktion freiwerdende Reaktionsenergie sehr effektiv von der Flüssigkeit abgeführt werden kann.

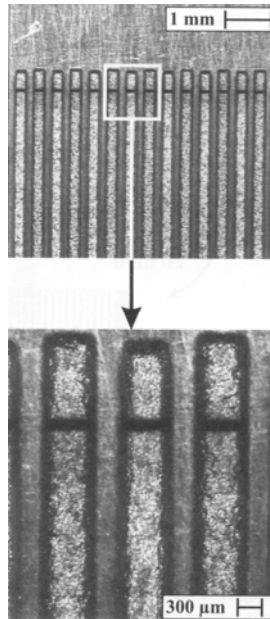
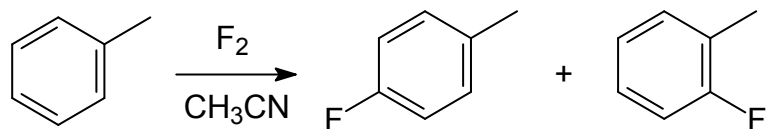


Abbildung 1-7: Mikrokanäle mit dem Durchmesser von 300  $\mu\text{m}$  eines Mikrofallfilmreaktors

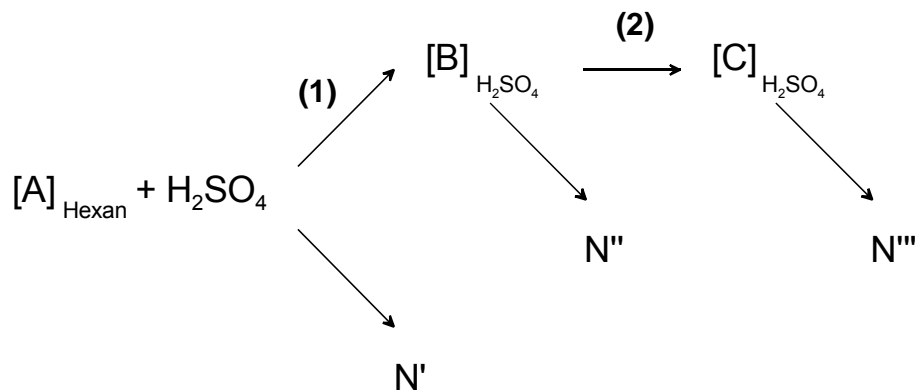
Eine Gas-flüssig-Reaktion, die sowohl in der Mikroblasensäule als auch in dem Mikrofallfilmreaktor durchgeführt wurde, ist die Direktfluorierung von Toluol, eine Reaktion die im Allgemeinen so stark exotherm ist, dass sie nicht in konventionellen Reaktoren durchgeführt werden kann [Bay-91].



Die Durchführung der direkten Fluorierung von Toluol im Mikroreaktor hat gezeigt, dass die Reaktion durch die hohe Wärmeabfuhr, die der Mikroreaktor bietet, sicher beherrschbar ist.

#### 1.4.4 Mikroreaktoren für flüssig-flüssig-Reaktionen

Ein Beispiel für eine flüssig-flüssig-Reaktion, die in einem Mikroreaktor durchgeführt wurde, ist die Synthese eines komplexen Vitamin-Vorproduktes (C) [Wör-98]. Die Reaktion ist eine zweistufige Cyclisierungs-Reaktion der in Hexan gelösten Vitamin-Vorstufe (A), die durch konzentrierte Schwefelsäure katalysiert wird. Da zum einen die Reaktion stark exotherm ist und die Vitamin-Vorstufe (A) bereits sehr komplex ist, können zahlreiche Nebenreaktionen zu unterschiedlichen Nebenprodukten N', N'' und N''' auftreten, wodurch die Selektivität der Reaktion stark beeinträchtigt werden kann.



Zunächst wurde versucht, die Reaktion in einer Mischpumpe mit nachgeschaltetem Wärmetauscher durchzuführen. Obwohl die während des Mischens in der Pumpe entstandene Reaktionswärme nicht direkt abgeführt werden konnte, ergab sich eine recht gute Selektivität von ca. 80 - 85%. Um die Reaktion weiter zu untersuchen, wurde ein Mikroreaktor entwickelt, in dem sowohl eine intensive Kühlung möglich ist, der aber der Reaktion gleichzeitig genügend Verweilzeit zur Verfügung stellt, um hohe Umsätze zu gewährleisten.

Der modular aufgebaute Mikroreaktor, der in Abbildung 1-8 schematisch dargestellt ist, besteht aus Stahl und beinhaltet insgesamt 32 Reaktionskanäle mit einem Querschnitt von  $60 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ , in dem die beiden Flüssigkeiten unter intensiver Kühlung miteinander vermischt wurden. Um die für die Reaktion notwendige Verweilzeit zu erreichen, können der Mischzone verschiedene Reaktionsschleifen angeschlossen werden, so dass die Verweilzeit zwischen 1 s und 10 s variiert werden kann.

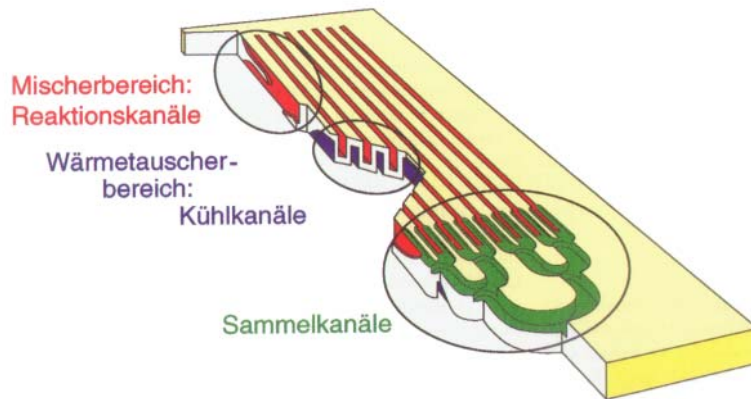


Abbildung 1-8: Mikroreaktor mit integriertem Wärmetauscher für stark exotherme flüssig-flüssig-Reaktionen

Durch den Einsatz des Mikroreaktors konnte aufgrund der maximalen Temperatursteigerung von nur 1 K die Selektivität der Reaktion auf 90 - 95% gesteigert werden. Da der Reaktor aus einem nicht transparenten Material gefertigt war, war es nicht möglich, Aussagen über die Fluidodynamik des flüssig-flüssig-Systems in der Mischzone oder in der Verweilstrecke zu machen.

Ebenfalls zur Untersuchungen von verschiedenen flüssig-flüssig-Systemen wurde ein spezieller Mikroreaktor aus Stahl entwickelt, der neben einer Mischzone zur Mischung der beiden flüssigen Phasen aus einem einzigen Mikrokanal mit einem Durchmesser von 500  $\mu\text{m}$ , einer Tiefe von 100 - 800  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 3000  $\mu\text{m}$  besteht. Der Mikrokanal wurde nach oben und unten von jeweils einer Glasplatte abgedeckt, so dass optische Untersuchungen an dem Mikroreaktor vorgenommen werden konnten [Bur-98]. In einem flüssig-flüssig-System aus Kerosin und Wasser, das mit Propylenglykol versetzt wurde, um die Strömungseigenschaften zu verändern, wurden Strömungsuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurde versucht, eine Strömung mit zwei Schichten zu realisieren, die sich nach erfolgter Reaktion wieder leicht voneinander trennen ließen, wobei festgestellt wurde, dass sich unter bestimmten Bedingungen eine Pfropfenströmung aus einzelnen Kerosin-Pfropfen in Wasser ausbildet (s. Abb. 1-9).

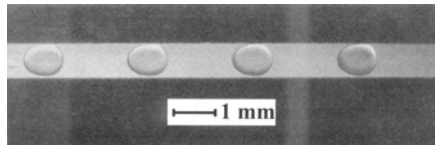
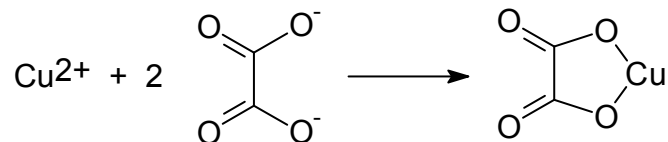


Abbildung 1-9: Pfropfenströmung aus Kerosin-Pfropfen in Wasser in einer Mikrokapillare mit einem rechtwinkligen Querschnitt von 500  $\mu\text{m}$  x 400  $\mu\text{m}$

#### 1.4.4.1 Mikro-Kristallisation aus flüssig-flüssig-Systemen

Mit Hilfe eines Mikroreaktors wurde bereits eine Mikro-Kristallisation von Kupfer(II)-oxalat aus einem flüssig-flüssig-System durchgeführt [Jon-96].



In einem Mikromischer wurden wässrige Kupfer(II)-Lösung, wässrige Oxalat-Lösung und Kerosin als organische Phase intensiv miteinander vermischt, an den eine Kapillare angeschlossen wurde, in der sich aus den zwei nicht mischbaren Phasen eine Pfropfenströmung ausbildete (segmented-flow tubular reactor - SFTR).

Aufgrund der Pfropfenströmung sind die Pfropfen der wässrigen Lösung, aus denen das schwer lösliche Kupferoxalat ausfällt, so durch das umgebene Kerosin voneinander getrennt, dass es nicht zur Koagulation der einzelnen wässrigen Pfropfen kommt und diese getrennte Reaktionskammern für die Kristallisation des Kupferoxalats bilden. Es wird davon ausgegangen, dass das Kerosin eine Schutzschicht an der Kapillarwand bildet und die wässrigen Pfropfen vor Kontakt mit dieser schützt. Dadurch kommt es nicht zur Anhaftungen der gebildeten Kristalle an der Kapillarwand und zur Verstopfung der Kapillare. Aufgrund der räumlich getrennt voneinander durchgeführten Kristallisation weisen die Kupfer(II)-oxalat-Kristalle einen sehr geringen mittleren Durchmesser von ca. 2,9  $\mu\text{m}$  auf (s. Abb. 1-10). Zusätzlich besitzen diese wegen des gleichmäßigen Strömungsprofils in der Kapillare eine enge Kristallgrößenverteilung von 1  $\mu\text{m}$  - 10  $\mu\text{m}$ .

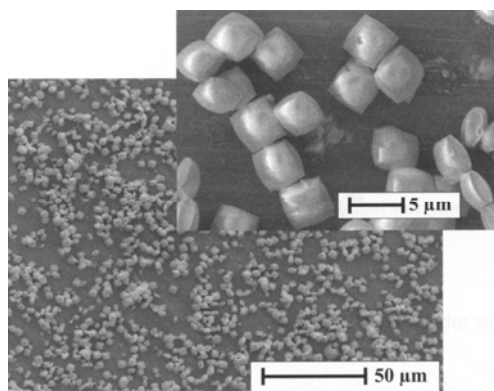
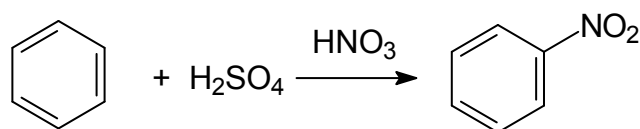


Abbildung 1-10: Kupfer(II)-oxalat-Mikrokristalle mit einem mittleren Durchmesser von ca. 2,9 µm aus der Kristallisation in einem Mikroreaktor

#### 1.4.4.2 Nitrierungen organischer Verbindungen in Mikroreaktoren

Eine der in Mikroreaktoren untersuchten flüssig-flüssig-Reaktion ist die Nitrierung von Benzol zu Nitrobenzol [Bur-98]. Die Nitrierung wurde in einem Mikroreaktor untersucht, der aus einer Stahl-Kapillare besteht, die über zwei angeschlossene Stahl-Kapillaren mit Benzol (organische Phase) und Nitriersäure (wässrige Phase) versorgt wurde und als Mischer zwischen den beiden Phasen fungierte. Bei den Versuchen wurden Stahl-Kapillaren eingesetzt mit einem Durchmesser von 127 µm bzw. 254 µm und einer Länge von jeweils 500 mm.

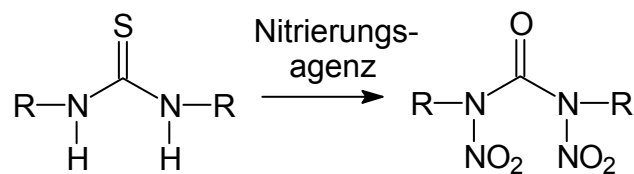


Die Reaktionstemperatur für die Nitrierungsreaktion wurde mittels eines Heizbades auf 90°C gehalten, in das der Mikroreaktor eingebracht wurde.

Bei der Nitrierung in diesem Mikroreaktor wurde aufgrund der geringen Verweilzeit nur ein Umsatz von bis zu 49% erreicht, der verglichen mit den fast vollständigen Umsätzen bei industriellen Verfahren (s. Abschnitt 2.3) sehr gering ist. Allerdings konnte bei diesen Untersuchungen festgestellt werden, dass bei gleicher Länge der Kapillaren die Kapillare mit dem geringeren Durchmesser zu einem höheren Umsatz führte als die Kapillare mit dem größeren Durchmesser.

Die Umsatzerhöhung in der Kapillare mit dem geringeren Durchmesser deutet auf eine Intensivierung des Stofftransportes zwischen der organischen und wässrigen Phase hin, der für die Nitrierungsreaktion notwendig ist. Allerdings konnte aufgrund der Lichtundurchlässigkeit der verwendeten Kapillaren keinerlei Aussage über die Strömungsverhältnisse in der Kapillare gemacht werden. Ebenso wenig konnte erklärt werden, was der Grund für die beobachtete Intensivierung des Stofftransports bei Verwendung der Kapillare mit dem geringeren Durchmesser sein könnte.

Neben Nitrierungen von einfachen aromatischen Verbindungen wie Benzol wurden in Mikroreaktoren auch Nitrierungen von komplexen Substraten durchgeführt [Löb-01]. Dazu wurden in einem Mikroreaktor aus Silizium komplexe Thioharnstoff-Derivate mit einem Nitrierungsagens umgesetzt. Bei der Nitrierungsreaktion der Thioharnstoff-Derivate kommt es neben der Nitrierung der Amino-Gruppe zusätzlich zur Oxidation des Schwefels.



Der Vorteil des verwendeten Silizium-Mikroreaktors gegenüber anderen Materialien besteht darin, dass Silizium für Infrarotstrahlung transparent ist. Somit können die Konzentrationsverläufe und damit der Reaktionsfortschritt entlang des Mikroreaktors sehr gut mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden.

Da die Reaktion sehr stark exotherm ist, konnte sie in konventionellen Reaktoren nur bei sehr stark abgesenkten Temperaturen durchgeführt werden. Die Reaktion im Mikroreaktor konnte dagegen aufgrund des intensiven Wärmetransports des Mikroreaktors bei 0°C kontrolliert durchgeführt werden, so dass sehr viel höhere Reaktionsgeschwindigkeiten genutzt werden konnten, die zur Verringerung der Verweilzeit führten.

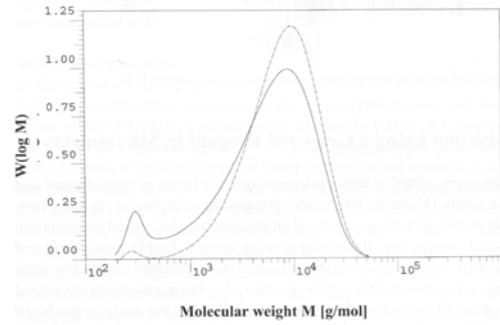
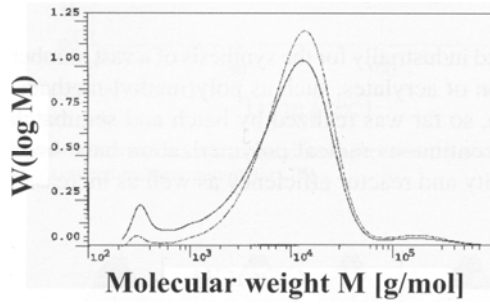
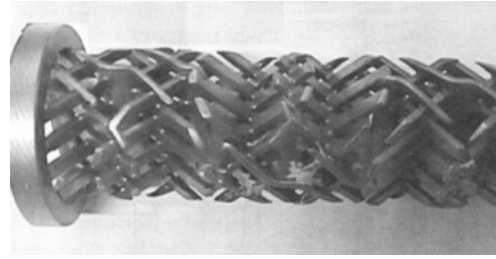
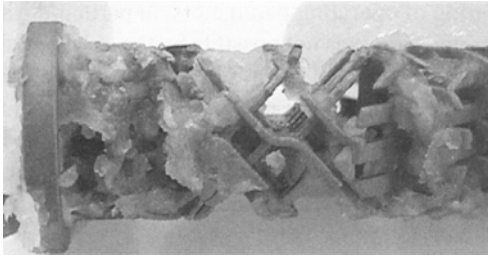


## 1.5 Einsatz von Mikroreaktoren in der Produktion

Während die meisten Mikroreaktoren zur Untersuchung von chemischen Reaktionen im Labor eingesetzt werden und damit zum besseren Verständnis der Reaktionseinflüsse dienen, das dann in die Entwicklung von verbesserten konventionellen Reaktoren einfließen kann [Jäc-97], kommen Mikromischer bereits heute direkt in der Produktion zum Einsatz.

Bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) zu PMMA wurde bereits eine Verschaltung von Mikromischer und statischen Mixern angewandt. Für die Durchführung der Polymerisation mit einer möglichst schmalen Molmassenverteilung ist eine bestmögliche homogene Mischung von Monomer und Initiator notwendig. Die bloße Verwendung von statischen Mixern führte aufgrund unzureichender Mikro-Vermischung zu einem Anteil an sehr langkettigem Polymer mit sehr hohen Molmassen, der zwar gering, aber dennoch groß genug war, die statischen Mischer zu verstopfen (s. Abb. 13a).

Erst die Verwendung von Mikromischern, die den statischen Mixern vorgeschaltet wurden, sorgte für eine ausreichende Mikro-Vermischung von Monomer und Initiator, so dass der Anteil an unerwünschten langkettigen Polymer drastisch gesenkt werden konnte und sich die nachgeschalteten statischen Mischer nicht mehr mit Polymer zusetzten (s. Abb. 13b) [Bay-00].



Abbildungen 1-13a und b: Statischer Mischer bei der Polymerisation von MMA und Molmassenverteilung ohne vorgeschaltetem Mikroreaktor (a) und mit vorgeschaltetem Mikroreaktor (b)

## 2 Grundlagen der Nitrierung von Benzol

### 2.1 Wirtschaftliche Bedeutung von Nitrobenzol

Nitrobenzol ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie. Es besitzt große wirtschaftliche Bedeutung hauptsächlich zur Herstellung von Anilin. Ein wichtiges Folgeprodukt von Anilin ist 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), das wiederum zur Produktion von Polyurethanen verwendet wird. Somit stellt Nitrobenzol ein wichtiges Zwischenprodukt in der Produktionskette der Polyurethane dar.

#### 2.1.1 Produktionsmengen und Preis von Nitrobenzol

Die Produktionsmenge an Nitrobenzol in den westlichen Industrieländern betrug 1993 ca. 1,5 Mio t. Davon entfallen ca. 50% auf Westeuropa, 40% auf die USA und 10% auf Japan [Wei-98]. Aufgrund der wachsenden Nachfrage an Polyurethankomponenten stieg die Produktionsmenge an Nitrobenzol (s. Abb. 2-1) in den Jahren 1981 bis 1993 um mehr als 60% an [Wei-88, Wei-94, Wei-98].

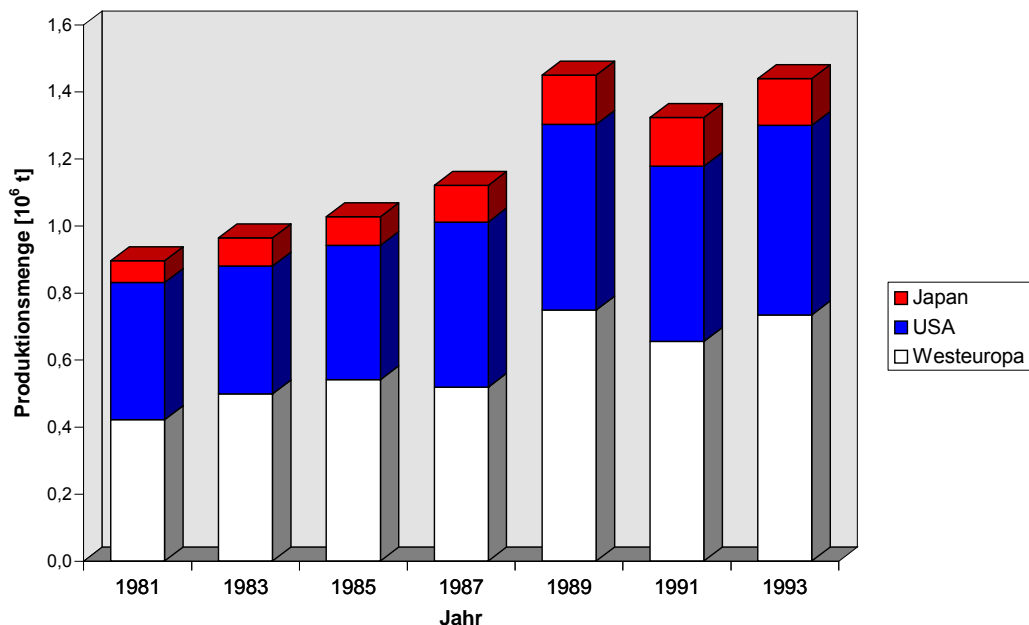
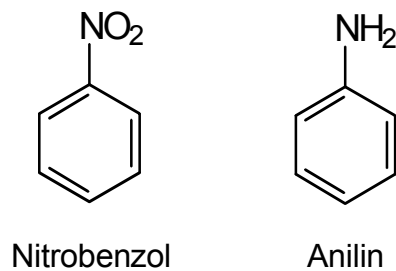


Abbildung 2-1: Produktionsmenge an Nitrobenzol

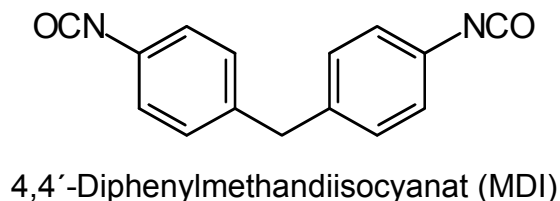
Der Preis für Nitrobenzol betrug 1994 in den USA durchschnittlich 0,73 \$/kg [Adk-96].

## 2.1.2 Produkte des Nitrobenzols

Als wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie wird Nitrobenzol zu zahlreichen Produkten weiterverarbeitet. Mehr als 95% des Nitrobenzols wird durch Reduktion zu Anilin umgesetzt. Nur ein geringer Teil des Nitrobenzols wird zur Herstellung anderer Produkte verwendet, die in Anhang A aufgeführt sind [Boo-98].



Anilin wird durch katalytische Gasphasenhydrierung des Nitrobenzols an schwefelhaltigen Nickel- bzw. Kupfer-Katalysatoren im Fest- oder Fließbett hergestellt. Das so produzierte Anilin wird selbst zu vielen weiteren Produkten weiterverarbeitet. Das industriell wichtigste Folgeprodukt des Anilins ist das 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Methandiphenyldiisocyanat - MDI).



MDI wird zunächst aus Kondensation von Anilin mit Formaldehyd und anschließender Phosgenierung hergestellt und zur Produktion von Polyurethanen eingesetzt. Weitere Folgeprodukte des Anilins sind z.B. n-Alkylaniline, Hydrochinon, Sulfanilsäure oder Diphenylamin.

Folgeprodukte des Nitrobenzols, die ebenfalls durch Reduktion hergestellt werden, sind Nitrosobenzol, N-Phenylhydroxylamin und 4-Aminophenol (p-Aminophenol, PAP). Durch weitere Nitrierung des Nitrobenzols wird 1,3-Dinitrobenzol erhalten, das zu 1,3,5-Trinitrobenzol hochnitriert oder zu 1,3-Phenylendiamin reduziert werden kann. Die Chlorierung von Nitrobenzol führt zu 3-Chlornitrobenzol, das weiter zu 3-Chloranilin reduziert werden kann.

Die Sulfonierung des Nitrobenzol führt zu 3-Nitrobenzolsulfonsäure, das durch Reduktion zu Metanilsäure verarbeitet werden kann. 3-Nitrobenzolsulfonylchlorid wird durch Chlorsulfonierung des Nitrobenzols erhalten, aus dem durch Reduktion 3-Aminobenzolsulfonamid hergestellt werden kann.

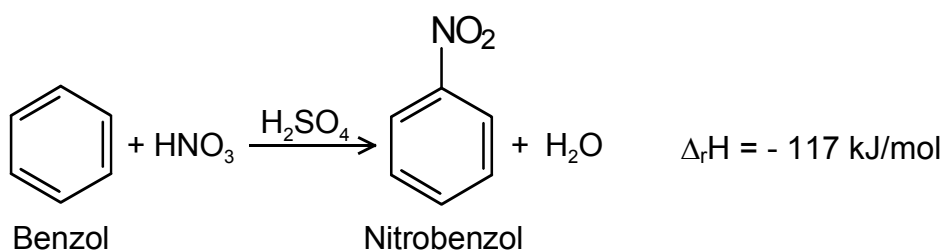
## 2.2 Chemische Grundlagen der Nitrierung von Benzol

Da Nitrobenzol seit langem industriell hergestellt wird, ist die Nitrobenzolreaktion bereits sehr gut untersucht und der Reaktionsmechanismus in der Literatur bekannt [Bay-91, Wei-98]. Dagegen ist die Bildung der bei der Nitrierung von Benzol auftretenden Nebenprodukte sehr wenig untersucht worden, so dass auch noch nicht alle Reaktionsmechnismen zur Nebenproduktbildung geklärt sind.

### 2.2.1 Nitrierung von Benzol

Die Nitrierung ist allgemein als Einführung einer Nitrogruppe  $-NO_2$  in eine organische Verbindung definiert. Zur Nitrierung einer organischen Verbindung wird ein geeignetes Nitrierungsmittel benötigt, das bei industriellen Nitrierungen meist Nitriersäure, ein Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure und Wasser ist [Boo-01]. Nitrierungen von aromatischen Verbindungen lassen sich auch in reiner stark konzentrierter Salpetersäure [Gue-90] durchführen. Die der Nitriersäure zugesetzte Schwefelsäure besitzt aber katalytische Funktion, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird. Die Schwefelsäure wird bei der Nitrierung nicht verbraucht und nach Ablauf der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, um sie bei der Reaktion wieder einzusetzen zu können.

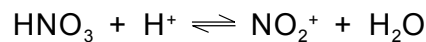
Die Nitrierung von Benzol verläuft nach folgendem Reaktionsschema ab:



Bei der Nitrierung von Benzol wird neben Nitrobenzol auch Wasser gebildet, das vor der Wiederverwendung der Schwefelsäure abgetrennt werden muss, um diese für den Wiedereinsatz in der Reaktion nicht zu verdünnen. Die Nitrierung von Benzol ist mit einer Reaktionsenthalpie von  $-117 \text{ kJ/mol}$  eine stark exotherme Reaktion [Wei-98].

### Reaktionsmechanismus

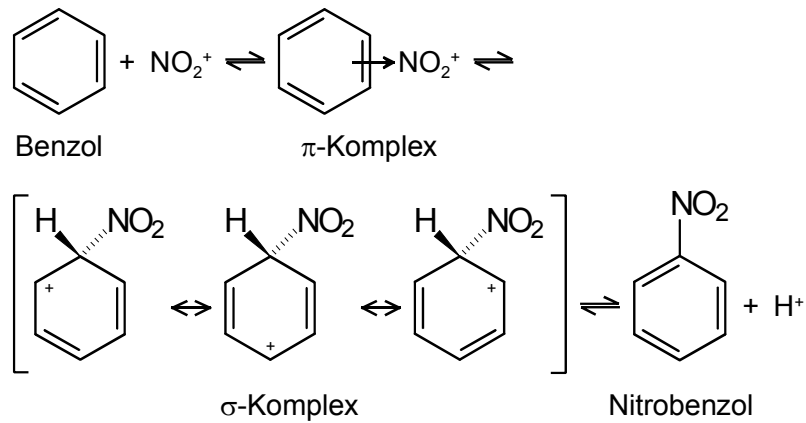
Die Nitrierung von Benzol gehört zur Reaktionsklasse der elektrophilen aromatischen Substitutionen. Sowohl in der reinen konzentrierten Salpetersäure als auch in der Nitriersäure liegt ein Gleichgewicht zwischen der Salpetersäure und dem Nitroniumion  $\text{NO}_2^+$  vor [Boo-01].



Die katalytische Wirkung der Schwefelsäure in der Nitriersäure beruht darauf, dass sie als starke Säure die Salpetersäure protoniert, wodurch das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben und somit die Konzentration des Nitroniumions erhöht wird. Zusätzlich blockiert die Schwefelsäure die Dissoziation der Salpetersäure zum oxidierend wirkenden Nitration  $\text{NO}_3^-$ .



Bei dem elektrophilen Angriff des Nitroniumions auf das Benzol, bildet sich zunächst zwischen dem Nitroniumion und den  $\pi$ -Elektronen des Benzols ein  $\pi$ -Komplex aus, der durch Aufhebung des aromatischen Systems in den  $\sigma$ -Komplex übergeht, wobei sich die Hybridisierung des angegriffenen Kohlenstoffatoms von  $\text{sp}^2$  zu  $\text{sp}^3$  ändert. Die durch den elektrophilen Angriff in den Ring eingeführte positive Ladung wird im Ringsystem delokalisiert und somit energetisch stabilisiert. Die Bildung des  $\sigma$ -Komplexes ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Nitrierung. Durch Abspaltung eines Protons aus dem  $\sigma$ -Komplex wird das Nitrobenzol gebildet. Die Abspaltung des Protons erfolgt schnell und exotherm, da das aromatische System wieder gebildet wird, wobei es zur Rehybridisierung des angegriffenen Kohlenstoffatoms von  $\text{sp}^3$  zu  $\text{sp}^2$  kommt. Alle Reaktionsschritte der elektrophilen Substitution verlaufen reversibel [Bay-91].



## Stofftransport

Benzol und Nitriersäure sind aufgrund der unterschiedlichen polaren Eigenschaften nicht mischbar. Bei der Nitrierung von Benzol handelt es sich somit um eine heterogene flüssig-flüssig-Reaktion. Die in der Nitriersäure enthaltene Schwefelsäure erhöht die Mischbarkeit der wässrigen und organischen Phase und dient der Reaktion somit neben der Funktion als Katalysator auch als Lösungsvermittler [Wei-98].

Aufgrund des ionischen Charakters des angreifenden Nitroniumions gilt als erwiesen, dass sowohl die Bildung des Nitroniumions als auch die Nitrierungsreaktion selbst ausschließlich in der wässrigen Phase stattfindet.

Daher muss das Benzol, wie in Abbildung 2-2 dargestellt, durch diffusiven Stofftransport durch die Phasengrenzfläche von der organischen in die wässrige Phase übergehen (Schritt 1). In der wässrigen Phase reagiert das Benzol mit dem in der Nitriersäure gebildeten Nitroniumion zu Nitrobenzol (Schritt 2). Das gebildete Nitrobenzol diffundiert aufgrund der geringen Löslichkeit in der wässrigen Phase durch die Phasengrenzfläche zurück in die organische Phase (Schritt 3).

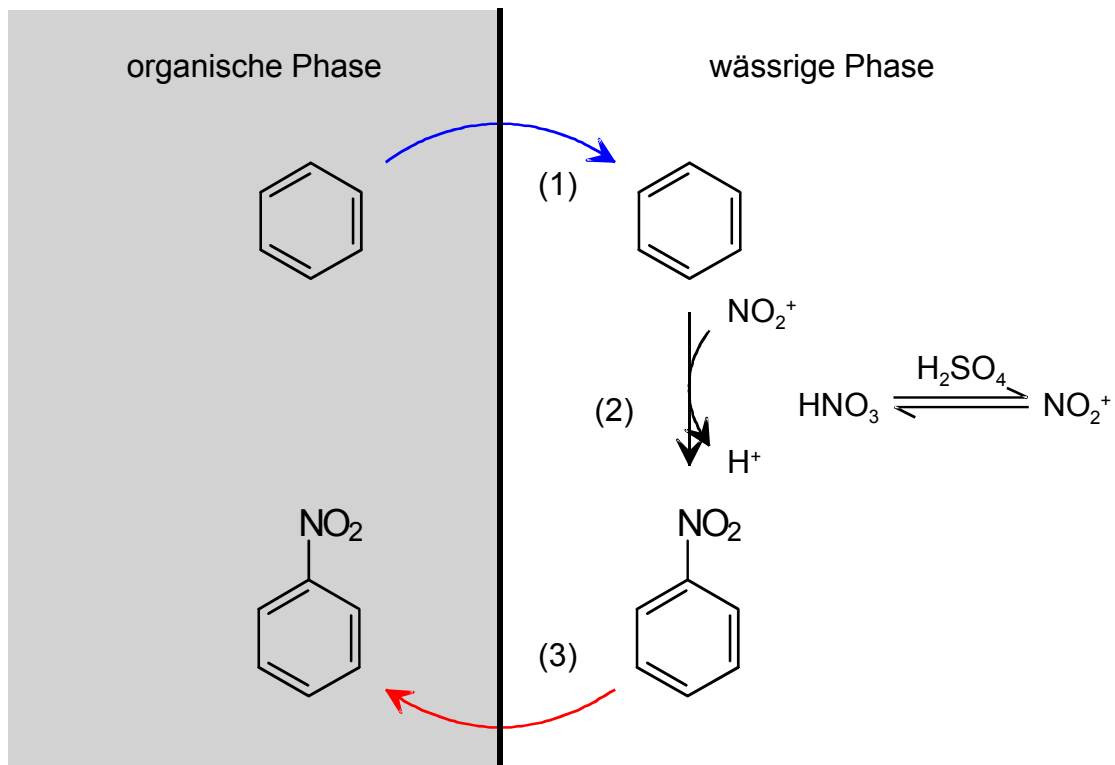
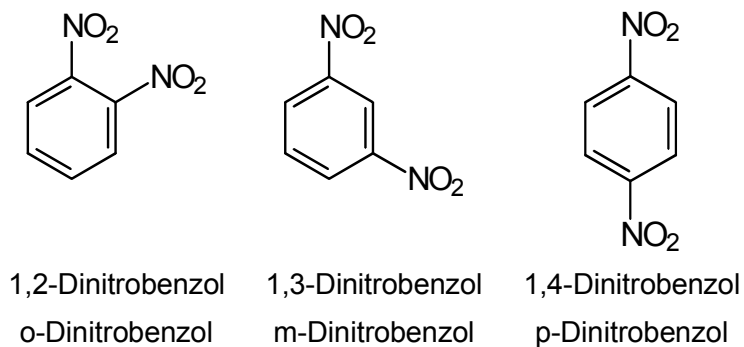


Abbildung 2-2: Stofftransport und Reaktion bei der Nitrierung von Benzol

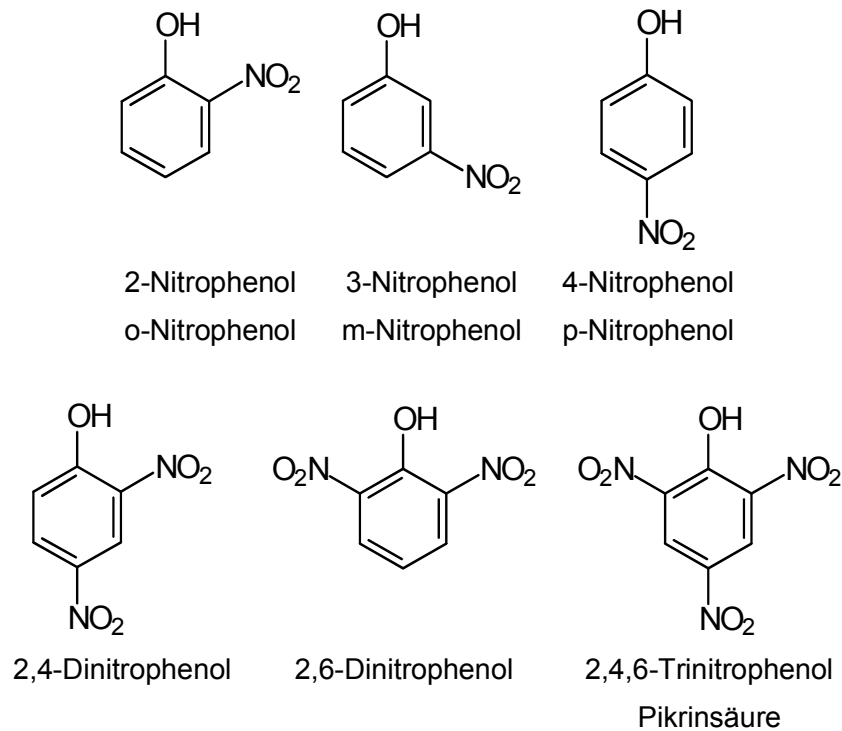
### 2.2.2 Nebenreaktionen

Bei der industriellen Nitrierung von Benzol fallen neben dem Hauptprodukt Nitrobenzol auch zahlreiche Nebenprodukte in der Größenordnung von einigen hundert ppm an [Boo-01]. Die auftretenden Nebenprodukte lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: mehrfach nitrierte Benzole und phenolische Nebenprodukte, die einfach beziehungsweise mehrfach nitriert sind. Als mehrfach nitrierte Benzole treten die isomeren Dinitrobenzole 1,2-Dinitrobenzol (o-Dinitrobenzol), 1,3-Dinitrobenzol (m-Dinitrobenzol) und 1,4-Dinitrobenzol (p-Dinitrobenzol) auf.





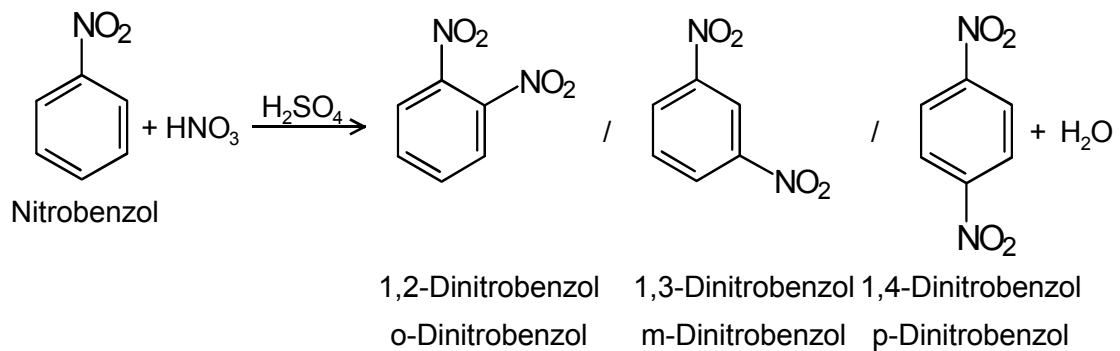
Die gebildeten phenolischen Nebenprodukte sind die isomeren nitrierten Phenole 2-Nitrophenol (o-Nitrophenol), 3-Nitrophenol (m-Nitrophenol) und 4-Nitrophenol (p-Nitrophenol). Ebenso fallen auch die isomeren dinitrierten Phenole 2,4-Dinitrophenol und 2,6-Dinitrophenol und das dreifach nitrierte 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure) an.



Obwohl die Nebenprodukte nur in geringen Konzentrationen anfallen, führen sie aufgrund ihrer hohen Toxizität und Ökotoxizität und ihrer schlechten Abtrennbarkeit zu einem erhöhten Aufwand bei der Produkt- und Abwasseraufbereitung und beeinträchtigen somit die Wirtschaftlichkeit des Nitrobenzolverfahrens sehr stark (s Abschnitt 2.3).

### 2.2.2.1 Bildung der Dinitrobenzole

Die Bildung der Dinitrobenzole erfolgt durch Nitrierung von Nitrobenzol, die ähnlich der Nitrierung von Benzol mit Schwefelsäure als Katalysator verläuft.



Durch die Einführung des zweiten Substituenten in den aromatischen Ring, kommt es zur Bildung aller drei Isomere 1,2-Dinitrophenol (o-Dinitrophenol), 1,3-Dinitrophenol (m-Dinitrophenol) und 1,4-Dinitrophenol (p-Dinitrophenol). Aufgrund elektronischer und sterischer Gründe werden die Isomere in unterschiedlichen Mengen gebildet, deren Verteilung in Tabelle 2-1 aufgeführt [Bay-91].

Tabelle 2-1: Isomerenverteilung der Dinitrobenzole

1,2-Dinitrobenzol	1,3-Dinitrobenzol	1,4-Dinitrobenzol
6%	93%	1%

### Reaktionsmechanismus

Bei der Nitrierung von Nitrobenzol handelt es sich wie bei der Nitrierung von Benzol um eine elektrophile aromatische Substitution. Der Reaktionsmechanismus entspricht demnach dem der Benzolnitrierung.

### 2.2.2.2 Bildung von nitrierten und mehrfachnitrierten Phenolen

Im Gegensatz zur Bildung der Dinitrobenzole ist die Bildung der nitrierten und mehrfachnitrierten Phenole in der Literatur weitestgehend unbekannt. Betrachtet man sich das Reaktionsschema der Nitrierung von Benzol und den Nebenreaktionen in Abbildung 2-3, so sind zwei Möglichkeiten zur Bildung der phenolischen Nebenprodukte denkbar. Die phenolischen Nebenprodukte können entweder als Parallelreaktion zur Nitrobenzolbildung aus Benzol oder als Folgereaktion aus dem bereits gebildeten Nitrobenzol gebildet werden.

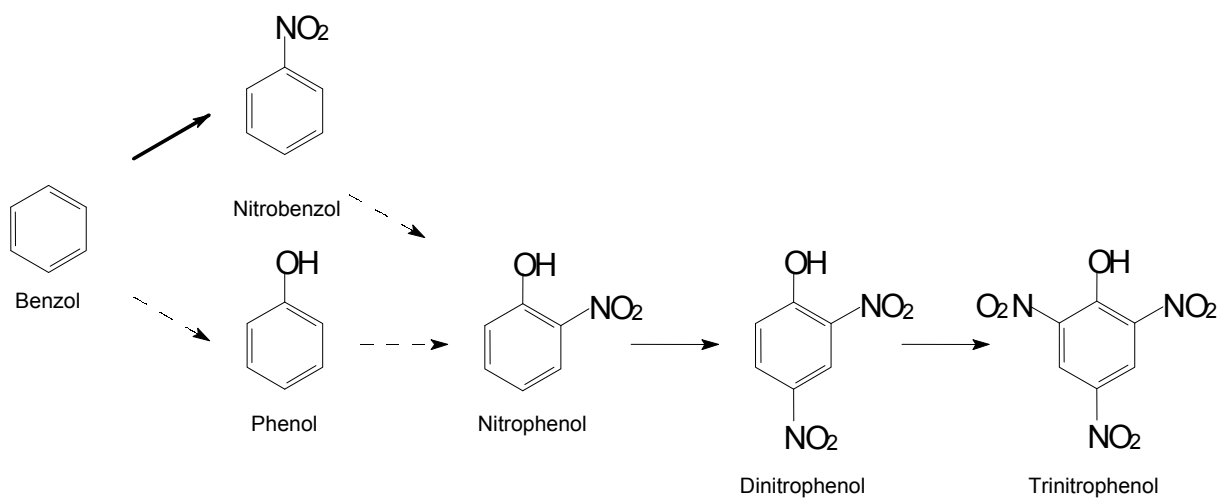


Abbildung 2-3: Reaktionsschema der Nitrierung von Benzol und Nebenreaktionen

Die bisher in der Literatur aufgestellten Reaktionsmechanismen zur Bildung der phenolischen Nebenprodukte [Han-75], die in Anhang B aufgeführt sind, gehen davon aus, dass diese direkt aus Benzol gebildet werden und dabei Phenol als eine intermediär auftretende Zwischenstufe gebildet wird. Somit ist davon auszugehen, dass es sich bei der Bildung des Nitrobenzols und der Bildung der phenolischen Nebenprodukte um konkurrierende Parallelreaktionen handelt.

Die Bildung der mehrfachnitrierten Phenole aus einmal gebildetem Nitrophenol in Form von Folgereaktionen ist sehr wahrscheinlich, da die in den aromatischen Kern eingeführte Hydroxyl-Gruppe stark aktivierend für weitere elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen wie der Nitrierung wirkt.

## 2.3 Industrielle Verfahren zur Nitrierung von Benzol

Weil Nitrobenzol als wichtiges Zwischenprodukt in der chemischen Industrie in großen Mengen hergestellt wird, haben die kontinuierlichen Anlagen die älteren diskontinuierlichen Anlagen weitestgehend verdrängt, da sich das kontinuierliche Verfahren neben der höheren Wirtschaftlichkeit auch durch eine höhere Sicherheit auszeichnet. Zum einen konnte das Reaktorvolumen beim kontinuierlichen Verfahren deutlich verringert werden, was zu einer effektiveren Vermischung der beiden Phasen führt, zum anderen wird die für den Batchbetrieb typische diskontinuierliche Reaktionswärme vermieden. Das Blockfließbild des kontinuierlichen Verfahrens zur Nitrobenzolherstellung ist in Abbildung 2-4 dargestellt.

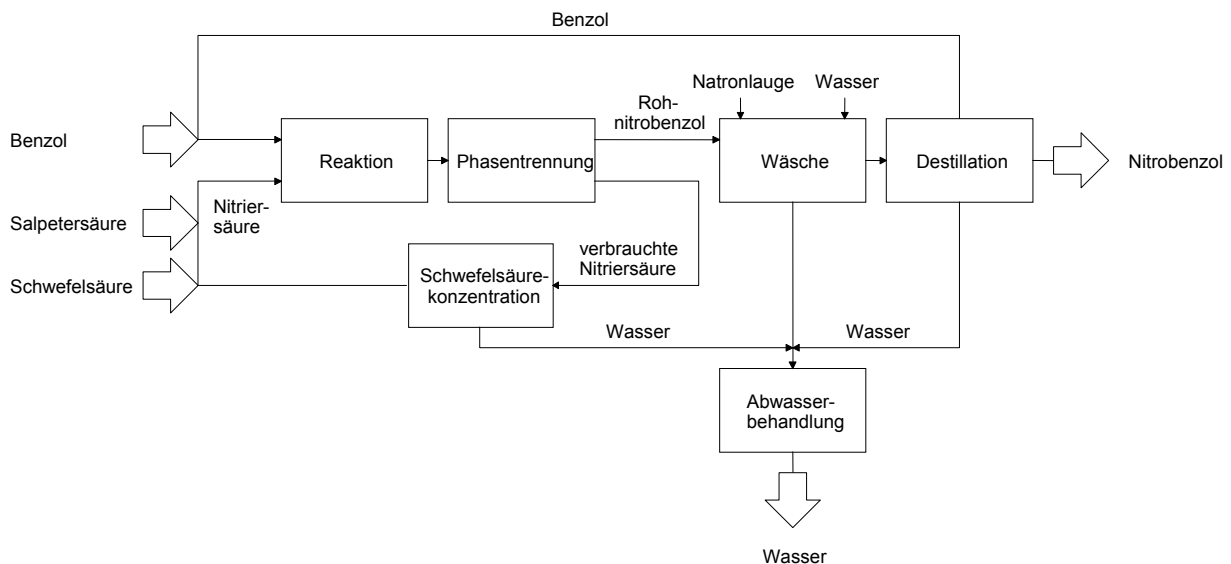


Abbildung 2-4: Blockfließbild des kontinuierlichen Verfahrens zur Nitrierung von Benzol

Zur Produktion von Nitrobenzol werden zwei verschiedene kontinuierliche Verfahren verwendet, das isotherme und das adiabate Verfahren, die sich hauptsächlich in der Art der Temperaturführung und in der Zusammensetzung der verwendeten Nitriersäure unterscheiden. Das neuere adiabate Verfahren hat wirtschaftliche Vorteile, so dass es das ältere isotherme Verfahren allmählich verdrängt [Boo-01].

### 2.3.1 Isothermes Verfahren zur Nitrierung von Benzol

Bei dem isothermen Verfahren wird Nitriersäure mit einer typischen Zusammensetzung von 20 - 26 Gew.-% Salpetersäure, 56 - 65 Gew.-% Schwefelsäure und 15 - 18 Gew.-% Wasser verwendet. Um die Bildung von Dinitrobenzolen zu unterdrücken, wird ein Überschuss an Benzol eingesetzt und die zugegebene Salpetersäure fast vollständig umgesetzt. Die Nitrierungsreaktion wird in einer Rührkesselkaskade aus drei Rührkesseln durchgeführt, da das zweiphasige Reaktionsgemisch intensiv gerührt werden muss, um die für die Reaktion notwendige hohe Stoffübergangsfläche zur Verfügung zu stellen. Die Rührkessel verfügen über integrierte Wärmetauscher, um die bei der Reaktion entstehende Reaktionsenthalpie teilweise abzuführen [Adk-96]. Somit steigt während der Reaktion die Temperatur in der Rührkesselkaskade nur langsam, von 35°C - 40°C im ersten Rührkessel über 50°C im zweiten bis zu 55°C - 60°C im letzten Rührkessel [Wei-98]. Die Verweilzeit beträgt bei diesem Temperaturprofil in der Rührkesselkaskade 10 min - 30 min, um einen Umsatz von 96% - 99% zu erreichen [Adk-96].

Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird nach der Reaktion in einem Phasenabscheider oder einer Zentrifuge in wässrige und organische Phase getrennt. Die wässrige Phase besteht überwiegend aus verdünnter Schwefelsäure, da bei der Reaktion Wasser gebildet wurde, die in einem mehrstufigen Verdampfer aufkonzentriert werden muss, damit sie wieder zur Reaktion eingesetzt werden kann. Da das Temperaturniveau der anfallenden Reaktionswärme von 60°C nicht ausreicht, die Abfallschwefelsäure aufzukonzentrieren, muss zur Aufkonzentration weitere Energie zugeführt werden, während die anfallende niedertemperaturige Reaktionswärme im Prozess nicht weiter verwendet werden kann. Der regenerierten Schwefelsäure wird vor der Rückführung in den Reaktor frische Schwefelsäure und Salpetersäure zugegeben. Die wässrigen Brüden aus dem Verdampfer sind noch mit organischen Substanzen verunreinigt und müssen der Abwasserreinigung zugeführt werden.

Die organische Phase besteht aus Rohnitrobenzol, das noch nicht umgesetztes Benzol, gelöste Säure und Spuren von Nebenprodukten - phenolische Nitroverbindungen sowie Dinitrobenzole - enthält.

Um die gelöste Säure zu neutralisieren, wird das Rohnitrobenzol zuerst mit Natronlauge und danach mit Wasser gewaschen, wobei die Nitrophenole in Phenolate überführt und entfernt werden. Das nur sehr gering wasserlösliche Dinitrobenzol wird dabei nur in geringen Maßen extrahiert, und verbleibt aufgrund der geringen Konzentration meist im Endprodukt [Gue-90].

Während des gesamten Prozesses fallen hohe Mengen an Wasser an (Reaktionswasser aus der Schwefelsäureaufkonzentrierung, Abwasser aus der Rohnitrobenzolväsche und Wasser aus der Reindestillation des Nitrobenzols). Dieses ist neben überschüssiger Natronlauge und anorganischen Salzen mit zahlreichen organischen Verbindungen (Benzol, Nitrobenzole und Nitrophenole) stark belastet, die teilweise stark toxisch und / oder ökotoxisch sind, wodurch die Abwasserbehandlung zu einem wichtigen Bestandteil des Nitrobenzolprozesses wird und einen wesentlichen Kostenfaktor darstellt. Da Nitrobenzole und Nitrophenole in der Natur kaum vorkommen, gibt es keine Mikroorganismen, die in der Lage sind, höhere Konzentrationen davon abzubauen, so dass die Abwässer zunächst vorbehandelt werden müssen, bevor sie in die biologische Abwasserreinigung eingespeist werden können. Zur Abwasserbehandlung wird das Nitrobenzol mit Benzol aus dem Abwasser extrahiert, da Benzol eine geringere Löslichkeit in Wasser besitzt als Nitrobenzol. Anschließend wird das im Wasser gelöste Benzol mit Wasserdampf ausgetrieben. Die verbleibenden Mengen an Nitrobenzolen und Nitrophenolen müssen auf physikalischem Weg, z.B. durch Adsorption, oder auf chemischem Weg, z.B. durch Nassoxidation, entfernt werden.

### **2.3.2 Adiabates Verfahren zur Nitrierung von Benzol**

Die Nitriersäure, die beim adiabatischen Verfahren verwendet wird, weist eine Zusammensetzung von 6 - 8 Gew.-% Salpetersäure, 62 - 68 Gew.-% Schwefelsäure und 24 - 32 Gew.-% Wasser auf. Im Vergleich zum isothermen Verfahren besitzt die Nitriersäure einen geringeren Anteil an Salpetersäure aber einen höheren Anteil an Wasser, der für eine bessere Aufnahme der Reaktionswärme sorgt.

Wie auch beim isothermen Verfahren wird ein Überschuss von Benzol eingesetzt, um die Bildung von Dinitrobenzolen zu unterdrücken. Als Reaktor kommen sowohl Rührkesselkaskaden [Gue-90] als auch Rohrreaktoren [Boo-01] zum Einsatz, deren Aufbau einfacher ist als der der isothermen Reaktoren, da auf aufwendige integrierte Wärmetauscher verzichtet werden kann. Bei der Reaktion steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches von 60°C - 80°C am Reaktoreingang auf bis zu 120°C am Reaktorausgang. Die Reaktoren müssen unter Druck betrieben werden, da Benzol unter atmosphärischem Druck bereits bei 80,1°C siedet und der Benzol-Dampfdruck bei 120°C bereits 3 bar beträgt. Durch die erhöhte Reaktionstemperatur wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, so dass die Verweilzeit auf 0,5 min - 7,5 min gesenkt werden kann. Der Nachteil des adiabatischen Verfahrens ist die deutlich erhöhte Konzentration an Nebenprodukten, da durch die erhöhte Reaktionstemperatur die Reaktionsgeschwindigkeiten sowohl der Hauptreaktion als auch der Nebenreaktionen erhöht werden.

Aufgrund des hohen Temperaturniveaus des adiabatischen Verfahrens kann die Reaktionswärme zur Aufkonzentration der Schwefelsäure genutzt werden. Durch Entspannung der Abfallschwefelsäure wird das Wasser in einer Flashverdampfung abgetrennt. Damit kann die Schwefelsäure beim adiabaten Verfahren gegenüber dem isothermen Verfahren ohne zusätzliche Energie aufkonzentriert und in den Reaktionskreislauf zurückgeführt werden. Die Produktaufbereitung und die Abwasserbehandlung entsprechen denen des isothermen Verfahrens. Das adiabatische Verfahren ist wirtschaftlich dem isothermen Verfahren überlegen, da es die entstandene Reaktionswärme zur Aufbereitung der Schwefelsäure nutzen kann und ohne zusätzlichen Energieaufwand auskommt, so dass das isotherme Verfahren mehr und mehr durch das adiabate Verfahren abgelöst wird.

### **2.3.3 Alternativverfahren für die Nitrierung von Benzol**

Neben den traditionellen Flüssigphasennitrierungen mit Nitriersäure wurden auch alternative Verfahren untersucht, die entweder feste Säuren als alternatives Nitrierungsmittel verwenden oder in der Gasphase ablaufen.

### **2.3.3.1 Flüssigphasennitrierung von Benzol mit festen Säuren**

Bei der Flüssigphasennitrierung von Benzol werden feste Säuren beispielsweise Zeolithe oder imprägniertes Silika als alternativer Katalysator zur Schwefelsäure verwendet [Kog-00].

Da auch bei der Nitrierung mit festen Säuren Wasser gebildet wird, das einen Verdünnungseffekt bewirkt, werden sehr hohe Konzentrationen der Säurefunktion benötigt. Ebenso müssen die festen Säuren in regelmäßigen Abständen regeneriert werden, so dass das Verfahren nicht voll kontinuierlich betrieben werden kann. Auch die Reaktionsgeschwindigkeiten, die in den Untersuchungen gemessen wurden, waren so gering, dass die Reaktionszeiten mit mehreren Stunden deutlich höher waren als die der klassischen Nitrierungsreaktion, so dass die Flüssigphasennitrierung mit festen Säuren noch nicht technisch umgesetzt wurde.

### **2.3.3.2 Gasphasennitrierung von Benzol**

Bei der Gasphasennitrierung kommen gasförmiges Benzol und Salpetersäure an einem festen Katalysator beispielsweise Zeolithe zur Reaktion [Ber-95, Kuz-98]. Die gemessenen Ausbeuten der Gasphasennitrierung sind aber mit maximal 79% deutlich geringer als die des klassischen Nitrierungsverfahrens. Durch starke Absorption von Nitrobenzol und Wasser, das bei der Reaktion entsteht, an den Oberflächen und in den Poren der Zeolithe kommt es zu einer starken Abnahme der katalytischen Aktivität im Laufe der Reaktion.

Der Vorteil der Verwendung von festen Katalysatoren ist, dass der Säurekreislauf eingespart werden könnte, womit sich die Produktaufbereitung erheblich vereinfachen würde. Nachteil der Gasphasennitrierung ist neben der starken Abnahme der katalytischen Aktivität, dass für die Regenerierung des festen Katalysators zusätzliche Energie aufgewendet werden muss, so dass auch diese bisher noch nicht industriell angewendet wird.



### **3 Versuchsbeschreibung**

Bei den industriellen Verfahren zur Herstellung des wirtschaftlich bedeutenden Nitrobenzols werden teilweise toxische und / oder ökotoxische Nebenprodukte gebildet, die sich nur unter hohem technischen und wirtschaftlichen Aufwand abtrennen lassen. Daher soll die Entstehung der Nebenprodukte bei der Nitrierung von Benzol näher untersucht werden (s. Abschnitt 2.3). Da es sich bei der Benzolnitrierung um eine stark exotherme zweiphasige heterogen katalysierte Reaktion handelt, besitzen sowohl die Reaktionen des komplexen Reaktionsschemas als auch der Stofftransport eine große Bedeutung für die Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol.

Um die Einflüsse untersuchen zu können, die auf die Reaktionen und den Stofftransport bei der Nitrierung von Benzol wirken, wurde die Nitrierungsreaktion in einem Kapillarmikroreaktor durchgeführt, da aufgrund dessen hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zu erwarten ist, dass diese Einflüsse dadurch besonders gut untersuchbar sind (s. Abschnitte 1.2 und 1.4.4.2). Die Kapillare des Kapillarmikroreaktors stellt mit einem Durchmesser von 0,5 mm bis 1,0 mm die Mikrostruktur des Mikroreaktors dar.

#### **3.1 Untersuchung der Nitrierung von Benzol**

Für die Untersuchung der Nitrierung von Benzol war es notwendig, zahlreiche Versuchsparameter der Nitrierung im Kapillarmikroreaktor zu variieren, um deren Einfluss auf die Reaktion untersuchen zu können. Neben Änderungen der Reaktionstemperatur und der Zusammensetzung der Nitriersäure war es für die Untersuchungen auch notwendig, den Kapillarmikroreaktor mit unterschiedlichen Strömungsbedingungen zu betreiben. So wurde nicht nur die Strömungsgeschwindigkeit sondern auch die Länge und der Durchmesser der Kapillare variiert, um deren Einflüsse auf die Nitrierungsreaktion untersuchen zu können.

### 3.1.1 Versuchsaufbau des Kapillarmikroreaktors

Der Versuchsaufbau des Kapillarmikroreaktors, in dem die experimentellen Untersuchungen zur Nitrierung von Benzol durchgeführt wurden, ist in Abbildung 3-1 dargestellt [Grö-01, Qui-01].

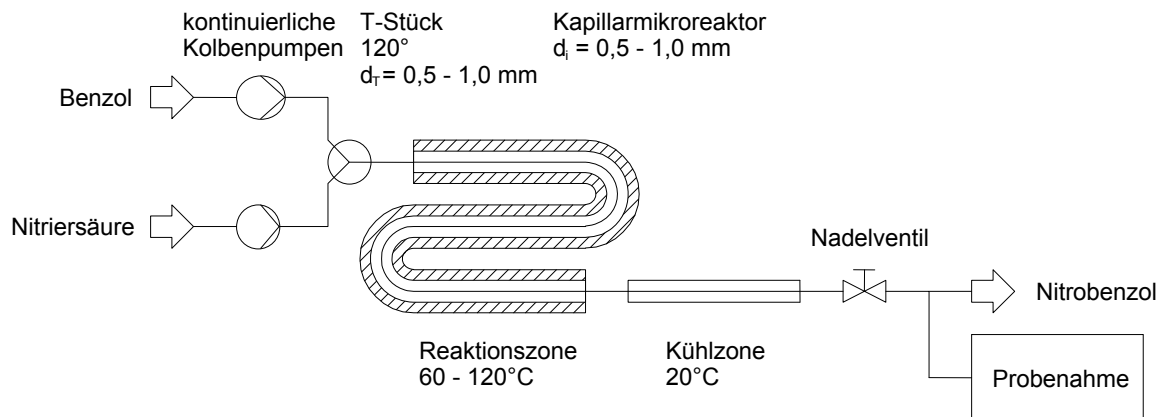


Abbildung 3-1: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor

Im Betrieb des Kapillarmikroreaktors werden die Edukte Benzol und Nitriersäure durch zwei kontinuierliche Präzisions-Kolbenpumpen aus den Vorlagebehältern in ein T-Stück gefördert. Die verwendeten Präzisions-Kolbenpumpen haben den großen Vorteil, dass die zu fördernden Flüssigkeiten selbst bei geringen Fördermengen pulsationsfrei gefördert werden, so dass die Edukte mit einem gleichmäßigen Volumenstrom in das T-Stück gefördert werden, was wichtig für die Ausbildung einer zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung im Kapillarmikroreaktor ist (s. Abschnitt 4.1).

Direkt an das T-Stück schließt der modular aufgebaute Kapillarmikroreaktor an, der aus einer Kapillare mit umgebendem Glas-Mantelrohr besteht, wie in Abbildung 3-2 zu sehen ist.

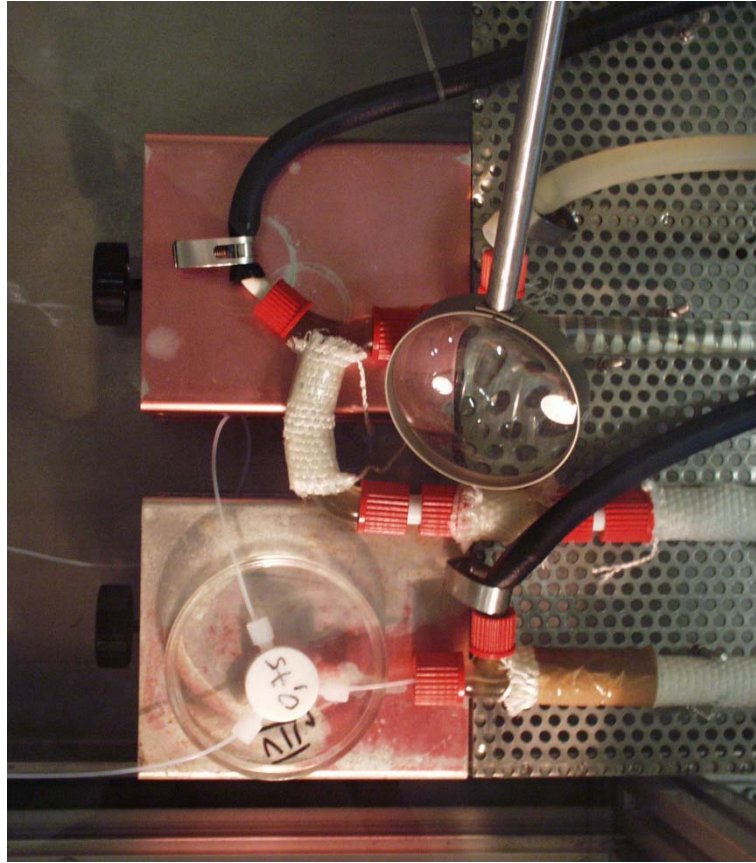


Abbildung 3-2: Foto des T-Stücks sowie der Reaktionszone und der Kühlzone des Kapillarmikroreaktors

Der Kapillarmikroreaktor selbst ist in eine Reaktionszone und eine Kühlzone unterteilt. In der Reaktionszone wird im Mantelrohr Silikonöl zur Thermostatisierung im Gegenstrom zur den Reaktanden geführt, so dass die Reaktion unter sehr konstanten Temperaturbedingungen durchgeführt werden kann. An die Reaktionszone schließt die Kühlzone an, in der im Mantelrohr kaltes Wasser im Gleichstrom zu den Reaktanden geführt wird, um die gebildeten Produkte direkt nach der Reaktion durch Quenchen stark abzukühlen und die Reaktion zu stoppen.

Hinter der Kühlzone des Reaktors ist ein Nadelventil angebracht, damit die Reaktion im Kapillarmikroreaktor unter Druck durchgeführt werden kann. Somit kann die Reaktion auch bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Benzol, der bei atmosphärischem Druck bei  $80,1^{\circ}\text{C}$  liegt, durchgeführt werden. Direkt an das Nadelventil schließt die Probenahme an. Dazu wird das gebildete Produktgemisch in einem eisgekühlten Proberohr aufgefangen.

Um sicherzustellen, dass die Reaktion bei der Probenahme vollkommen gestoppt ist, wird die Probe zusätzlich durch vorgelegtes Wasser so stark verdünnt, dass die katalytische Wirkung der Schwefelsäure aufgehoben wird. Dem Proberohr ist außerdem ein Chromatographie-Standard zugesetzt, so dass die Probe nach der Aufarbeitung durch Gaschromatographie analysiert werden kann.

Aufgrund der teilweise stark toxischen und cancerogenen Eigenschaften der Edukte und Produkte [Qui-01] ist die gesamte Versuchsanlage, sowohl Pumpen, T-Stück, Kapillarmikroreaktor, Nadelventil als auch Probenahme aus Sicherheitsgründen in einem abgeschlossenen Plexiglkasten mit direkter Absaugung aufgebaut. Dieser befindet sich wiederum in einem begehbaren Abzug, um auch bei geöffnetem Plexiglkasten eine Absaugung zu gewährleisten.

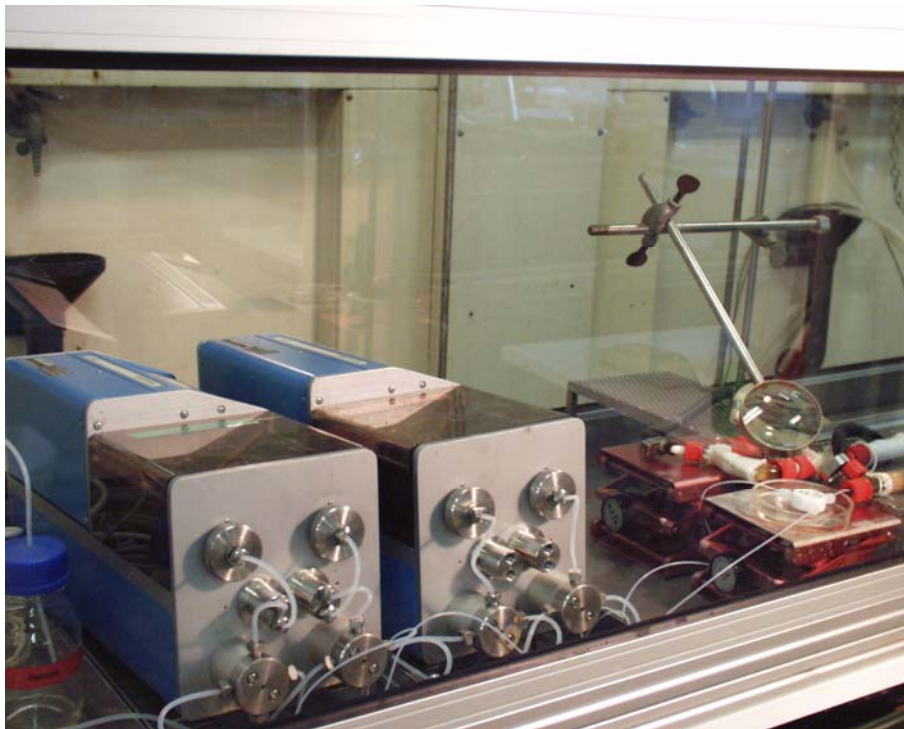


Abbildung 3-3: Foto der Versuchsanlage zur Untersuchung der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor

Eine genaue Beschreibung der bei der Untersuchung der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor verwendeten Apparate und Chemikalien sind in Anhang C zu finden.

## **3.2 Optische Untersuchung der Strömung im Kapillarmikroreaktor**

Da für die Untersuchung der Nitrierung von Benzol eine genaue Kenntnis der Strömungsverhältnisse im Kapillarmikroreaktor notwendig ist, wurde die Strömung im Kapillarmikroreaktor zunächst optisch untersucht.

Um korrekte Aussagen über die Strömung in der Kapillare zu erhalten, ist es wichtig, dass bei der Strömungsuntersuchung eine identische Kapillare verwendet wird, wie sie auch zur Untersuchung der Nitrierungsreaktion eingesetzt wird. Dazu wird die an das T-Stück anschließende Kapillare aus dem Glas-Mantelrohr des Kapillarmikroreaktors ausgebaut, das bei Reaktionsdurchführung zur Temperierung der Kapillare verwendet wird. Da die bei den Untersuchungen eingesetzten Kapillaren aus nur leicht opakem Teflon bestehen, sind diese weitestgehend transparent, so dass die Strömung, die sich in der Kapillare ausbildet, optisch untersucht werden kann.

Bei der Untersuchung der Strömung in der Kapillare wurden mit einer Digitalkamera Aufnahmen von der Strömung gemacht, um diese zu analysieren. Ebenso wurde auch ein Lichtmikroskop mit aufgesetzter Spiegelreflexkamera eingesetzt, um mikroskopische Aufnahmen von der Strömung im Kapillarmikroreaktor zu machen. Für die Aufnahmen unter dem Lichtmikroskop wurde die Kapillare über den Objektisch des Mikroskops geführt und mit zwei Lichtleitern ausgeleuchtet (s. Abb. 3-4). Zur besseren Visualisierung der beiden Phasen in der Strömung wurde der Nitriersäure der Farbstoff Brilliantblau zugesetzt, der aufgrund der hohen Acidität der wässrigen Phase diese intensiv braun färbt, wodurch sie sich gut von der farblosen organischen Phase unterscheiden ließ.

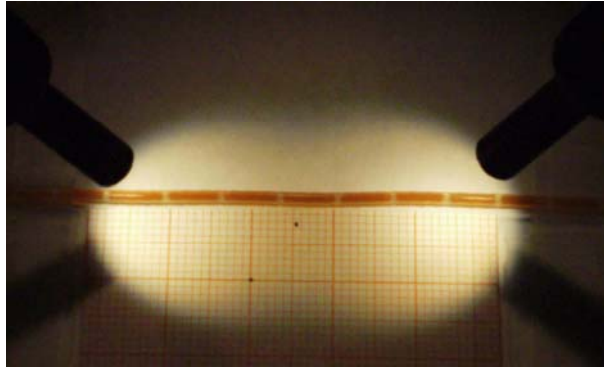


Abbildung 3-4: Foto des Kapillarmikroreaktors zur Aufnahme unter dem Lichtmikroskop

### 3.3 Versuchsdurchführung

#### 3.3.1 Ansetzen der Nitriersäure

Die Nitriersäure für die Versuche wird unmittelbar vor Versuchsbeginn unter dem Abzug angesetzt, um eine Zersetzung der Nitriersäure zu nitrosen Gasen zu vermeiden. Dadurch wird sichergestellt, dass die Nitriersäure bei jedem Versuch die gleiche Konzentration aufweist. Beim Ansetzen der Nitriersäure wird zunächst die entsprechende Menge VE-Wasser in dem Nitriersäuregefäß vorgelegt und in einem Eisbad gekühlt. Zu dem Wasser wird die entsprechende Menge Salpetersäure hinzugegeben und die Mischung wiederum in dem Eisbad gekühlt. Bei der darauffolgenden Zugabe der entsprechenden Menge Schwefelsäure tritt aufgrund der starken Verdünnung eine hohe Verdünnungswärme auf, so dass die Zugabe der Schwefelsäure portionsweise und unter wiederholter Kühlung im Eisbad erfolgen muss. Nach der Zugabe der letzten Portion Schwefelsäure wird die Nitriersäure durch Schwenken intensiv vermischt und nochmals im Eisbad gekühlt, bevor die Pumpe damit gefüllt wird.

Die übliche Zusammensetzung der Nitriersäure zur Untersuchung der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor besteht aus 5 Gew.-% Salpetersäure, 65 Gew.-% Schwefelsäure und 30 Gew.-% Wasser. In den folgenden Kapiteln wird die Zusammensetzung der Nitriersäure mit 5/65/30 angegeben. Die Zusammensetzung der Nitriersäure orientiert sich an den Konzentrationen, die im industriell angewendeten adiabaten Verfahren zum Einsatz kommen (s. Abschnitt 2.3.2).

Neben der Referenz-Zusammensetzung der Nitriersäure mit 5/65/30 werden auch Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Salpetersäure- und Schwefelsäureanteilen verwendet (s. Abschnitt 5.2).

Bei den Untersuchungen der Strömung im Kapillarmikroreaktor wird die verwendete Nitriersäure zusätzlich mit dem Farbstoff Brilliantblau eingefärbt, um die beiden Phasen besser visualisieren zu können.

### **3.3.2 Vorbereitung der Proberohre**

In die Proberohre werden 20 ml VE-Wasser vorgelegt und zusätzlich ein Standard für die Gaschromatographie aus 0,5 ml n-Decan und 9 µl n-Tridecan gegeben. Das Proberohr wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben und dort mit Eiswasser gekühlt. Bei der Probenahme wird das Reaktionsgemisch so möglichst schnell abgekühlt, aber auch die Verdünnung mit dem VE-Wasser hilft sicherzustellen, dass die Reaktion gestoppt ist.

### **3.3.3 Inbetriebnahme der Versuchsanlage**

Wie beschrieben wird die Nitriersäure kurz vor Durchführung der Versuche neu angesetzt und die Nitriersäurepumpe damit befüllt, um zu starke Korrosion der Pumpe durch die Säure zu vermeiden. Dagegen ist die Benzolpumpe stets mit Benzol gefüllt, um die Handhabung des cancerogenen Benzols auf ein Minimum zu beschränken. Wenn beide Pumpen gefüllt sind, werden die Zuleitungen an das T-Stück angeschlossen.

Bei den Untersuchungen der Nitrierung von Benzol beträgt der übliche Gesamtvolumenstrom 18 ml/h. Dieser teilt sich in einen Volumenstrom an Benzol mit 2 ml/h und an Nitriersäure mit 16 ml/h auf, wodurch sich ein Volumenverhältnis von 1:8 ergibt und ein Benzolüberschuss von 10,8 mol-% gewährleistet ist. Der eingesetzte Benzolüberschuss orientiert sich ebenfalls an den industriellen Verfahren (s. Abschnitt 2.3), da dadurch die Bildung von Dinitrobenzolen reduziert wird.

Nach dem Starten der Pumpen werden die Kühlung und der Heizkreislauf für die Reaktionszone in Betrieb genommen. Bei der Reaktionstemperatur bis 60°C erfolgt die Probenahme drucklos, bei höheren Temperaturen bis zu 120°C wird der entsprechende Druck über das Nadelventil aufgebaut, der an der Druckanzeige der Benzolpumpe abgelesen werden kann. Orientierende Versuche haben ergeben, dass nach ca. 30 min die Konzentrationen am Reaktorausgang stationär sind und die Probenahme erfolgen kann. Dabei wird das Ende der Kapillare in das Proberohr geführt und 1 ml des Reaktionsproduktes in das Proberohr getropft. Bei dem üblicherweise verwendeten Gesamtvolumenstrom von 18 ml/h dauert die Probenahme 30 s.

Nach erfolgter Probenahme kann der Heizkreislauf des Kapillarmikroreaktors auf die neue Temperatur eingestellt werden, so dass der nächste Versuch starten kann.

### **3.3.4 Probeaufbereitung**

Nach der Probenahme wird die organische Phase mit einer Eppendorfpipette von der wässrigen Phase abgeschöpft und in einem Schnappdeckelgläschen, in dem 0,2 g Natriumsulfat vorgelegt sind, getrocknet. Die überstehende flüssige Phase wird mit der Eppendorfpipette vom Feststoff abgetrennt und in ein Septumglas für die Gaschromatographie überführt, um analysiert zu werden.

### **3.3.5 Analyse der Probe**

Die Analyse der Probe erfolgt durch Gaschromatographie [Her-91, Mol-93]. Dazu wird 1 µl der aufbereiteten Probe in den Gaschromatographen eingespritzt und in diesem analysiert [Qui-00]. Die Betriebsparameter des Gaschromatographen und das Temperaturprogramm der Analyse sowie die Retentionszeiten der Komponenten und der eingesetzten Standards sind in Anhang D aufgeführt.

Abbildung 3-5 zeigt ein Gaschromatogramm der aufbereiteten Probe der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor.



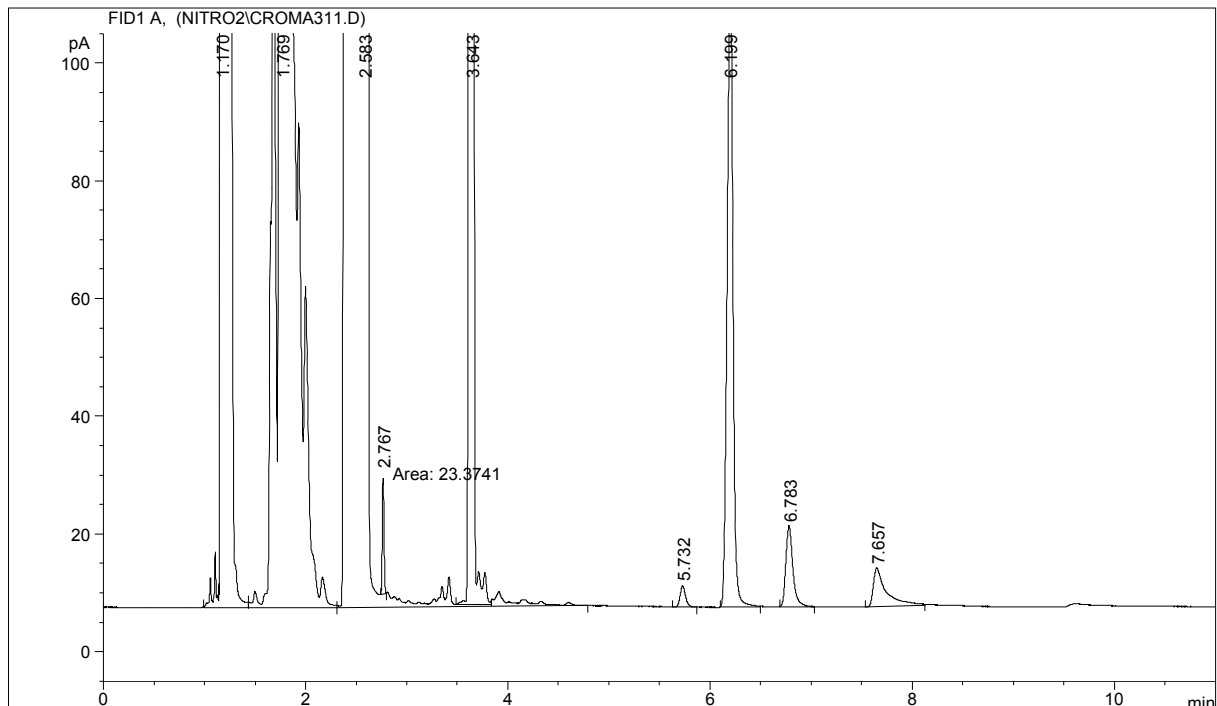


Abbildung 3-5: Chromatogramm einer aufbereiteten Probe der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor

Aufgrund der zuvor bestimmten Retentionszeiten lassen sich die einzelnen Peaks des Chromatogramm den Komponenten zuordnen. Die Zusammensetzung der Probe kann anhand der zugefügten Standards aus den Peakflächen der einzelnen Komponenten mit Hilfe von zuvor ermittelten Kalibrierungskurven berechnet werden [Qui-00].

Da die meisten durchgeführten Untersuchungen der Nitrierung von Benzol mit einem Unterschuss an Salpetersäure durchgeführt wurden, wird der Umsatz der Reaktion auf Salpetersäure bezogen. Allerdings wird bei der Analyse ausschließlich die organische Phase analysiert, so dass dadurch keine direkte Aussage über den Salpetersäureumsatz getroffen werden kann. Daher muss der Umsatz mit Hilfe des Benzolüberschusses aus dem Stoffmengenanteil des gebildeten Nitrobenzols in der analysierten Probe berechnet werden (Gleichungen 3-1 und 3-2).

$$\beta = \frac{\dot{n}_B}{\dot{n}_{\text{HNO}_3}} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

$$U = \beta \cdot x_{\text{NB}} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

## **4 Untersuchung der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung**

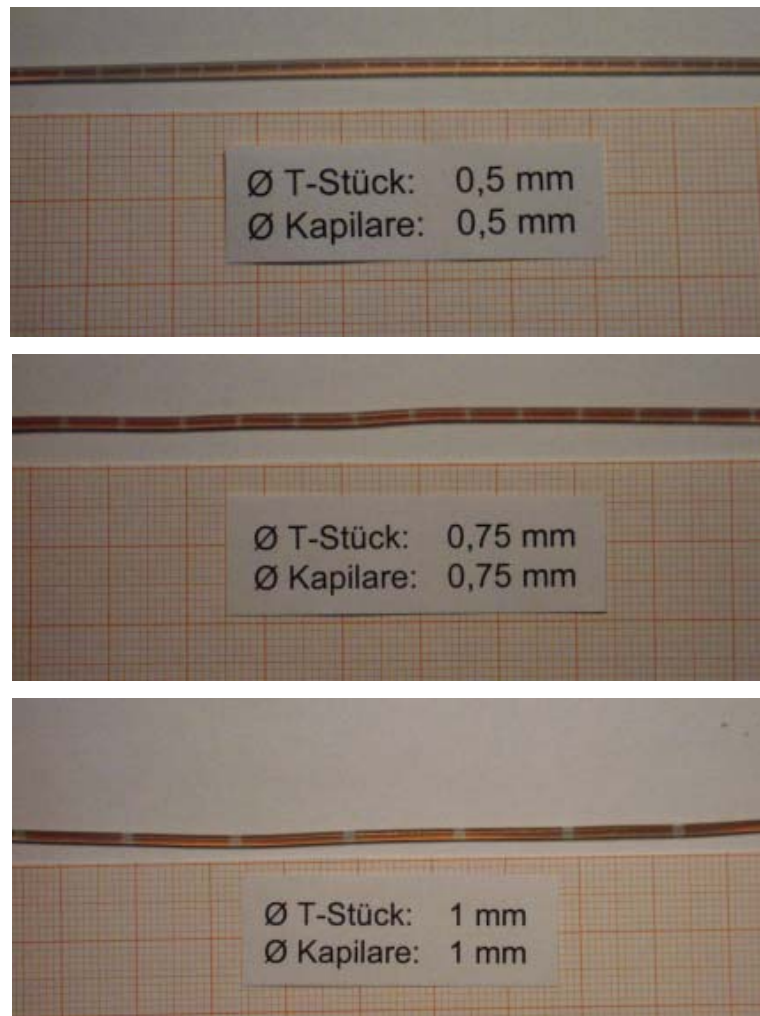
Aufgrund der geringen Abmessungen des Kapillarmikroreaktors von 0,5 mm bis 1,0 mm bildet sich bei der Nitrierung von Benzol unter den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Reaktionsbedingungen eine zweiphasige flüssig-flüssig Pfropfenströmung aus. Um diese Form der Strömung, die auch bei Untersuchungen von anderen zweiphasigen flüssig-flüssig-Reaktionen bei Kapillaren mit geringen Durchmessern [Bur-98, Bur-01] beobachtet wurde, genauer zu untersuchen, wurden die Pfropfen der Strömung optisch untersucht. Aufnahmen mit einer Digitalkamera ermöglichen bereits eine gute Charakterisierung der Strömung. Durch die optische Untersuchung unter dem Mikroskop konnte die Struktur der Pfropfen sehr genau ermittelt und auch das Pfropfenvolumen bestimmt werden.

Da das Pfropfenvolumen und damit verbunden die spezifische Phasengrenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase eine wichtige Größe für die heterogene flüssig-flüssig-Reaktion der Nitrierung von Benzol darstellt, wurde auch der Einfluss der Durchmesser von T-Stück und Kapillare auf die Pfropfengrößen sowie der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit untersucht.

### **4.1 Optische Untersuchung der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung**

Bereits mit bloßem Auge lässt sich die gleichmäßige Pfropfenstruktur der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung anhand der unterschiedlichen Brechungsindices der beiden Phasen gut erkennen. Um die Struktur der Pfropfenströmung bei den optischen Untersuchungen besser sichtbar zu machen, wurde die wässrige Phase (Nitriersäure) mit dem Farbstoff Brilliantblau versetzt, der diese aufgrund der hohen Azidität braun färbt. Die organische Phase (Benzol) dagegen verbleibt ungefärbt.

In Abbildungen 4-1a - c sind Aufnahmen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung bei der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor bei verschiedenen Durchmessern von T-Stück und Kapillare dargestellt, wobei der Durchmesser des T-Stücks dem der Kapillare entspricht.



Abbildungen 4-1a - c: Aufnahmen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung bei verschiedenen Durchmessern von T-Stück und Kapillare (0,5 mm - 1 mm)

Die Aufnahmen zeigen eine stabile Strömung aus einzeln aufeinanderfolgenden gefärbten Pfropfen der wässrigen Phase (Nitriersäure) und farblosen Pfropfen der organischen Phase (Benzol). Da das Verhältnis der Volumenströme von Benzol zu Nitriersäure 1:8 beträgt - dem Verhältnis bei dem auch die Untersuchungen der Nitrierung durchgeführt wurden - weisen ebenso die organischen und wässrigen Pfropfen ein Längenverhältnis von 1:8 zueinander auf.

Die Aufnahmen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung machen deutlich, dass die Volumen der einzelnen Pfropfen der zweiphasigen Strömung im Kapillarmikroreaktor äußerst gleichmäßig sind. Die Aufnahmen bei den verschiedenen Durchmessern von T-Stück und Kapillare zeigen auch, dass das Volumen der einzelnen Pfropfen variabel ist und mit zunehmendem Durchmesser ebenfalls zunimmt.

## 4.2 Mikroskopische Untersuchung der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung

Um die Pfropfen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung genauer untersuchen zu können, wurden mikroskopische Aufnahmen des durchströmten Kapillarmikroreaktors mit 15-facher Vergrößerung gemacht. Die mikroskopische Aufnahme der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung in Abbildung 4-2 lässt deutlich die genaue Geometrie der Pfropfen erkennen. Die Pfropfen der wässrigen Phase weisen die Form von Zylindern mit kalottenförmigen Enden und damit eine konvexe Form auf. Dagegen besitzen die organischen Pfropfen zwischen den wässrigen Pfropfen eine konkave Form.

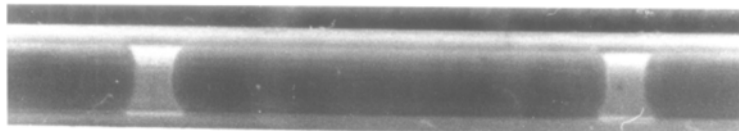


Abbildung 4-2: Mikroskopische Aufnahme der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung ( $\varnothing$  T-Stück = 0,75 mm,  $\varnothing$  Kapillare = 0,75 mm)

### 4.2.1 Geometrie der Pfropfen

Um die Geometrie der Pfropfen genauer bestimmen zu können, wurden einzelne mikroskopische Aufnahmen fotografisch vergrößert, wie Abbildung 4-3 zeigt.

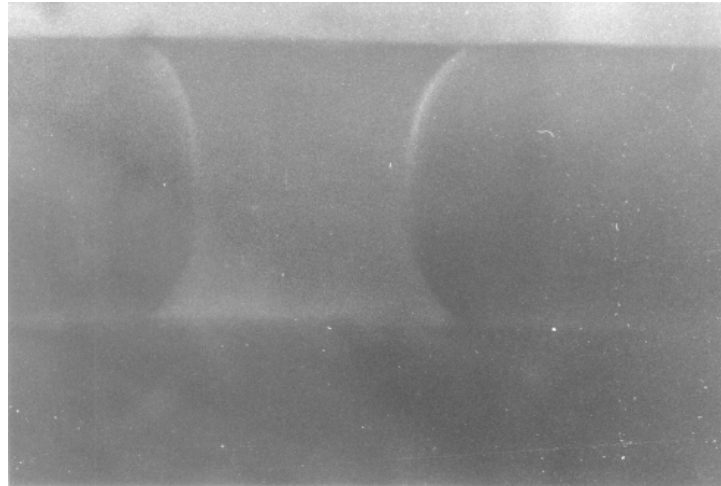


Abbildung 4-3: Vergrößerte mikroskopische Aufnahme der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung ( $\varnothing$  T-Stück = 0,75 mm,  $\varnothing$  Kapillare = 0,75 mm)

An dem Dreiphasenkontaktwinkel zwischen Benzol, Nitriersäure und der Teflon-Wand, der in Abbildung 4-3 zur Seite der organischen Phase geneigt ist, ist deutlich zu erkennen, dass die organischen Phase die Teflon-Kapillare deutlich besser benetzt als die wässrige Phase, was auch an den gemessenen Grenzflächenspannungen deutlich wird, die in Anhang E aufgeführt sind.

Zwar ist auf der Aufnahme kein Benzolfilm zwischen der Wand und dem wässrigen Pfropfen erkennbar, aber aufgrund der guten Benetzung des Teflons durch Benzol ist davon auszugehen, dass sich ein äußerst dünner Film aus Benzol zwischen der Kapillarwand und dem Pfropfen der wässrigen Phase ausbildet, der auf den mikroskopischen Aufnahmen nicht sichtbar ist.

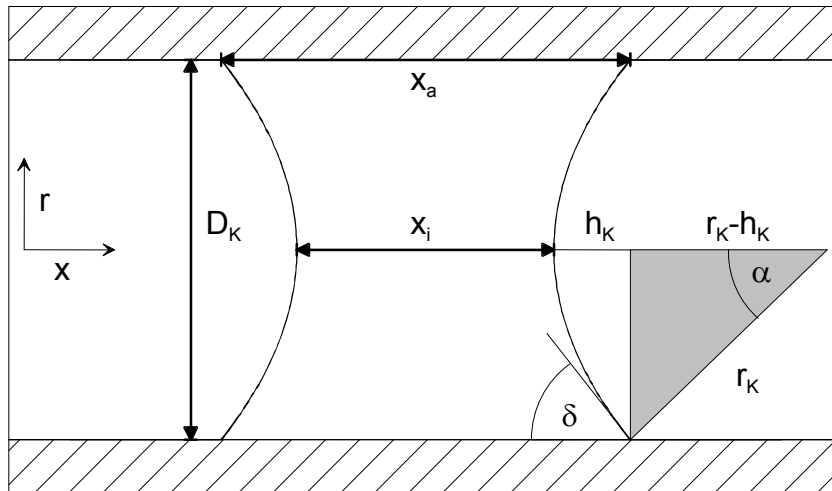


Abbildung 4-4: Geometrie der Pfropfen

Zur Ermittlung der Pfropfengeometrie ist es wichtig, ausschließlich axiale Längen zur Berechnung von Winkeln, radialen Längen oder Krümmungsradien des Pfropfens zu verwenden, da es aufgrund der Krümmung der Kapillare zu Verzerrungen von radialen Längen kommt. In Abbildung 4-4 ist die Geometrie der Pfropfen abgebildet.

Die zur Bestimmung der Geometrie in der Aufnahme gemessenen Längen sind die Breite des Benzolpfropfens am Rand der Kapillare ( $x_a$ ) und in der Mitte der Kapillare ( $x_i$ ). Die gemessenen Längen werden anhand eines Maßstabes in die korrekten Längen umgerechnet, der durch eine Aufnahme von Millimeterpapier bei derselben Vergrößerung ermittelt wurde.

Durch die beiden gemessenen Längen des Benzolpfropfens kann die Höhe der Kugelkalotte und daraus mit dem vom Hersteller angegebenen Durchmesser der Kapillare der Kalottenradius berechnet werden (s. Gleichungen 4-1 und 4-2) [Qui-01].

$$h_K = \frac{x_a - x_i}{2} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

$$r_K = \frac{d_K^2}{8 \cdot h_K} + \frac{h_K}{2} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Der Winkel  $\alpha$  des grauen Dreiecks in Abbildung 4-4 lässt sich anhand der trigonometrischen Funktion in Gleichung 4-3 berechnen.

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{d_k}{2 \cdot r_k}\right) \quad (\text{Gl. 4-3})$$

Der Benetzungswinkel  $\delta$  ist der Komplementärwinkel zu Winkel  $\alpha$ , so dass der Benetzungswinkel durch Gleichung 4-4 berechnet werden kann.

$$\delta = 90^\circ - \alpha \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Der Benetzungswinkel  $\delta$  wurde mit der vergrößerten mikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4-3 mit  $58,5^\circ$  bestimmt. Da der Benetzungswinkel ein integraler Stoffwert für das Stoffsystem Benzol/Nitriersäure/Teflon ist, ist dieser auch für unterschiedliche Kapillardurchmesser gültig.

Das Volumen des Benzolpfropfens lässt sich aus dem Volumen eines Zylinders abzüglich der Volumen der beiden Kalottenabschnitte berechnen (s. Gl. 4-5).

$$V_{\text{org}} = V_Z - 2 \cdot V_K \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Das Volumen des Benzolpfropfens berechnet sich nach Gleichung 4-6, die in Anhang F hergeleitet wird.

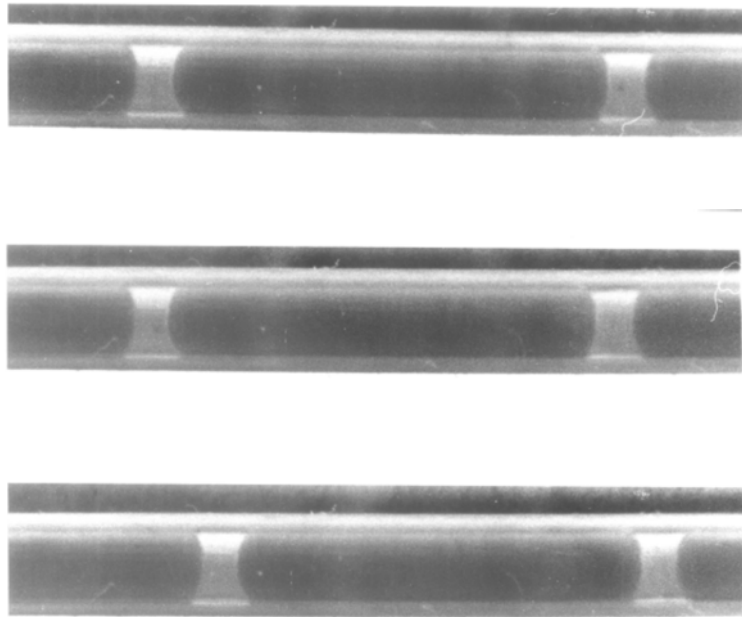
$$V_{\text{org}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_k^2 \cdot x_a - \frac{2 \cdot \pi}{3} \cdot h_k^2 \cdot (3 \cdot r_k - h_k) \quad (\text{Gl. 4-6})$$

Aufgrund des Volumenverhältnisses von Benzol zu Nitriersäure von 1:8 berechnet sich das Volumen der Nitriersäurepfropfen auf Basis des Benzolpfropfen (s. Gl. 4-7).

$$V_{\text{wäss}} = 8 \cdot V_{\text{org}} \quad (\text{Gl. 4-7})$$

#### 4.2.2 Statistische Untersuchung der Pfropfen

Zur statistischen Untersuchung der Pfropfen der zweiphasigen flüssig-flüssig-Pfropfenströmung wurden mikroskopische Aufnahmen von verschiedenen aufeinanderfolgenden Pfropfen der Strömung gemacht. Anhand Abbildungen 4-5a - c, die drei verschiedene Pfropfen zeigen, ist zu erkennen, dass die Größe der einzelnen Pfropfen der Strömung sehr gleichmäßig ist.



Abbildungen 4-5a - c: Mikroskopische Aufnahmen verschiedener Pfropfen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung ( $\varnothing$  T-Stück = 0,75 mm,  $\varnothing$  Kapillare = 0,75 mm)

Durch Vermessung der einzelnen mikroskopischen Aufnahmen wurden die Volumen der einzelnen Benzolpfropfen bestimmt. So konnte das Pfropfenvolumen statistisch untersucht werden, um die beobachtete Gleichmäßigkeit der Pfropfengröße zu quantifizieren.

Zur statistischen Untersuchung wurden insgesamt 51 Pfropfen der organischen Phase unter den in Tabelle 4-1 aufgeführten Versuchsbedingungen aufgenommen und vermessen.

Tabelle 4-1: Versuchsbedingungen der statistischen Untersuchung des Pfropfenvolumens

$\varnothing$ T-Stück	0,75 mm
$\varnothing$ Kapillare	0,75 mm
Volumenstrom Benzol	1 ml/h
Volumenstrom Nitriersäure	8 ml/h



Die durch die statistische Untersuchung der Benzolpfropfen ermittelte Verteilung des Volumens ist in Abbildung 4-6 dargestellt

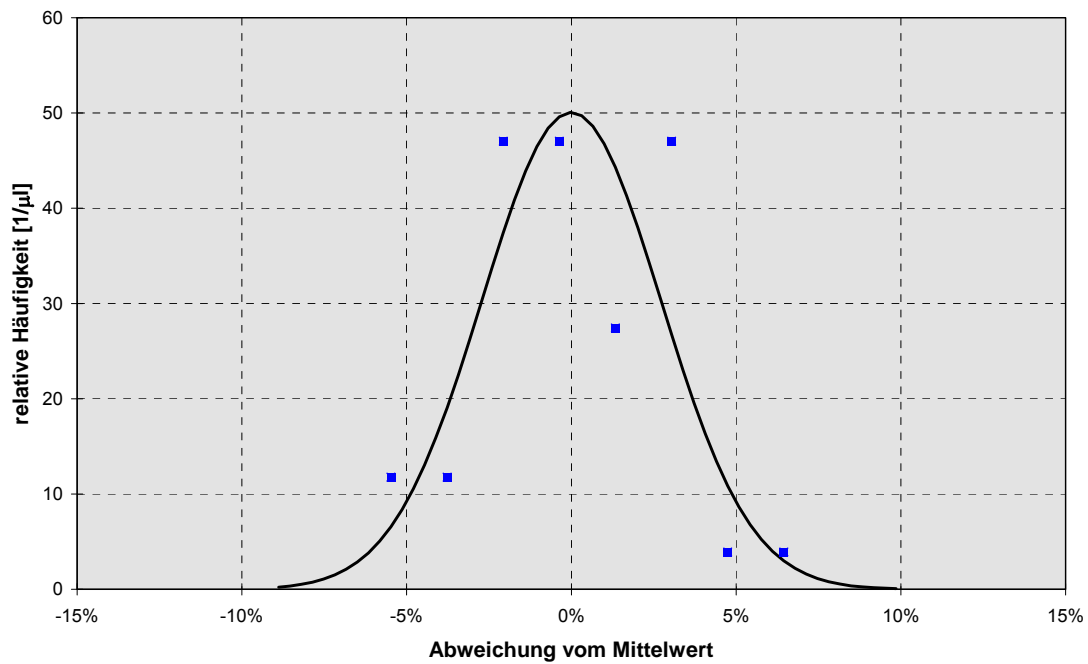


Abbildung 4-6: Verteilung der Volumens der Benzolpfropfen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung

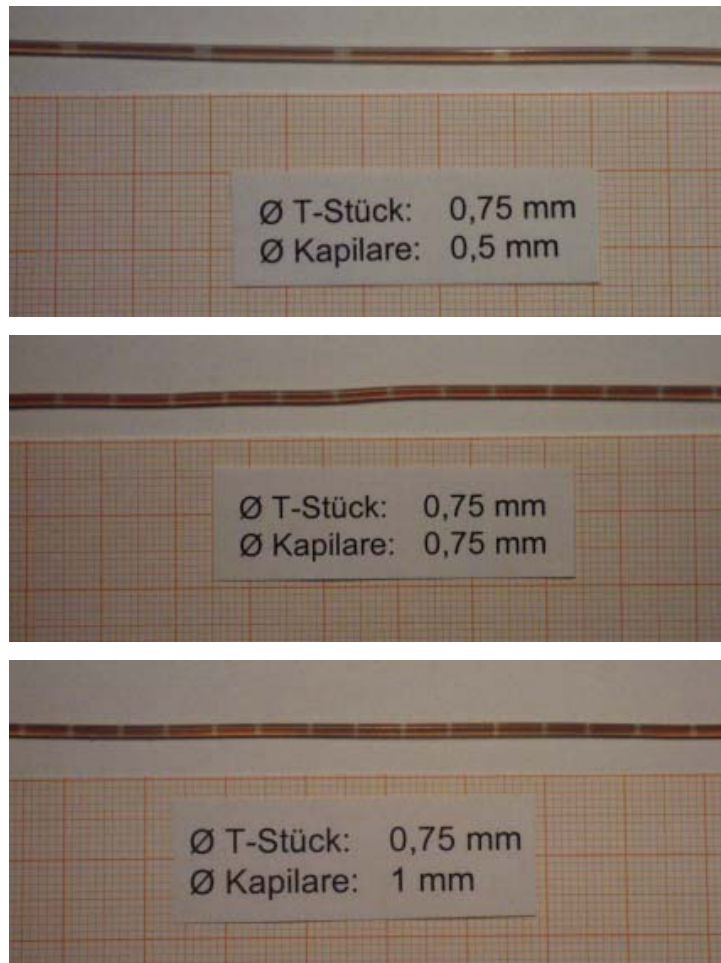
Bei der statistischen Untersuchung des Pfropfenvolumens wurde das mittlere Volumen des Pfropfens mit  $0,394 \text{ mm}^3$  ermittelt. Abbildung 4-6 zeigt, dass die Volumenverteilung annähernd einer Gauss'schen Normalverteilung (durchgezogene Linie) entspricht. Die berechnete Standardabweichung der Pfropfenvolumina beträgt  $7,97 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ .

Das Diagramm der Volumenverteilung der Benzolpfropfen bestätigt die beobachtete Gleichmäßigkeit der zweiphasigen flüssig-flüssig-Pfropfenströmung mit einer maximal beobachteten Abweichung vom mittleren Volumen von deutlich unter 10%.

### **4.3 Einfluss des Durchmessers des T-Stücks und der Kapillare**

Da insbesondere die Größe der einzelnen Pfropfen der zweiphasigen Pfropfenströmung bei einer heterogenen flüssig-flüssig-Reaktion wie der Nitrierung von Benzol wichtig für die optimale Durchführung der Reaktion ist, wurden die Einflüsse sowohl des Durchmessers des T-Stücks als auch der Kapillare auf das Pfropfenvolumen untersucht. Aufgrund des modularen Aufbaus der Versuchsanlage sind Verschaltungen von T-Stück und Kapillare mit unterschiedlichen Durchmessern sehr einfach zu realisieren, so dass deren Einflüsse auf die Strömung unabhängig voneinander untersucht werden können.

Abbildungen 4-7a - c zeigen die ausgebildete Pfropfenströmung bei gleichbleibendem Durchmesser des T-Stücks aber bei unterschiedlichen Durchmessern der Kapillare.



Abbildungen 4-7a - c: Aufnahmen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung bei unterschiedlichen Durchmessern der Kapillare ( $\varnothing$  T-Stück = 0,75 mm,  $\varnothing$  Kapillare = 0,5 mm - 1 mm)

Bei den Abbildungen 4-7a - c fällt auf, dass der Durchmesser der Kapillare Einfluss auf die Gestalt der Pfropfen besitzt. Bei gleichbleibendem Durchmesser des T-Stücks aber bei zunehmendem Durchmesser der Kapillare nimmt der Durchmesser der Pfropfen entsprechend dem Kapillardurchmesser zu, während die Länge des Pfropfens abnimmt.

Vergleicht man dagegen die Form der Pfropfen bei gleichbleibendem Durchmesser der Kapillare, aber bei zunehmendem Durchmesser des T-Stücks in Abbildungen 4-8a - b, so fällt auf, dass das Volumen der Pfropfen deutlich zunimmt.



Abbildungen 4-8a - b: Aufnahmen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung bei unterschiedlichen Durchmessern der Kapillare ( $\varnothing$  T-Stück = 1 mm,  $\varnothing$  Kapillare = 0,75 mm - 1 mm)

Zur einfacheren Bestimmung der Pfropfengröße als durch die Vermessung der mikroskopischen Aufnahmen der Pfropfen, wurde die Pfropfenströmung unter dem Mikroskop beobachtet und die Anzahl der Benzolpfropfen bestimmt, die innerhalb einer Zeit von 1 min am Objektiv des Mikroskops vorbeiströmten. Somit konnte für jede Verschaltung von T-Stück und Kapillare die Pfropfenrate bestimmt werden (s. Gl. 4-8).

$$\dot{N} = \frac{N}{t} \quad (\text{Gl. 4-8})$$

Nach Division des Volumenstroms des Benzols durch die ermittelte Pfropfenrate lässt sich das mittlere Volumen der Benzolpfropfen mit Gleichung 4-9 berechnen.

$$V_{\text{org}} = \frac{\dot{V}_B}{\dot{N}} \quad (\text{Gl. 4-9})$$

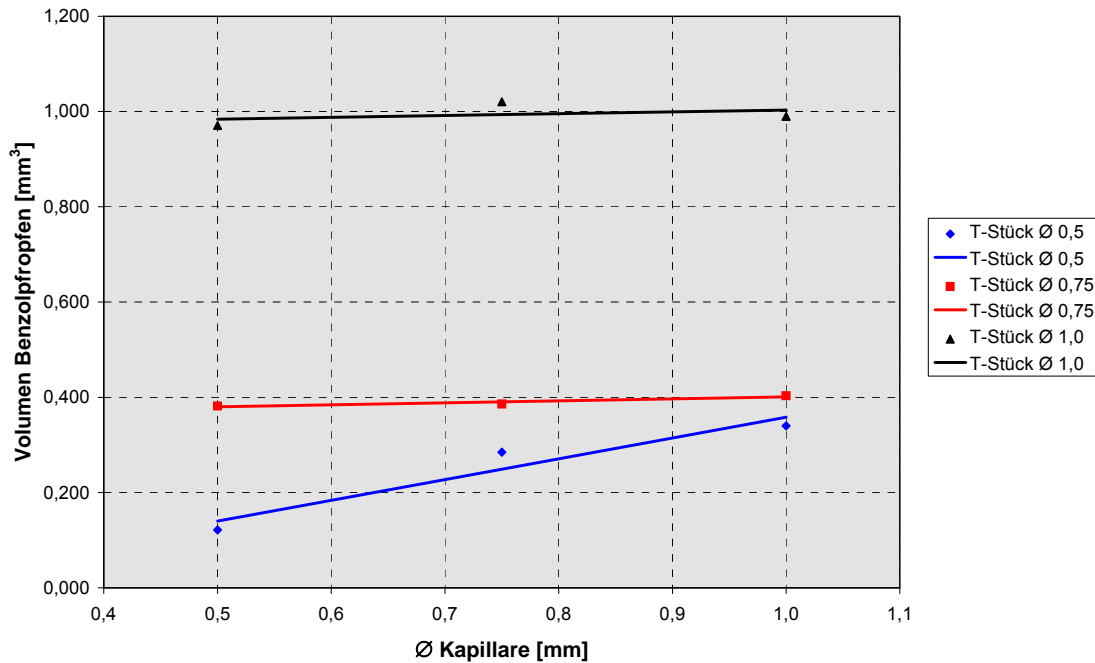


Abbildung 4-9: Volumen der Benzolpfropfen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung bei unterschiedlichen Durchmessern von T-Stück und Kapillare

Abbildung 4-9 zeigt das durch die Pfropfenzählung ermittelte mittlere Volumen der Benzolpfropfen in Abhängigkeit des Durchmessers der Kapillare bei unterschiedlichen Durchmessern des T-Stücks. Man sieht insbesondere bei den großen Durchmessern des T-Stücks, dass das Volumen der Benzolpfropfen nahezu konstant bleibt. Somit wird deutlich, dass das Volumen der Benzolpfropfen hauptsächlich durch den Durchmesser des T-Stücks beeinflusst wird, in dem sie durch Zusammenfließen der beiden nicht mischbaren Phasen entstehen. Der geringe Durchmesser der an das T-Stück anschließenden Kapillare sorgt lediglich für die Stabilisierung der ausgebildeten Pfropfenstruktur und ist ausschlaggebend für die Form der Pfropfen. Je geringer der Durchmesser der Kapillare ist, desto geringer sind die Durchmesser der darin befindlichen Pfropfen und desto länger erstrecken sich diese entlang der Kapillare.

Einzig bei dem geringsten Durchmesser des T-Stücks von 0,5 mm zeigt der Verlauf der Messpunkte mit zunehmendem Durchmesser der Kapillare einen stark ansteigenden Trend. Da die in dem T-Stück gebildeten Pfropfen mit ca.  $0,122 \text{ mm}^3$  sehr klein sind, ist die starke Variation des Pfropfenvolumens in Abhängigkeit des Kapillardurchmessers vermutlich auf Koaleszenz mehrerer dieser kleinen Pfropfen

beim Übergang zwischen dem T-Stück mit sehr geringem Durchmesser auf eine Kapillare mit größerem Durchmesser zurückzuführen.

Die sich bei den verschiedenen Durchmessern der T-Stücke ergebenden Volumen der Benzolpfropfen sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Volumen der Benzolpfropfen bei verschiedenen Durchmessern der T-Stücke

∅ T-Stück	Volumen Benzolpfropfen
0,5 mm	0,122 mm <sup>3</sup>
0,75 mm	0,390 mm <sup>3</sup>
1,0 mm	0,994 mm <sup>3</sup>

Trägt man das Volumen der Benzolpfropfen in Abhängigkeit des Durchmessers der T-Stücke auf (s. Abb. 4-10), sieht man deutlich, dass der Kurvenverlauf einer Potenz-Funktion entspricht, die in Gleichung 4-10 dargestellt ist.

$$V_{\text{org}} = 0,97 \cdot d_{\text{T}}^{3,02} \quad (\text{Gl. 4-10})$$

Die annähernd kubische Funktion der Gleichung macht deutlich, dass das Volumen des Benzolpfropfens nahezu direkt in 3. Potenz vom Durchmesser des T-Stücks abhängt.

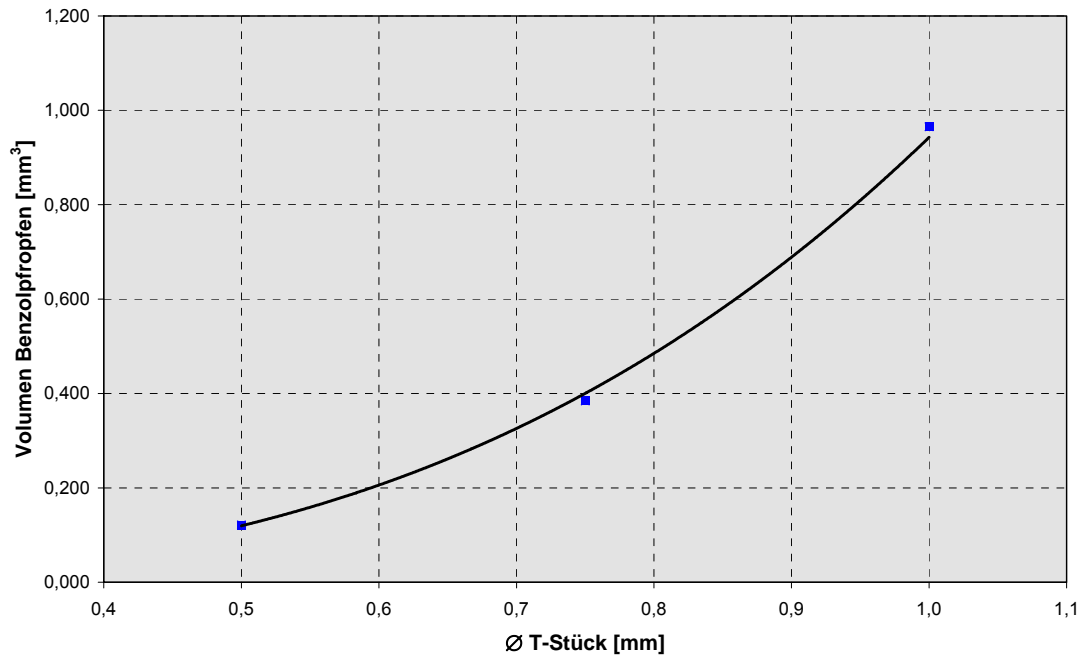


Abbildung 4-10: Volumen der Benzolpfropfen in Abhängigkeit des Durchmessers des T-Stücks

#### 4.4 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Bei der Bestimmung der Pfropfenrate wurde auch untersucht, ob das bestimmte Pfropfenvolumen auch bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten konstant ist. Abbildung 4-11 zeigt, dass für alle untersuchten Durchmesser der T-Stücke das Volumen der Pfropfen innerhalb des bei den Untersuchungen der Nitrierung von Benzol verwendeten Volumenstrom-Bereichs weitestgehend unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist.

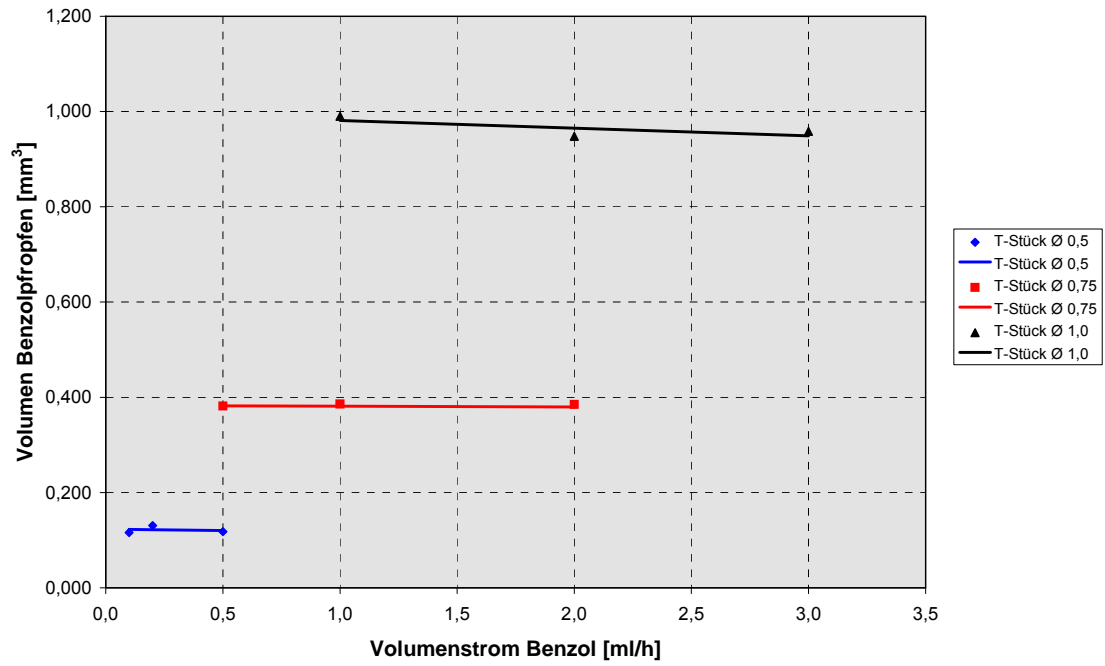


Abbildung 4-11: Volumen der Benzolpfropfen in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit ( $\varnothing$ T-Stück =  $\varnothing$  Kapillare)



## 5 Untersuchung der Nitrierung von Benzol

Durch den modularen Aufbau der Kapillarmikroreaktor-Versuchsanlage, der in Abschnitt 3.1.1 beschrieben wird, ist es möglich, die Versuchsanlage sehr einfach und schnell umzubauen. Die Versuchsanlage besitzt ebenso eine hohe Flexibilität, wodurch es möglich ist, im Kapillarmikroreaktor Reaktionen durch Variation der Versuchsparameter zu untersuchen, um die Einflüsse verschiedener Reaktionsparameter auf die Reaktion zu ermitteln.

Bei der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor wurden folgende Reaktionsparameter variiert, um deren Einflüsse auf die Reaktion zu untersuchen, da von diesen zu erwarten ist, dass sie die heterogen katalysierte zweiphasige flüssig-flüssig-Reaktion beeinflussen können:

- Länge der Kapillare
- Reaktionstemperatur
- Zusammensetzung der Nitriersäure
- Strömungsgeschwindigkeit
- Durchmesser der Kapillare

Während die Variationen der Reaktionstemperatur und der Nitriersäurezusammensetzung vermutlich einen hohen Einfluss auf die Reaktion haben werden, da sie sich direkt auf die Kinetik der Reaktion auswirken können, ist von den Variationen der Strömungsgeschwindigkeit und des Durchmessers der Kapillare zu erwarten, dass sie einen Einfluss auf die Strömungsverhältnisse haben werden. Die Strömungsverhältnisse könnten sich auf den Stoffübergang zwischen der organischen und der wässrigen Phase auswirken und dadurch die Reaktion beeinflussen.

### 5.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Wie in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, sind die Reaktionseinflüsse speziell auf die Nebenproduktbildung bei der Nitrierung von Benzol bisher noch unzureichend in der Literatur beschrieben. Ebenso ist auch der Reaktionsmechanismus zur Bildung der phenolischen Nebenprodukte bei der Reaktion noch nicht gänzlich geklärt.

Daher wurde der Kapillarmikroreaktor zunächst eingesetzt, um mit einer konstanten Reaktionstemperatur und unter den gleichmäßigen Strömungsbedingungen der zweiphasigen Pfropfenströmung für den Stoffübergang den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionskinetik der Nitrierung von Benzol und deren Nebenreaktionen zu untersuchen.

Das Produktgemisch wurde bei allen durchgeführten Untersuchungen der Nitrierung von Benzol gaschromatographisch analysiert, wie in Abschnitt 3.3.5 beschrieben, so dass aus dem Anteil an Nitrobenzol im Produktgemisch der Umsatz ermittelt werden kann. Der Umsatz bildet zusammen mit dem Spektrum der gebildeten Nebenprodukte ein charakteristisches Bild für den Reaktionsablauf. Somit lassen sich durch Vergleich des Umsatzes und des Nebenproduktspektrums bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen die Einflüsse der variierten Versuchsparameter auf die Reaktion bestimmen.

Tabelle 5-1 zeigt die Versuchsbedingungen für die Untersuchung der Nitrierung von Benzol bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Bei der ersten dargestellten Untersuchung wurde eine Kapillare mit 3 m Länge verwendet. Da sich die Reaktionstemperatur bei gleichbleibendem Versuchsaufbau recht einfach durch Einstellung des Thermostats ändern lässt, wurde jede in die Kapillarmikroreaktor-Versuchsanlage eingebaute Kapillare bei den Temperaturen 60°C, 80°C, 100°C und 120°C untersucht.

Tabelle 5-1: Versuchsbedingungen bei Variation der Reaktionstemperatur im Kapillarmikroreaktor mit einer Kapillare mit Länge 3 m

∅ T-Stück	0,75 mm
∅ Kapillare	0,75 mm
Länge Kapillare	3 m
Volumenstrom Benzol	2 ml/h
Volumenstrom Nitriersäure	16 ml/h
Zusammensetzung Nitriersäure	5/65/30
Reaktionstemperatur	<b>60°C, 80°C, 100°C, 120°C</b>

Abbildung 5-1 zeigt die Umsätze sowie die Nebenproduktspektren bei der Nitrierung von Benzol in einem Kapillarmikroreaktor mit einer Länge von 3 m bei den Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C. In dem Diagramm wurden die Anteile der Nebenprodukte um den Faktor 10 verringert, um eine gemeinsame Darstellung von Umsatz und Nebenproduktspektrum zu ermöglichen.

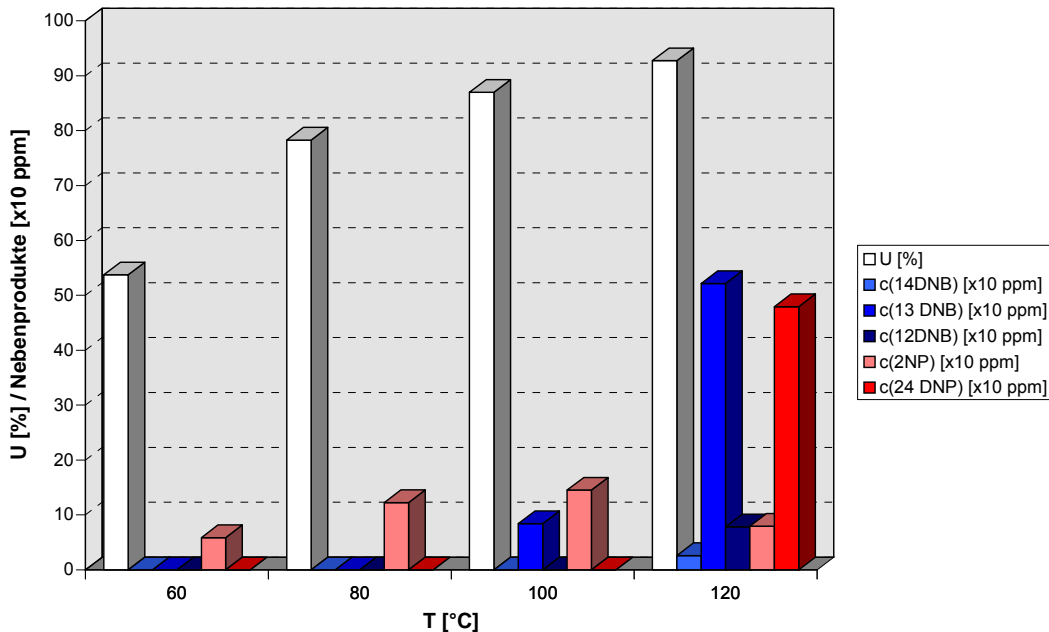


Abbildung 5-1: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C im Kapillarmikroreaktor mit 3 m Länge

In Abbildung 5-1 ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur der Umsatz von 53% bei 60°C auf über 92% bei 120°C zunimmt. Damit werden bei 120°C Umsätze erreicht, die nah an die Umsätze der industriellen Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol von 96% bis 99% herankommen (s. Abschnitt 2.3). Mit zunehmender Temperatur steigt aber nicht nur der Umsatz, sondern auch der Anteil der gebildeten Nebenprodukte nimmt im Vergleich zu den niedrigen Versuchstemperaturen stark zu.

Die bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukte verhalten sich allerdings sehr unterschiedlich. Während das phenolische Nebenprodukt 2-Nitrophenol bei allen untersuchten Reaktionstemperaturen auftritt, sind die dinitrierten Benzole (1,4-, 1,3- und 1,2-Dinitrobenzol) sowie das dinitrierte phenolische Nebenprodukt (2,4-Dinitrophenol) bei niedrigen Temperaturen nicht nachweisbar, treten aber bei Temperaturen von 100°C und 120°C in hohen Konzentrationen auf, welche die an 2-Nitrophenol teilweise deutlich überragen. So erreicht bei 120°C 2,4-Dinitrophenol eine Konzentration von bis zu 479 ppm und 1,3-Dinitrobenzol eine Konzentration von bis zu 521 ppm.

Abbildung 5-1 macht deutlich, dass sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur sowohl auf die Reaktionskinetik der Nitrierung von Benzol als auch auf die Kinetik der gesamten Nebenreaktionen auswirkt.

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und das Nebenproduktspektrum detaillierter zu untersuchen, wurde die Nitrierung von Benzol bei unterschiedlichen Temperaturen in verschieden langen Kapillaren von 1 m bis 4 m Länge durchgeführt. Die verwendeten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5-2 aufgeführt.

Tabelle 5-2: Versuchsbedingungen bei Variation der Reaktionstemperatur im Kapillarmikroreaktor

∅ T-Stück	0,75 mm
∅ Kapillare	0,75 mm
Länge Kapillare	<b>1 m, 2 m, 3 m, 4 m</b>
Volumenstrom Benzol	2 ml/h
Volumenstrom Nitriersäure	16 ml/h
Zusammensetzung Nitriersäure	5/65/30
Reaktionstemperatur	<b>60°C, 80°C, 100°C, 120°C</b>

Da sich die Kapillarlänge nur durch Umbau der Versuchsanlage und damit nicht so einfach wie die Reaktionstemperatur ändern lässt, wurde jede verwendete Kapillare zunächst im Temperaturbereich von 60°C bis 120°C untersucht. Danach wurde die Versuchsanlage umgebaut, um eine Kapillare mit neuer Länge einzusetzen und Untersuchungen an dieser durchzuführen.

Aus den einzelnen Versuchsreihen wurden die Ergebnisse bei gleicher Temperatur zusammengetragen und über die Kapillarlänge aufgetragen (s. Abb. 5-2a - d). Diese Diagramme zeigen die Profile des Umsatzes und der Nebenproduktspektren entlang der Kapillare, wodurch die Reaktionsfortschritte sowohl der Haupt- als auch der Nebenreaktionen dargestellt werden können. Zur besseren Vergleichbarkeit der Diagramme bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen untereinander wurde die Umsatzskala jeweils bis 100% aufgetragen. Auch bei diesen Diagrammen wurden die Anteile der Nebenprodukte aufgrund der besseren Darstellung um den Faktor 10 verringert.

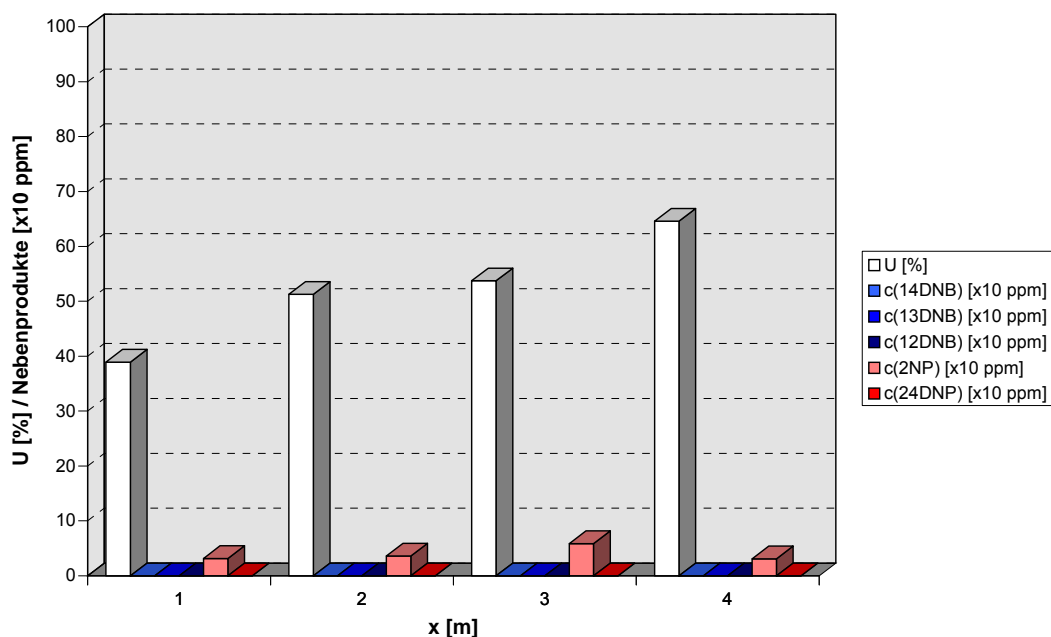


Abbildung 5-2a: Profil des Umsatzes und Nebenproduktspektrums im Kapillarmikroreaktor bei einer Reaktionstemperatur von 60°C

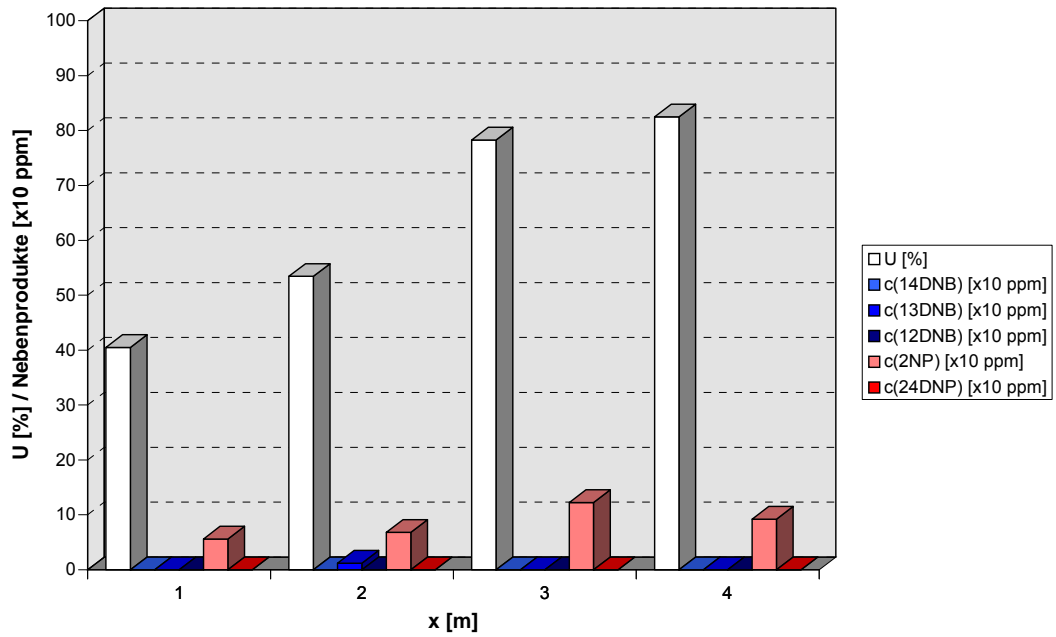


Abbildung 5-2b: Profil des Umsatzes und Nebenproduktspektrums im Kapillarmikroreaktor bei einer Reaktionstemperatur von 80°C

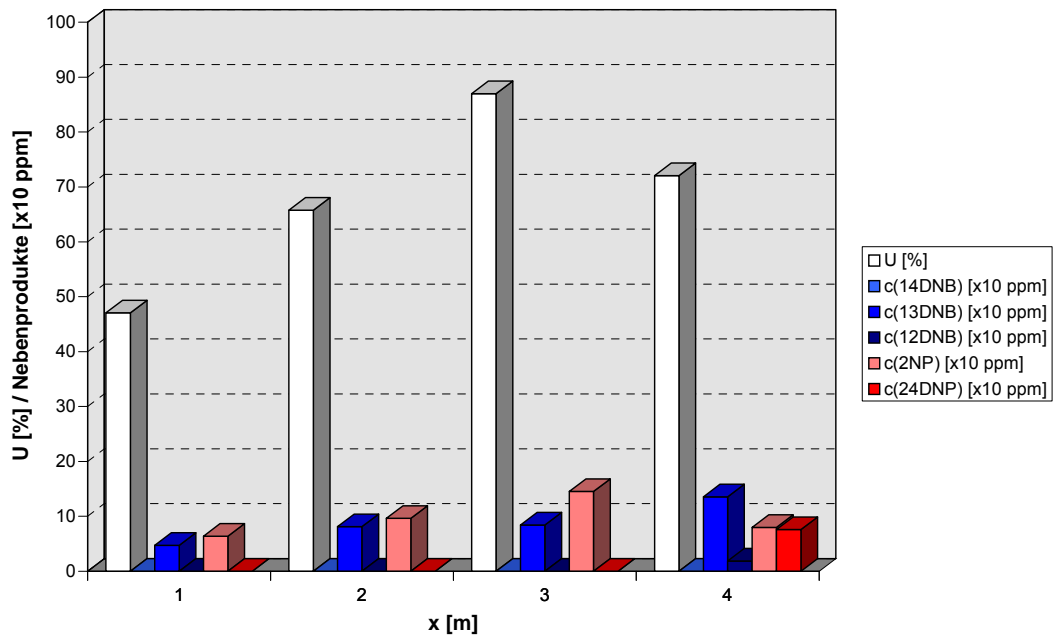


Abbildung 5-2c: Profil des Umsatzes und Nebenproduktspektrums im Kapillarmikroreaktor bei einer Reaktionstemperatur von 100°C

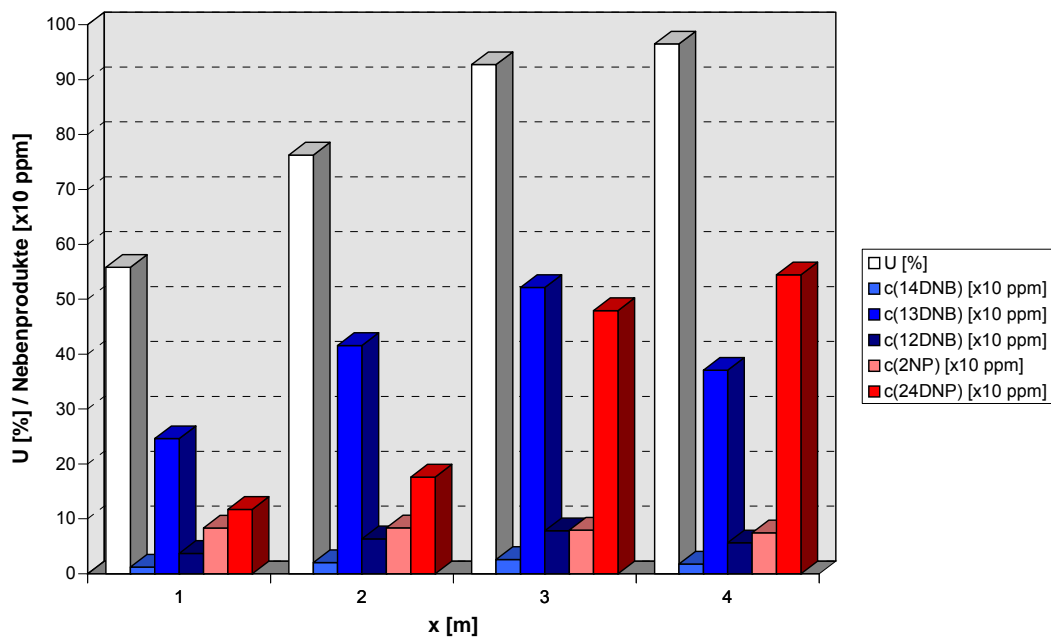


Abbildung 5-2d: Profil des Umsatzes und Nebenproduktspektrums im Kapillarmikroreaktor bei einer Reaktionstemperatur von 120°C

Vergleicht man die Umsatz- und Nebenproduktprofile der einzelnen Reaktionstemperaturen miteinander, so erkennt man, dass selbst bei geringen Temperaturen von 60°C oder 80°C (s. Abb. 5-2a und b) zwar geringe, aber dennoch nennenswerte Umsätze von über 60% bzw. über 80% erreicht werden. Der Umsatz bei 120°C und 4 m Kapillarlänge erreicht mit 96,5% die Umsätze industrieller Verfahren.

Betrachtet man die aufgetretenen Nebenprodukte, so tritt bei geringen Reaktionstemperaturen von 60°C bis 80°C 2-Nitrophenol als nahezu einziges nachweisbares Nebenprodukt auf. Im Versuch bei 80°C und einer Kapillare von 2 m Länge konnten auch sehr geringe Mengen an 1,3-Dinitrobenzol nachgewiesen werden. In Abbildung 5-2a ist das Profil des Umsatzes und des Nebenproduktspektrums im Kapillarmikroreaktor bei einer Reaktionstemperatur von 60°C dargestellt. Daran ist deutlich zu erkennen, dass das stark toxische und ökotoxische 2-Nitrophenol bereits bei der geringsten untersuchten Temperatur schon nach einer geringen Reaktorlänge von 1 m und somit bei geringer Verweilzeit als Nebenprodukt der Nitrierung von Benzol gebildet wird. Die maximal nachgewiesene Konzentration an 2-Nitrophenol bei der Reaktionstemperatur von 60°C betrug 59 ppm.

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich, dass die Bildung des 2-Nitrophenol bei der säurekatalysierten flüssig-flüssig-Nitrierung von Benzol nicht durch bloße Temperatursenkung vermieden werden kann. Dieses Ergebnis ist besonders für industrielle Nitrobenzol-Verfahren wichtig, da bei diesen ein besonders hoher Aufwand betrieben werden muss, um die bei der Reaktion entstandenen phenolischen Nebenprodukte aus dem Abwasser abzutrennen (s. Abschnitt 2.3).

Dagegen treten bei hohen Reaktionstemperaturen von 100°C und 120°C (s. Abb. 5-2c und d) auch bei kurzen Kapillarlängen Nebenprodukte in sehr hohen Konzentrationen auf. So sind bei 120°C bereits nach 1 m sowohl alle dinitrierten Benzole (1,4-, 1,3- und 1,2-Dinitrobenzol) mit Konzentrationen von bis zu 246 ppm als auch beide untersuchten phenolischen Nebenprodukte (2-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol) mit Konzentration von bis zu 117 ppm im Produktgemisch enthalten.

Trägt man die Spektren der Nebenprodukte von Versuchen mit unterschiedlichen Parametern auf, die ähnlich hohe Umsätze erreicht haben, können die Versuche hinsichtlich ihrer Selektivität miteinander verglichen werden. In Abbildung 5-3a sind Umsatz und Nebenproduktspektrum der Versuche bei 60°C und 4 m Länge bzw. 120°C und 1 m Länge dargestellt.



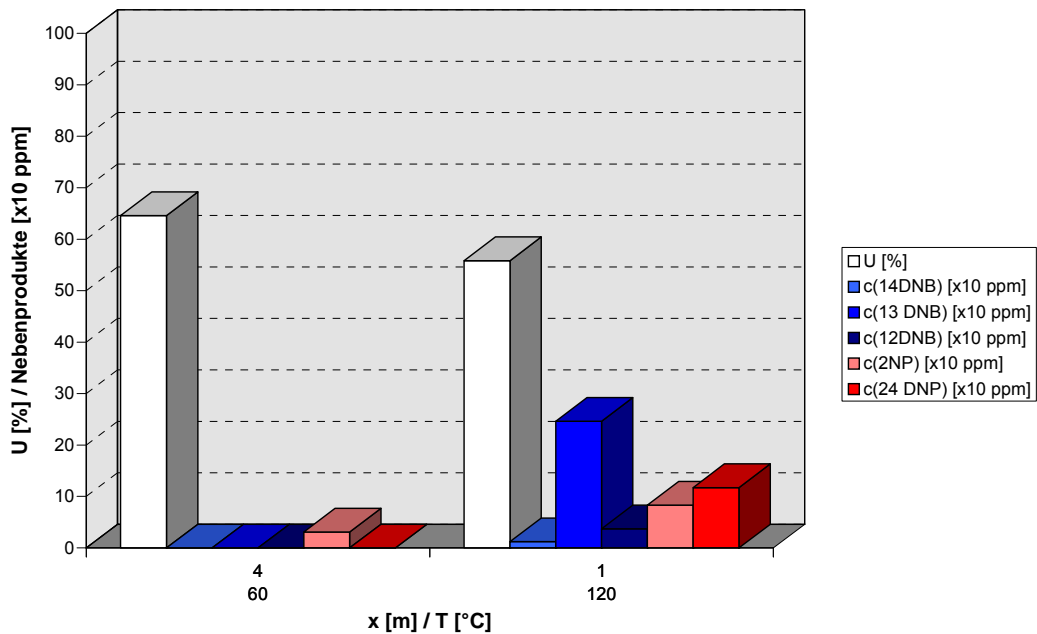


Abbildung 5-3a: Vergleich des Umsatzes und des Nebenproduktspektrums im Kapillarmikroreaktor bei einer Reaktionstemperatur von 60°C und einer Kapillarlänge von 4 m bzw. einer Reaktionstemperatur von 120°C und einer Kapillarlänge von 1 m

Aufgrund der viermal höheren Verweilzeit wird bei 60°C ein Umsatz von über 60% erreicht, der den Umsatz bei 120°C von 55% sogar leicht übersteigt, so dass sich die beiden Versuchsergebnisse gut miteinander vergleichen lassen. Betrachtet man die Anteile der bei den beiden Versuchen gebildeten Nebenprodukte, so wird eine deutlich geringere Selektivität der Reaktion bei der hohen Reaktionstemperatur von 120°C sichtbar.

Während die Anteile an 2-Nitrophenol in beiden Versuchen ähnlich hohe Werte annehmen (31 ppm und 83 ppm), weisen die anderen Nebenprodukte, die bei 60°C nicht nachweisbar sind, bei 120°C teilweise sehr hohe Anteile von bis zu 246 ppm für 1,3-Dinitrobenzol und von bis zu 117 ppm für 2,4-Dinitrophenol auf. Der Selektivitätsvorteil der Nitrierung von Benzol bei geringer Temperatur wird allerdings durch eine deutlich höhere Verweilzeit erkauft, die sich von 1,47 min bei 120°C auf 5,89 min bei 60°C erhöht.

Die Temperaturabhängigkeit der Selektivität ist auch bei höheren Temperaturen und somit auch bei höheren Umsätzen zu beobachten. Vergleicht man Umsatz und Nebenproduktspektrum der Versuche bei 80°C und 4 m Länge bzw. 120°C und 2 m Länge (s. Abb. 5-3b) sind die Umsätze bei 80°C mit über 82% und bei 120°C mit 76% ebenfalls gut miteinander vergleichbar.

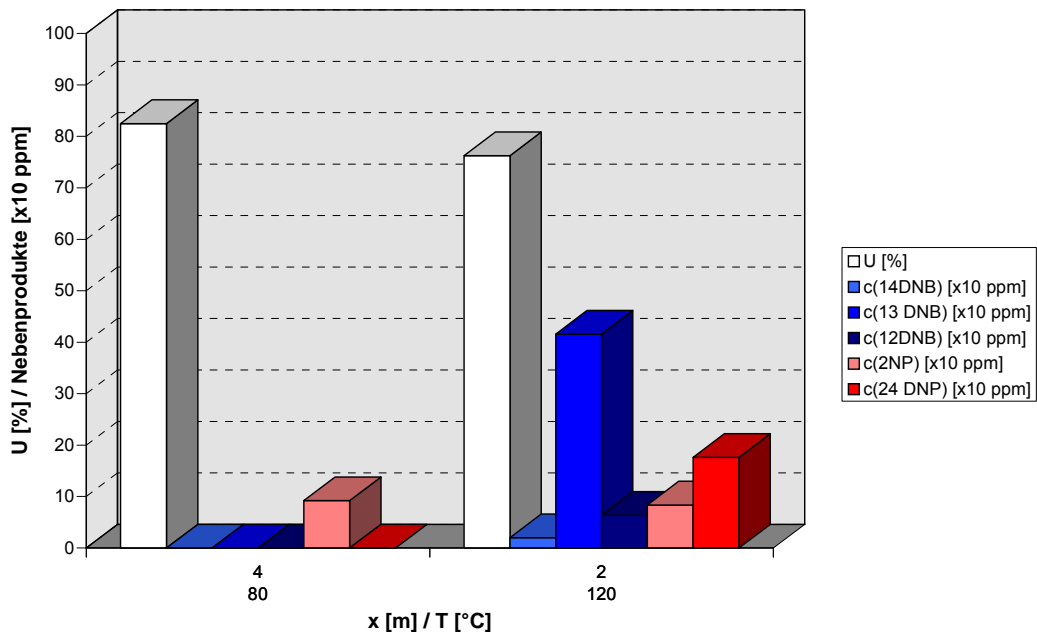


Abbildung 5-3b: Vergleich des Umsatzes und des Nebenproduktspektrums bei einer Reaktionstemperatur von 80°C und einer Kapillarlänge von 4 m bzw. einer Reaktionstemperatur von 120°C und einer Kapillarlänge von 2 m

Anhand der Anteile der gebildeten Nebenprodukte sieht man erneut, dass die Reaktionstemperatur einen deutlichen Einfluss auf die Selektivität der Nitrierung von Benzol besitzt. Mit Zunahme der Reaktionstemperatur sinkt auch hier die Selektivität deutlich und der Anteil der Nebenprodukte steigt stark an. Während der Anteil an 2-Nitrophenol wiederum nahezu konstant bleibt, steigt der Anteil der anderen Nebenprodukte wieder sehr stark an. Der unterschiedliche Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung der Nebenprodukte lässt auf unterschiedliche Reaktionswege für die Bildung der Nebenprodukte schließen.

In Abbildung 5-4 ist das Reaktionsschema der Nitrierung von Benzol mit den möglichen Nebenreaktionen (s. Abschnitt 2.2.2) dargestellt. Betrachtet man die Abbildungen 5-3a und b, so stellt man fest, dass die Bildung von 2-Nitrophenol gegenüber der Hauptreaktion thermisch nicht nennenswert bevorzugt ist. Dagegen werden die Produkte, die eine besonders starke Temperaturabhängigkeiten aufweisen (Dinitrobenzole und Dinitrophenole) in dem Reaktionsschema aus Folgereaktionen gebildet. Die Bildung der Dinitrobenzole (Reaktion 2) ist eine Folgereaktion der Nitrobenzolbildung (Reaktion 1), während 2,4-Dinitrophenol in einer Folgereaktion (Reaktion 5) aus 2-Nitrophenol gebildet wird.

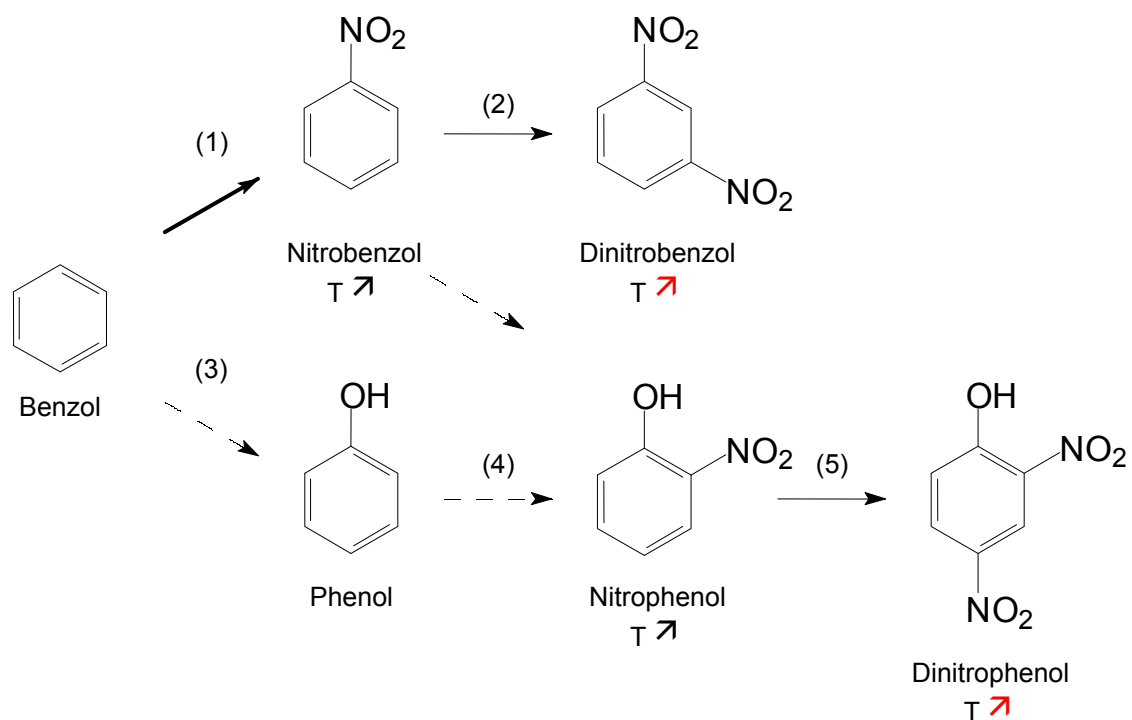


Abbildung 5-4: Reaktionsschema der Nitrierung von Benzol und Nebenreaktionen mit Temperaturabhängigkeit der Nebenproduktbildung

Aufgrund der beobachteten hohen Temperaturabhängigkeit der Bildung der Dinitrobenzole gegenüber der Hauptreaktion ist ersichtlich, dass die Aktivierungsenergie der Dinitrobenzolbildung (Reaktion 2) höher sein muss als die der vorhergehenden einfachen Nitrierung von Benzol (Reaktion 1).

$$E_{a,2} > E_{a,1}$$

Da auch die Bildung des 2,4-Dinitrophenol gegenüber der Nitrierung von Benzol sehr stark temperaturabhängig ist, kann daraus abgeleitet werden, dass die Aktivierungsenergie der Dinitrophenolbildung (Reaktion 5) größer sein muss als die der Nitrierung von Benzol (Reaktion 1).

$$E_{a,5} > E_{a,1}$$

Da sich die Bildung des 2-Nitrophenols gegenüber der Nitrierung von Benzol thermisch nahezu neutral verhält, kann anhand der Temperaturabhängigkeit der Reaktion keinerlei Aussage darüber getroffen werden, ob 2-Nitrophenol als Parallelprodukt des Nitrobenzols oder als Folgeprodukt aus diesem gebildet wird.

## 5.2 Einfluss der Zusammensetzung der Nitriersäure

Da sowohl die Salpetersäure als Edukt aber auch die Schwefelsäure als katalytisch aktive Komponente direkt in den Reaktionsmechanismus der Nitrierung von Benzol eingreift (s. Abschnitt 2.1) ist zu erwarten, dass auch die Zusammensetzung der Nitriersäure einen Einfluss auf den Umsatz und auf die gebildeten Nebenprodukte haben wird, wie zuvor die Reaktionstemperatur. Da die Funktion der Salpetersäure und der Schwefelsäure innerhalb des Reaktionsmechanismus der Nitrierung unterschiedlich sind, sollten diese die Reaktion auch auf unterschiedliche Art beeinflussen können, weshalb die Einflüsse der Salpetersäure und der Schwefelsäure auf die Reaktion getrennt voneinander untersucht werden.

Da es sich bei Nitriersäure um ein ternäres System aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser handelt, lässt sich deren Zusammensetzung durch die Massenanteile beschreiben und grafisch am Besten in Form eines Dreieckdiagramms darstellen, wie Abbildung 5-5 zeigt. Die Zusammensetzung der Nitriersäure wird durch einen Punkt in dem Dreiecksdiagramm beschrieben.

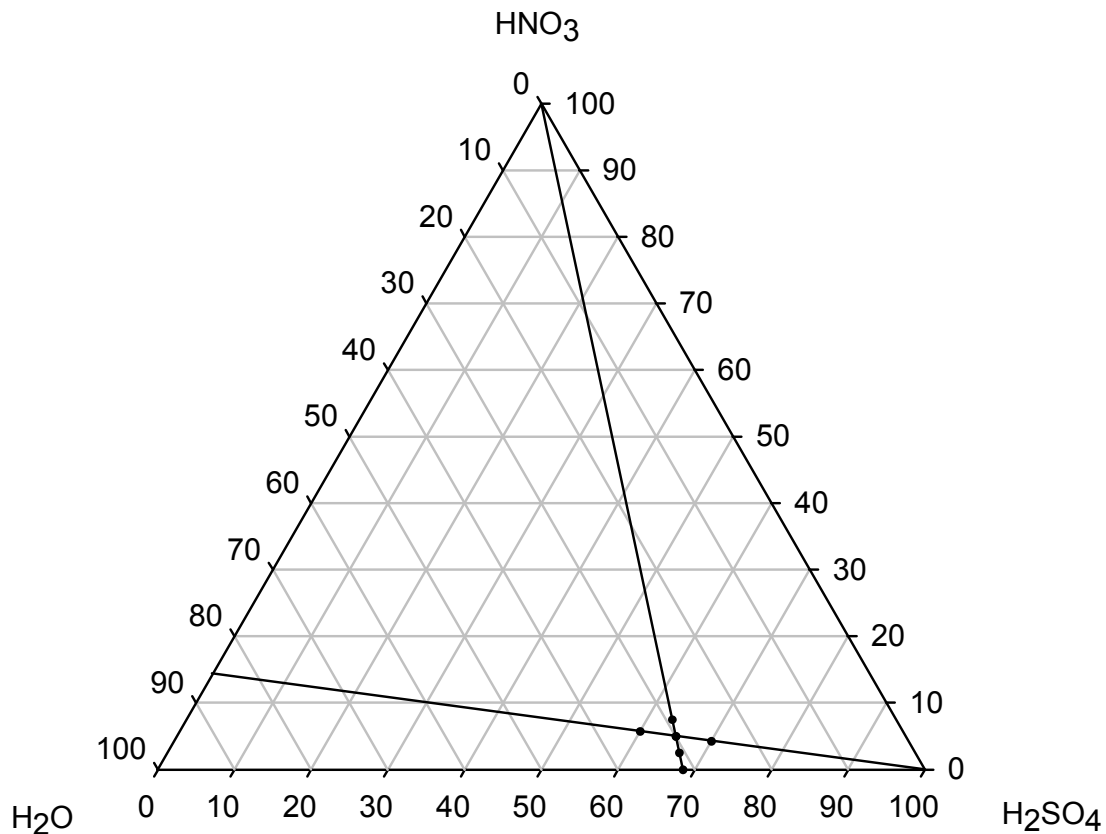


Abbildung 5-5: Dreiecksdiagramm der Nitriersäure (Salpetersäure / Schwefelsäure / Wasser)

Als Referenz für die Zusammensetzung der Nitriersäure, dient die bei den übrigen Versuchen verwendete Zusammensetzung aus 5 Gew.-% Salpetersäure, 65 Gew.-% Schwefelsäure und 30 Gew.-% Wasser. Diese Zusammensetzung der Nitriersäure wird mit der Bezeichnung 5/65/30 beschrieben und befindet sich im Dreiecksdiagramm am Schnittpunkt der beiden Geraden.

Um die Einflüsse der Salpetersäure und der Schwefelsäure auf die Reaktion getrennt voneinander untersuchen zu können, muss man eine Zusammensetzung der Nitriersäure finden, bei der nur der Anteil der zu variierenden Komponente geändert wird, das Verhältnis der anderen beiden Komponenten zueinander aber konstant bleibt. Diese Zusammensetzungen sind in dem Dreiecksdiagramm zu finden, indem man sich entlang einer axialen Geraden bewegt, welche die Ecke des Dreiecksdiagramms durchläuft, dessen Komponente variiert werden soll (Cox-Achsen). Sowohl die Achsen als auch die variierten Zusammensetzungen der Nitriersäure sind in dem Dreiecksdiagramm eingezeichnet (s. Abb. 5-5).

Da der Massenanteil an Schwefelsäure in der Referenz-Zusammensetzung mit 65 Gew.-% deutlich höher ist als der an Salpetersäure mit 5 Gew.-%, wird der Anteil an Schwefelsäure in 5%-Schritten geändert während der Anteil an Salpetersäure in 2,5%-Schritten variiert wird. Aufgrund der Änderung der Nitriersäurezusammensetzung entlang der Cox-Achsen ist auch eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse mit anderen Versuchen gegeben.

Die bei der Variation der Zusammensetzung der Nitriersäure verwendeten Versuchsbedingungen sind in den Tabellen 5-3, 5-4 und 5-5 aufgeführt.

Tabelle 5-3: Versuchsbedingungen bei der Variation Zusammensetzung der Nitriersäure

∅ T-Stück	0,75 mm
∅ Kapillare	0,75 mm
Länge Kapillare	1 m
Volumenstrom Benzol	2 ml/h
Volumenstrom Nitriersäure	16 ml/h
Zusammensetzung Nitriersäure	<b>s. Tabellen 5-4 und 5-5</b>
Reaktionstemperatur	<b>60°C, 80°C, 100°C, 120°C</b>

Da des Volumenverhältnis zwischen organischer Phase und wässriger Phase auf Grund der Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse unverändert bei 1:8 liegen soll, ändert sich zwangsläufig auch der verwendete Benzolüberschuss, der in den Tabellen 5-4 und 5-5 mit angegeben ist.

### 5.2.1 Einfluss des Anteils an Salpetersäure

Ausgehend von der Referenz-Zusammensetzung der Nitriersäure wurde der Massenanteil an Salpetersäure in 2,5%-Schritten bei konstantem Schwefelsäure-zu-Wasser-Verhältnis variiert. Die Zusammensetzungen der Nitriersäure sind in Tabelle 5-4 aufgeführt.

Tabelle 5-4: Zusammensetzung der Nitriersäure bei Variation der Salpetersäure

Zusammensetzung	0% HNO <sub>3</sub>	2,5 % HNO <sub>3</sub>	5% HNO <sub>3</sub> Referenz	7,5% HNO <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	0,0	2,5	5,00	7,50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68,42	66,71	65,00	63,29
H <sub>2</sub> O	31,58	30,79	30,00	29,21
Zusammensetzung	0/68,4/31,6	2,5/66,7/ 30,8	5/65/30	7,5/63,3/ 29,2
Benzolüberschuss	-	2,266	1,108	0,750

Für die Nitriersäure-Zusammensetzung mit dem höchsten Anteil an Salpetersäure 7,5/63,3/29,2 folgt aufgrund des hohen Anteils an Salpetersäure bei gleichzeitig angestrebtem Volumenverhältnis von organischer zu wässriger Phase von 1:8 ein Benzolunterschuss anstatt des ansonsten angestrebten Benzolüberschusses.

Die Zusammensetzung der Nitriersäure ohne Salpetersäure 0/68,4/31,6 ist eine extreme Fortführung der Änderung der Nitriersäurezusammensetzung, die einer leicht verdünnten konzentrierten Schwefelsäure entspricht.

Da in der Literatur bei der Bildung von 2-Nitrophenols noch nicht geklärt ist, ob diese auch durch direkte Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzol geschehen kann, wurde die Reaktion von salpetersäurefreien Nitriersäure mit der Zusammensetzung 0/68,4/31,6 und Benzol bei einer Reaktionstemperatur von 120°C im Kapillarmikroreaktor durchgeführt und das Produktgemisch gaschromatographisch untersucht. Am Fehlen des Phenol-Peaks in dem Chromatogramm, das in Anhang G aufgeführt ist, ist erkennbar, dass bei der Reaktion kein Phenol gebildet wurde. Somit ist festzustellen, dass für die eventuell intermediäre Bildung von Phenol die Anwesenheit von Salpetersäure notwendige Voraussetzung ist, für die Bildung des nitrierten 2-Nitrophenol ist sie dieses ohnehin.

Die Umsätze und die Nebenproduktspektren der anderen Versuche, bei denen die Zusammensetzung der Nitriersäure durch Variation der Salpetersäure geändert wurden, sind in den Abbildungen 5-6a - c dargestellt.

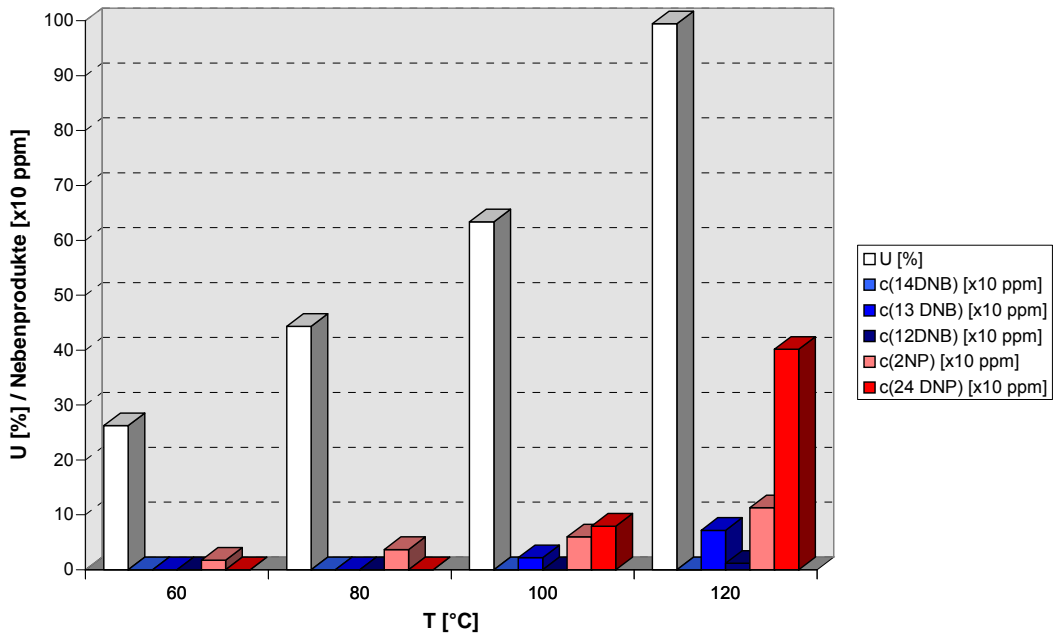


Abbildung 5-6a: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C mit Nitriersäure 2,5/66,7/30,8

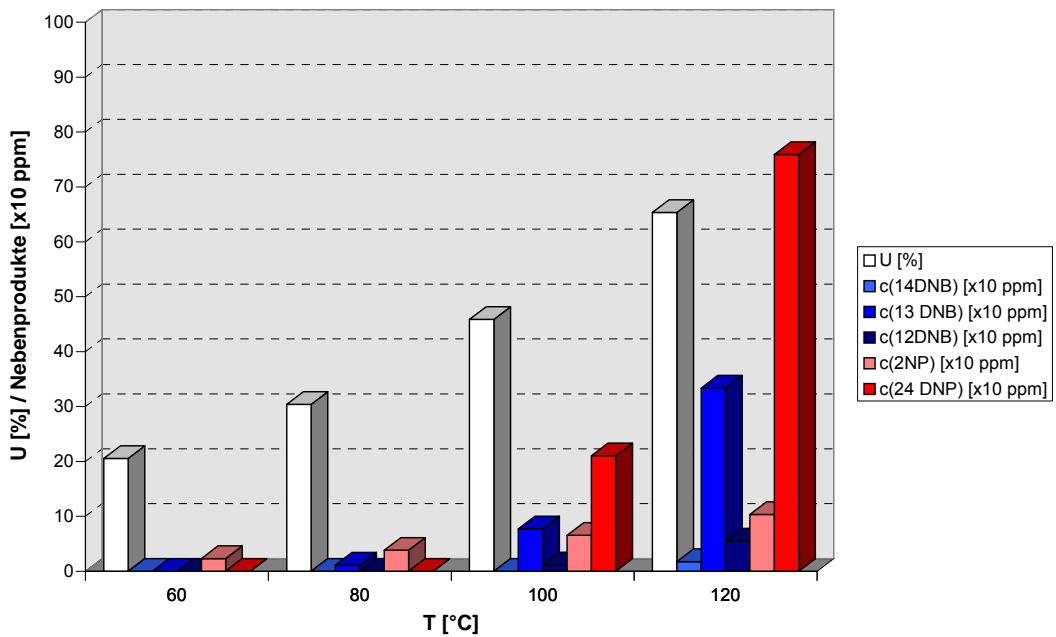


Abbildung 5-6b: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C mit Nitriersäure 5/65/30 (Referenz)



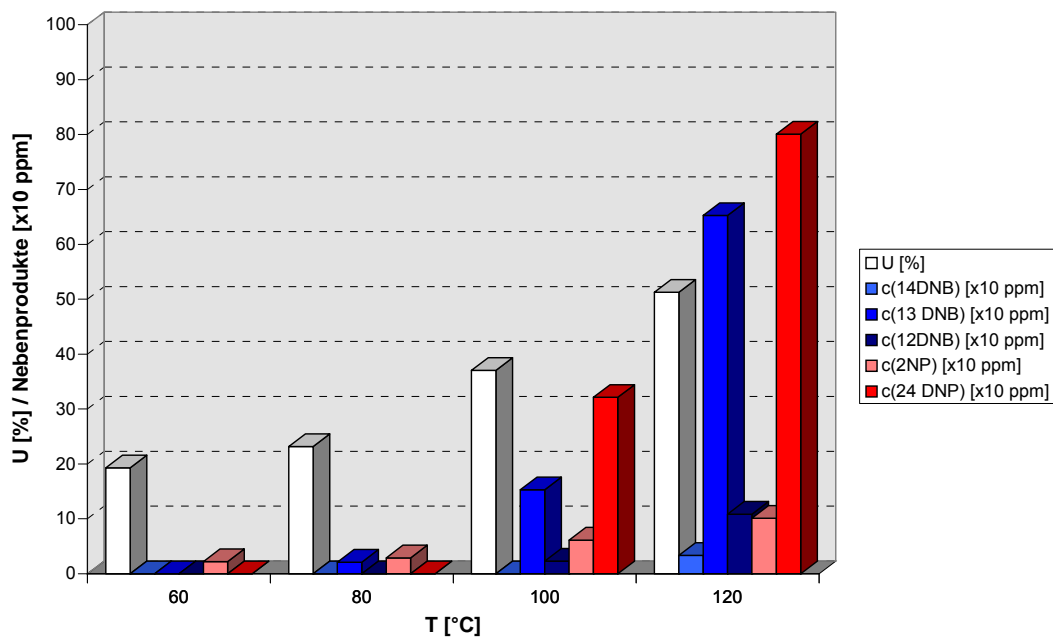


Abbildung 5-6c: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C mit Nitriersäure 7,5/63,3/29,2

In den Abbildungen 5-6a - c steigt der Anteil an Salpetersäure in der eingesetzten Nitriersäure von 2,5 % auf 7,5% an. Vergleicht man die Umsätze der einzelnen Versuche, so scheinen diese mit zunehmendem Salpetersäureanteil zurückzugehen. Dieses liegt aber nicht an abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern an einem abnehmenden Benzolüberschuss, der von 2,266 auf 0,750 sinkt. Dadurch kann während der Reaktion mit zunehmendem Salpetersäureanteil immer weniger Salpetersäure umgesetzt werden, so dass der Umsatz scheinbar sinkt. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Versuchen wurde die Berechnung des Umsatzes aber auf die eingesetzte Menge an Salpetersäure beibehalten.

Die Konzentrationen der bei einer Reaktionstemperatur von 100°C gebildeten Nebenprodukte sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Nitriersäure mit zunehmendem Massenanteil an Salpetersäure in Abbildung 5-7 dargestellt.

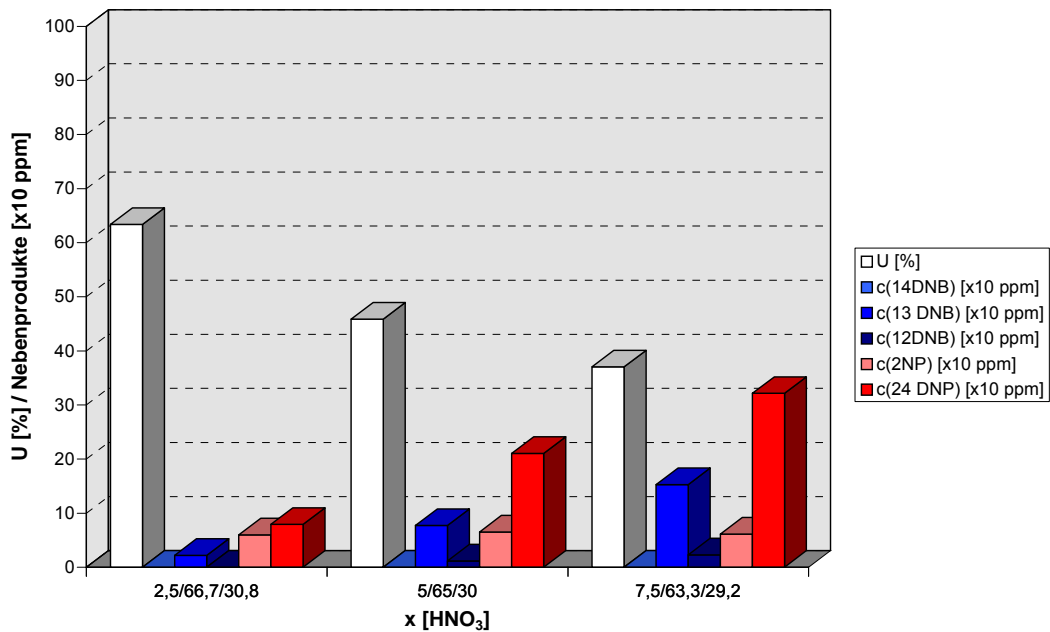


Abbildung 5-7: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Variation des Anteils an Salpetersäure bei einer Reaktionstemperatur von 100°C

Betrachtet man das Nebenproduktspektrum bei einer Reaktionstemperatur von 100°C in der Abbildung 5-7 fällt auf, dass der Salpetersäureanteil der Nitriersäure einen sehr großen Einfluss auf die Selektivität der Nitrierung von Benzol besitzt. Je höher der Anteil an Salpetersäure in der eingesetzten Nitriersäure ist, desto höher ist die Konzentration der gebildeten Nebenprodukte und desto geringer ist die Selektivität der Reaktion.

Insbesondere die Bildung der dinitrierten Nebenprodukte (Dinitrobenzole und 2,4-Dinitrophenol) wird durch die Erhöhung des Salpetersäureanteils in der Nitriersäure stark bevorzugt. So steigt beispielsweise der Anteil an 1,3-Dinitrobenzol von 22 ppm bei 2,5% Salpetersäure auf über 153 ppm bei 7,5% Salpetersäure, was einer Versiebenfachung der 1,3-Dinitrobenzol-Konzentration bedeutet. Der Anstieg der Konzentration an 2,4-Dinitrophenol ist nicht ganz so deutlich, diese steigt von 79 ppm bei einem Anteil an Salpetersäure von 2,5% auf den vierfachen Wert von über 321 ppm bei 7,5% Salpetersäure an. Dagegen bleibt der Anteil an 2-Nitrophenol in Abhängigkeit des Salpetersäureanteils mit Konzentrationen von 60% - 65% nahezu konstant.

Eine zu hohe Konzentration an dinitrierten Nebenprodukten lässt sich durch Senken der Salpetersäurekonzentration vermeiden, was allerdings zu Lasten der Reaktionsgeschwindigkeit geht.

### 5.2.2 Einfluss des Anteils an Schwefelsäure

Aufgrund des hohen Anteils an Schwefelsäure in der Nitriersäure in der Referenz-Zusammensetzung von 65 Gew.-% wurde der Massenanteil an Schwefelsäure ausgehend von der Referenz in 5,0%-Schritten geändert. Das Salpetersäure-zu-Wasser-Verhältnis in der Nitriersäure wurde dabei konstant gehalten. Die Zusammensetzungen der Nitriersäure sind in Tabelle 5-5 aufgeführt.

Tabelle 5-5: Zusammensetzung der Nitriersäure bei Variation der Schwefelsäure

Zusammensetzung	60% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Referenz	70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HNO <sub>3</sub>	5,71	5,00	4,29
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60,00	65,00	70,00
H <sub>2</sub> O	34,29	30,00	25,71
Zusammensetzung	5,7/60/34,3	5/65/30	4,3/70/25,7
Benzolüberschuss	1,018	1,108	1,272

Abbildungen 5-8a - c zeigen die Umsätze und die Spektren der gebildeten Nebenprodukte bei Variation des Massenanteils an Schwefelsäure in der Nitriersäure.

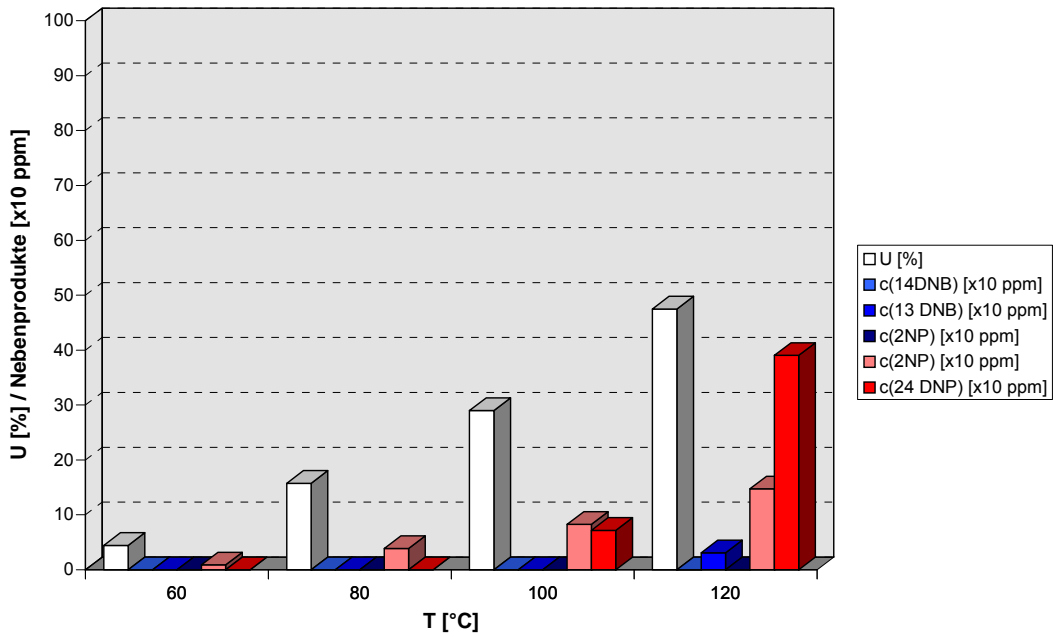


Abbildung 5-8a: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C mit Nitriersäure 5,7/60/34,3

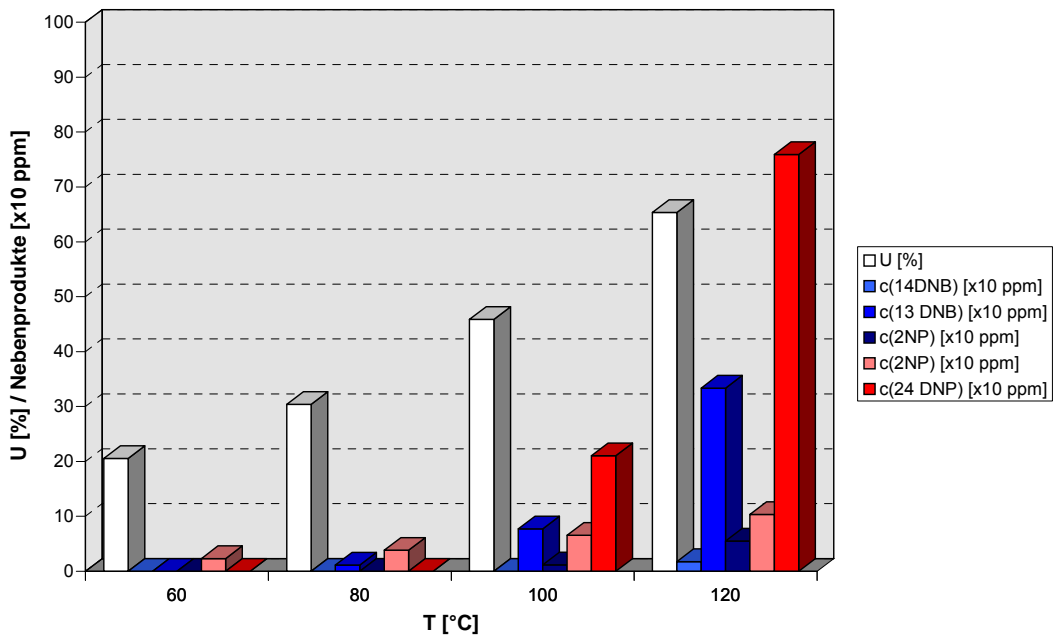


Abbildung 5-8b: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C mit Nitriersäure 5/65/30 (Referenz)

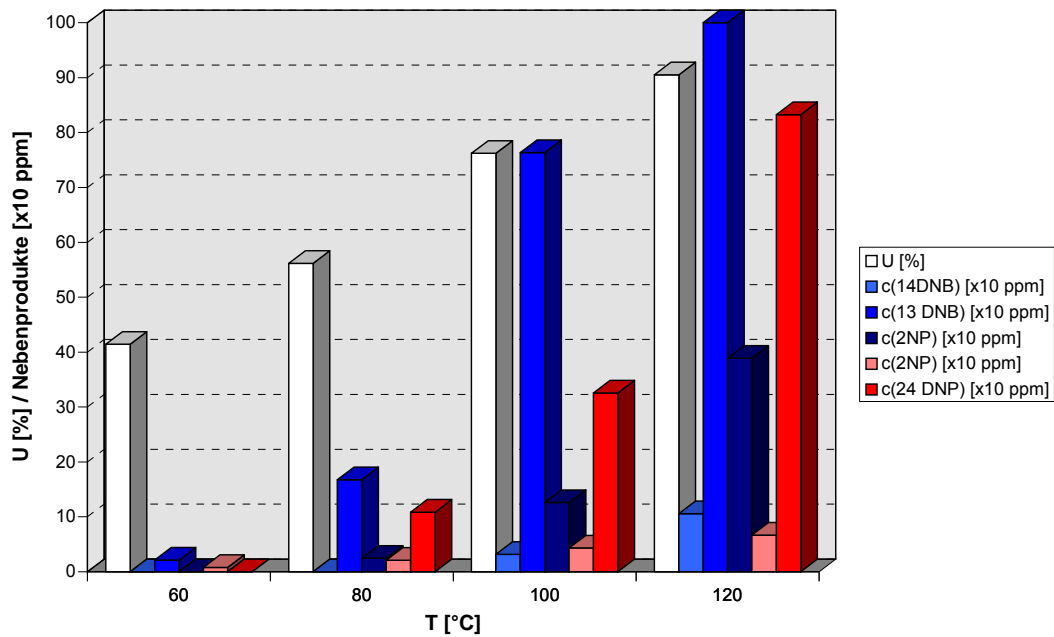


Abbildung 5-8c: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C mit Nitriersäure 4,3/70/25,7

In Abbildungen 5-8a - c ist ersichtlich, dass die Schwefelsäure bei der Nitrierung von Benzol als starker Katalysator wirkt. So steigt beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von 120°C der Umsatz mit zunehmendem Anteil an Schwefelsäure in der Nitriersäure deutlich an. Beträgt der Umsatz bei einem Schwefelsäureanteil von 60% noch von 47% so steigt dieser bei 65% Schwefelsäure auf 65% und bei 70% Schwefelsäure auf über 90% an.

Die Nebenproduktspektren in Abhängigkeit vom Massenanteil an Schwefelsäure sind für die Reaktionstemperatur von 120°C in Abbildung 5-9 dargestellt.

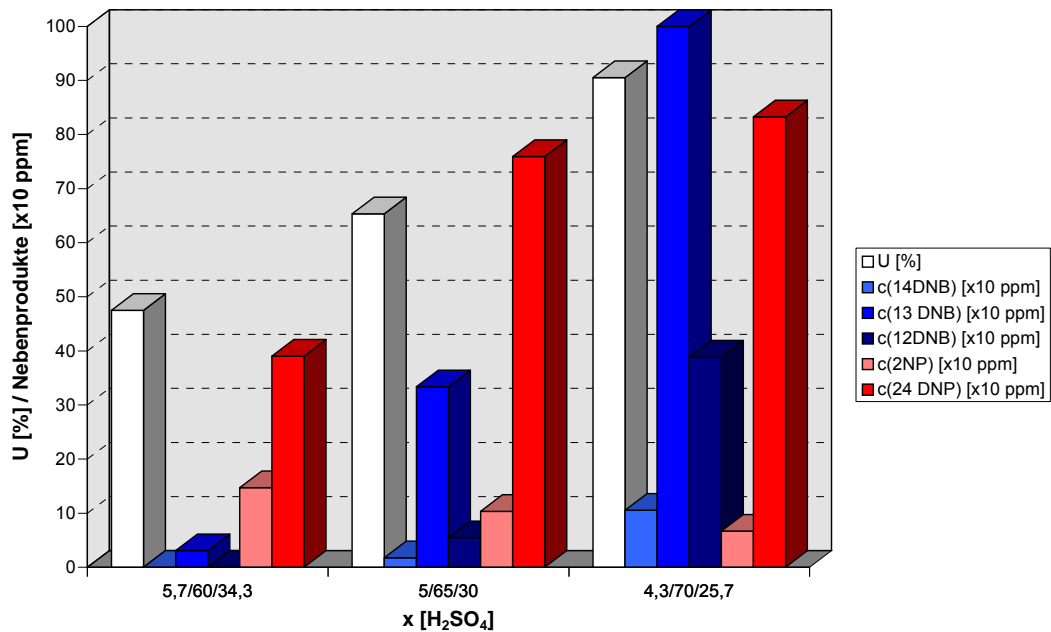


Abbildung 5-9: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Variation des Anteils an Schwefelsäure bei einer Reaktionstemperatur von 120°C

Wie in Abbildung 5-9 sichtbar ist, steigt mit zunehmendem Anteil an Schwefelsäure nicht nur der Umsatz, sondern auch der Anteil an dinitrierten und phenolischen Nebenprodukten. So steigt der Anteil an 2,4-Dinitrophenol im gleichen Maße wie der Umsatz von 390 ppm bei 60% Schwefelsäure auf über 832 ppm bei 70% Schwefelsäure. Dagegen steigt der Anteil an 1,3-Dinitrobenzol mit steigendem Schwefelsäureanteil sehr viel stärker als der Umsatz, womit die Selektivität der Reaktion absinkt. Beträgt die 1,3-Dinitrobenzol-Konzentration bei 60% Schwefelsäure noch 30 ppm so steigt sie bei 70% Schwefelsäure auf über 2129 ppm.

Um eine zu große Konzentration an Dinitrobenzolen zu vermeiden, sollte der Massenanteil an Schwefelsäure an der Nitriersäure nicht zu hoch sein.

### 5.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Da es sich bei der Nitrierung von Benzol um eine zweiphasige flüssig-flüssig-Reaktion handelt, bei welcher der Stoffübergang zwischen den beiden flüssigen Phasen Voraussetzung für ein Ablaufen der Reaktion ist, ist davon auszugehen, dass die Reaktion nicht nur von Versuchsparametern abhängt, die wie die Temperatur oder die Zusammensetzung der Nitriersäure die Reaktionskinetik beeinflussen. Insbesondere im Kapillarmikroreaktor, in dem sich bei dem zweiphasigen Reaktionssystem Benzol / Nitriersäure eine sehr stabile und gleichmäßige zweiphasige Pfropfenströmung ausbildet, die in Kapitel 4 detailliert beschrieben ist, ist zu erwarten, dass auch Parameter, die sich auf die Strömung im Kapillarmikroreaktor auswirken können, auch Auswirkungen auf die Reaktion haben können.

Da von der Strömungsgeschwindigkeit zu erwarten ist, dass diese sich auf die Strömung auswirken kann, wurde deren Einfluss auf den Umsatz und die Selektivität der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor untersucht. Da die im Kapillarmikroreaktor auftretende zweiphasige Pfropfenströmung auch bei unterschiedlich hoher Strömungsgeschwindigkeit stabil und äußerst gleichmäßig ist, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, ist sichergestellt, dass die Reaktion bei unterschiedlich hohen Strömungsgeschwindigkeiten unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen stattfindet.

In Tabelle 5-6 sind die Versuchsbedingungen für die Versuche bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten aufgeführt.

Tabelle 5-6: Versuchsbedingungen bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit

∅ T-Stück	0,75 mm
∅ Kapillare	0,75 mm
Länge Kapillare	<b>s. Tabelle 5-7</b>
Volumenstrom Benzol	<b>s. Tabelle 5-7</b>
Volumenstrom Nitriersäure	<b>s. Tabelle 5-7</b>
Zusammensetzung Nitriersäure	5/65/30
Reaktionstemperatur	<b>60°C, 80°C, 100°C, 120°C</b>

Um Versuchsergebnisse zu erhalten, die alle die gleiche Verweilzeit besitzen, wurden die Volumenströme und die Länge der Kapillare im gleichen Verhältnis zueinander geändert, die in Tabelle 5-7 aufgeführt sind.

Tabelle 5-7: Kapillarlänge und Volumenströme und bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit

Länge Kapillare	1 m	2 m Referenz	3 m	4 m
Volumenstrom Benzol	1 ml/h	2 ml/h	3 ml/h	4 ml/h
Volumenstrom Nitriersäure	8 ml/h	16 ml/h	24 ml/h	32 ml/h
Gesamtvolumenstrom	9 ml/h	18 ml/h	27 ml/h	36 ml/h
Strömungs- geschwindigkeit	5,7 mm/s	11,3 mm/s	17,0 mm/s	22,6 mm/s

Die Abbildungen 5-10a - d zeigen den Umsatz und die Nebenproduktspektren bei den Gesamtvolumenströmen 9 ml/h, 18 ml/h, 27 ml/h und 36 ml/h, die jeweils im Temperaturbereich von 60°C bis 120°C gemessen wurden.



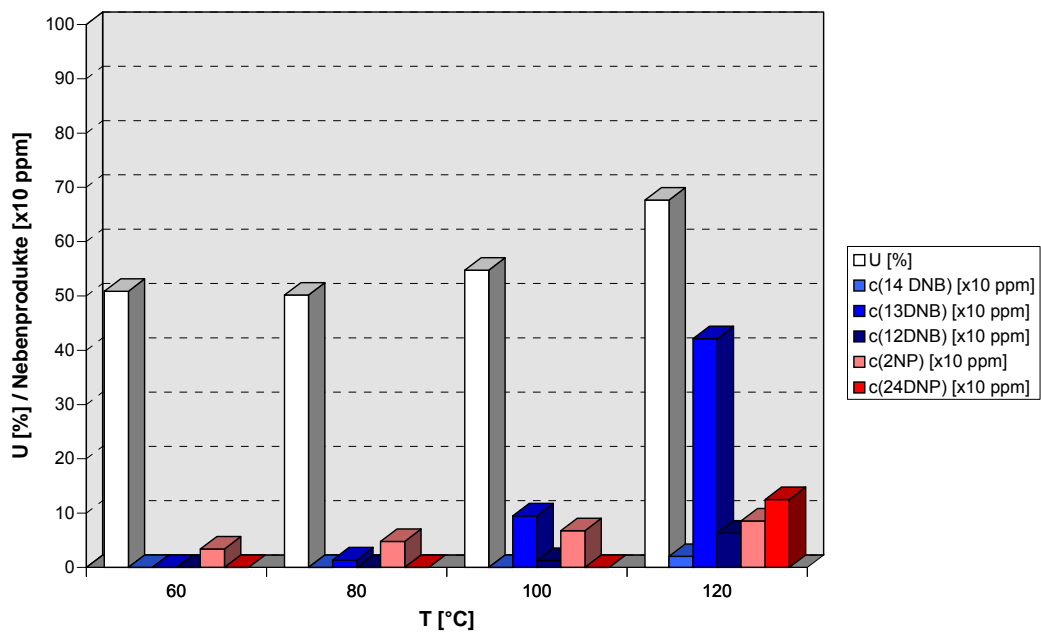


Abbildung 5-10a: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 9 ml/h

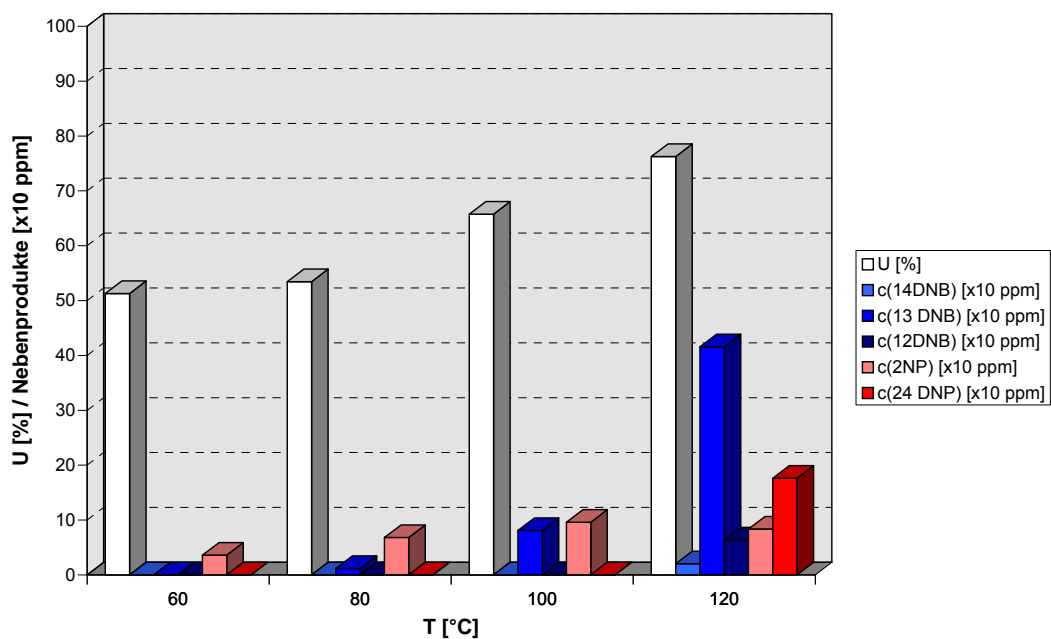


Abbildung 5-10b: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 18 ml/h

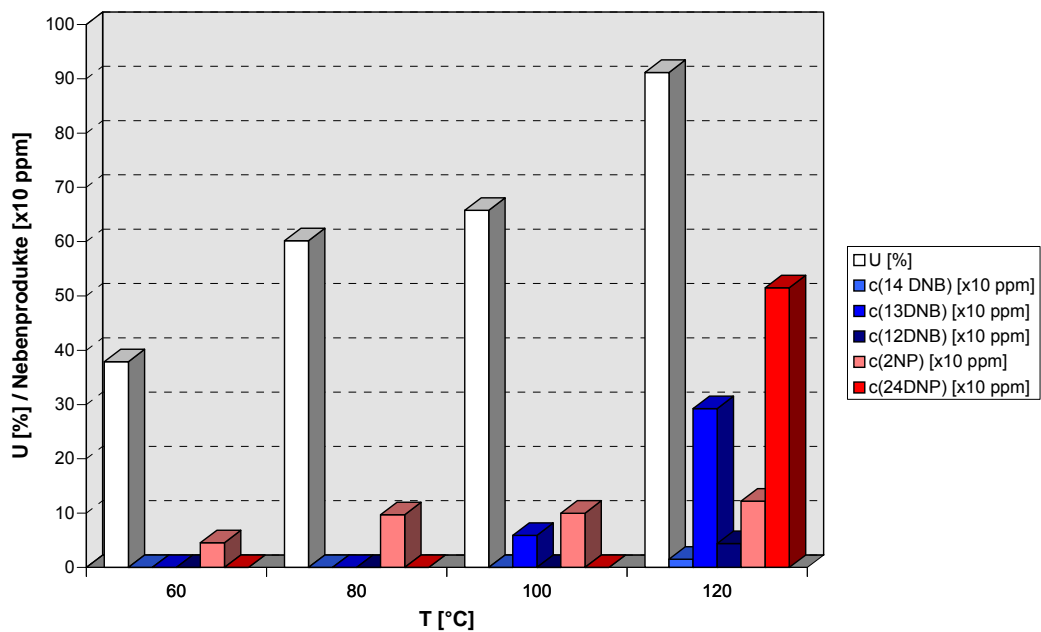


Abbildung 5-10c: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 27 ml/h

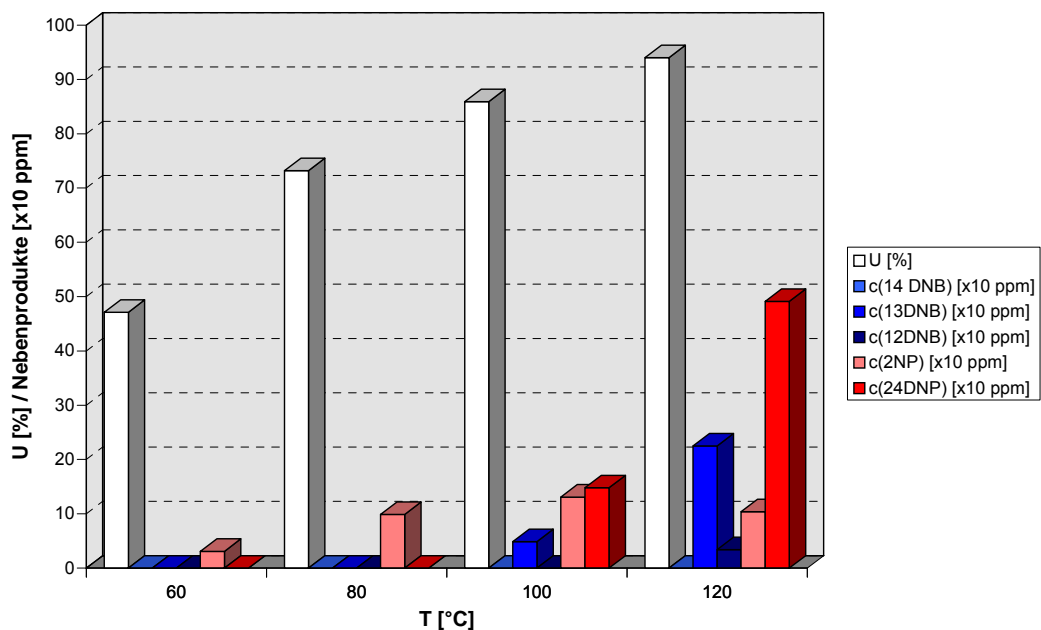


Abbildung 5-10d: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 36 ml/h

In den Abbildungen 5-10a - d sieht man sehr deutlich, dass die Strömungsgeschwindigkeit der zweiphasigen Pfropfenströmung einen Einfluss auf die Nitrierung von Benzol besitzt. So steigt beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von 120°C der Umsatz von 67% bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 9 ml/h auf über 94% bei 36 ml/h. Die Steigerung des Umsatzes ist vermutlich auf eine Erhöhung des Stofftransports zwischen den beiden an der Reaktion beteiligten Phasen mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit zurückzuführen, der sich bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten noch limitierend auf die Reaktion auswirkt. Somit kommt es bei der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zu einer Intensivierung des Stofftransports, der eine Erhöhung des Umsatzes mit sich bringt.

Um die Einflüsse der Strömungsgeschwindigkeit auf die Bildung der Nebenprodukte besser darstellen zu können, wurden der Umsatz, der Anteil der gebildeten Dinitrobenzole (1,4-, 1,3- und 1,2-Dinitrobenzol) und der Anteil der phenolischen Nebenprodukte (2-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol) in Abbildung 5-11 dargestellt. Die Zusammenfassung der Dinitrobenzole ist legitim, da es sich bei diesen um Isomere handelt, die in einer Folgereaktion parallel aus Nitrobenzol gebildet werden (s. Abschnitt 2.2.2). Da es sich bei 2,4-Dinitrophenol um ein Folgeprodukt des 2-Nitrophenols handelt, können die beiden phenolischen Nebenprodukte ebenfalls zusammengefasst werden.

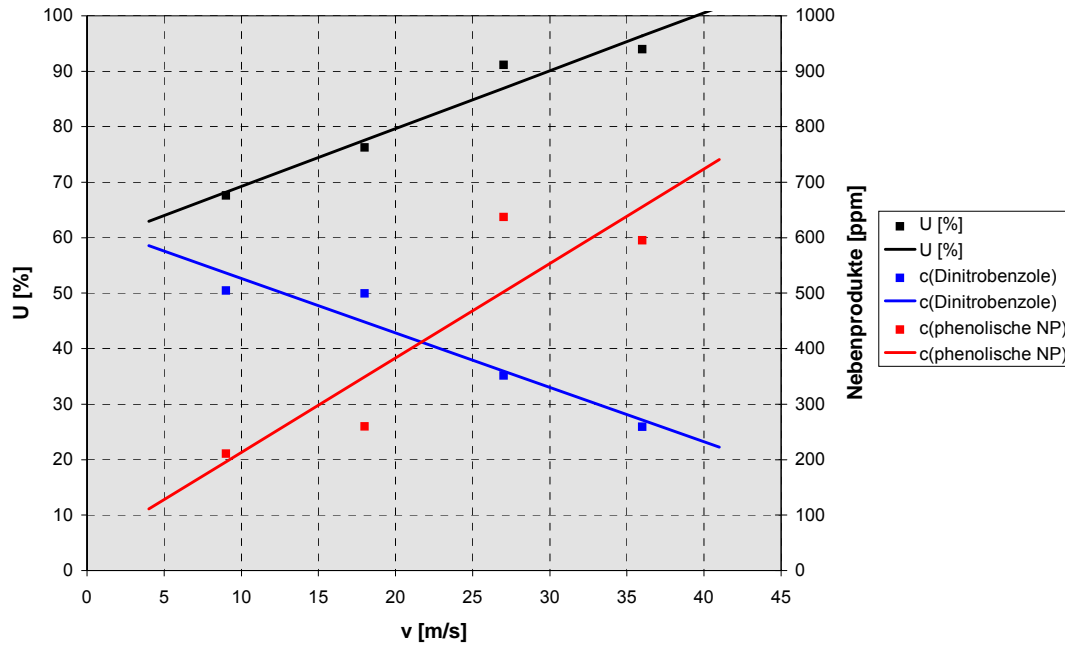


Abbildung 5-11: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit bei einer Reaktionstemperaturen von 120°C

In der Abbildung 5-11 sind die Abhängigkeiten des Umsatzes sowie der Anteile an Dinitrobenzole und an phenolischen Nebenprodukten von der Strömungsgeschwindigkeit sehr gut erkennbar. Betrachtet man die Bildung der Nebenprodukte in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, so weisen diese genau entgegengesetzte Abhängigkeiten auf. Während der Anteil an phenolischen Nebenprodukten mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nahezu parallel zum Umsatz steigt, sinkt dagegen der Anteil an Dinitrobenzolen.

Das unterschiedliche Verhalten der gebildeten Nebenprodukte bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ist nur darauf zurückzuführen, dass diese unabhängig voneinander gebildet werden und somit von der Intensivierung des Stofftransports mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit unterschiedlich behandelt werden können.

Die unterschiedliche und somit voneinander unabhängige Bildung der Dinitrobenzole und der phenolischen Nebenprodukte sind im Reaktionsschema der Nitrierung von Benzol in Abbildung 5-12 dargestellt.

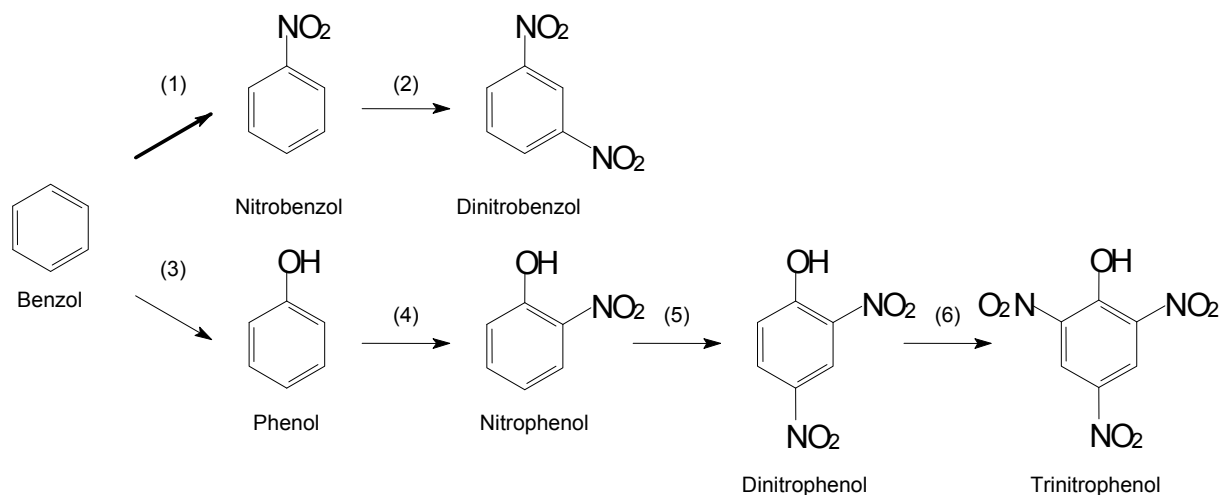


Abbildung 5-12: Reaktionsschema der Nitrierung von Benzol und Nebenreaktionen

Das unterschiedliche Verhalten der Nebenproduktbildung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit bedeutet für die Bildung des 2-Nitrophenols, dass es sich dabei um eine Parallelreaktion zur Bildung des Nitrobenzols handeln muss (Reaktion 3 und 4) und nicht um eine Folgereaktion ausgehend von Nitrobenzol. Ob es bei der 2-Nitrophenolbildung zu einem intermediären Auftreten von Phenol kommt, kann anhand der Versuchsergebnisse weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit sorgt somit für eine Erhöhung des Stofftransports an Benzol von der organischen Phase in die wässrige Phase, so dass sowohl die Hauptreaktion zu Nitrobenzol (Reaktion 1) als auch die Parallelreaktion zur Bildung des Nebenproduktes 2-Nitrophenols (Reaktion 3, 4 und folgende) von der Intensivierung des Stofftransports profitieren. Da die Intensivierung des Stofftransports in beide Richtungen wirkt, sorgt diese auch dafür, dass das bei der Hauptreaktion entstandene Nitrobenzol schneller wieder aus der wässrigen in die organische Phase überführt werden kann, wo es vor der Weiterreaktion zu Dinitrobenzolen (Reaktion 2) geschützt ist. Dagegen kann das im Vergleich zum Nitrobenzol sehr viel stärker wasserlösliche 2-Nitrophenol in der wässrigen Phase bis zum 2,4-Dinitrophenol hochnitriert werden (Reaktion 5).

Wie gezeigt kann der Kapillarmikroreaktor aufgrund seiner auch bei unterschiedlich hohen Strömungsgeschwindigkeiten stabilen und gleichmäßigen zweiphasigen Pfropfenströmung (s. Abschnitt 4.4) sehr einfach eingesetzt werden, um den Stofftransport zwischen zwei flüssigen Phasen durch unterschiedlich hohe Strömungsgeschwindigkeiten zu variieren. Somit können in dem Kapillarmikroreaktor komplexe Reaktionssysteme mit mehreren Folge- und Parallelreaktionen wie bei der Nitrierung von Benzol aufgeklärt werden, so dass Aufschlüsse über die Reaktionen untereinander möglich sind.

## 5.4 Einfluss des Durchmessers der Kapillare

Da der Durchmesser der Kapillare die Form der einzelnen Pfropfen der zweiphasigen Pfropfenströmung bestimmt, wie in Abschnitt 4.3 dargestellt, kann auch der Durchmesser der Kapillare Auswirkungen auf die Strömung im Kapillarmikroreaktor haben und somit einen ähnlichen Einfluss auf die Nitrierung von Benzol besitzen, wie ihn die Strömungsgeschwindigkeit ausübt.

Die Versuchsbedingungen für die Versuche bei unterschiedlichen Durchmessern der Kapillaren sind in Tabelle 5-8 aufgeführt.

Tabelle 5-8: Versuchsbedingungen bei Variation des Durchmessers der Kapillare

∅ T-Stück	<b>0,75 mm, 1 mm</b>
∅ Kapillare	<b>0,75 mm, 1 mm</b>
Länge Kapillare	1 m
Volumenstrom Benzol	2 ml/h
Volumenstrom Nitriersäure	16 ml/h
Zusammensetzung Nitriersäure	5/65/30
Reaktionstemperatur	<b>60°C, 80°C, 100°C, 120°C</b>

Bei den Versuchen mit unterschiedlichem Durchmesser der Kapillare wurde der Durchmesser des T-Stücks identisch des Durchmessers der Kapillare gewählt.

Aufgrund der unterschiedlichen Durchmesser der Kapillaren ergeben sich unter Beibehaltung der Volumenströme im Kapillarmikroreaktor unterschiedliche Verweilzeiten und Strömungsgeschwindigkeiten. Die Verweilzeit berechnet sich nach Gleichung 5-1 aus dem Volumen der Kapillare und dem Gesamtvolumenstrom, der sich aus den Volumenströmen an Benzol und Nitriersäure ergibt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird anhand Gleichung 5-2 berechnet.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_{\text{ges}}} = \frac{\frac{\pi}{4} \cdot d_i^2 \cdot L}{\dot{V}_B + \dot{V}_N} \quad (\text{Gl. 5-1})$$

$$v = \frac{L}{\tau} \quad (\text{Gl. 5-2})$$

Die für die beiden Kapillardurchmesser 0,75 mm und 1,0 mm berechneten Verweilzeiten und Strömungsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 5-9 aufgeführt.

Tabelle 5-9: Verweilzeiten und Strömungsgeschwindigkeiten bei Variation des Durchmessers der Kapillare

Durchmesser Kapillare	0,75 mm Referenz	1,0 mm
Verweilzeit	88,4 s	157,1 s
Strömungs- geschwindigkeit	11,3 mm/s	6,4 mm/s

Da die Kapillare mit 1 mm Durchmesser eine ca. 78% größere Querschnittsfläche besitzt als die Kapillare mit 0,75 mm Durchmesser, verlängert sich die Verweilzeit um 78% und verringert sich die Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls um 78%.

Die Abbildungen 5-13a und b zeigen die Umsätze und die Spektren der Nebenprodukte bei Variation des Kapillardurchmessers.

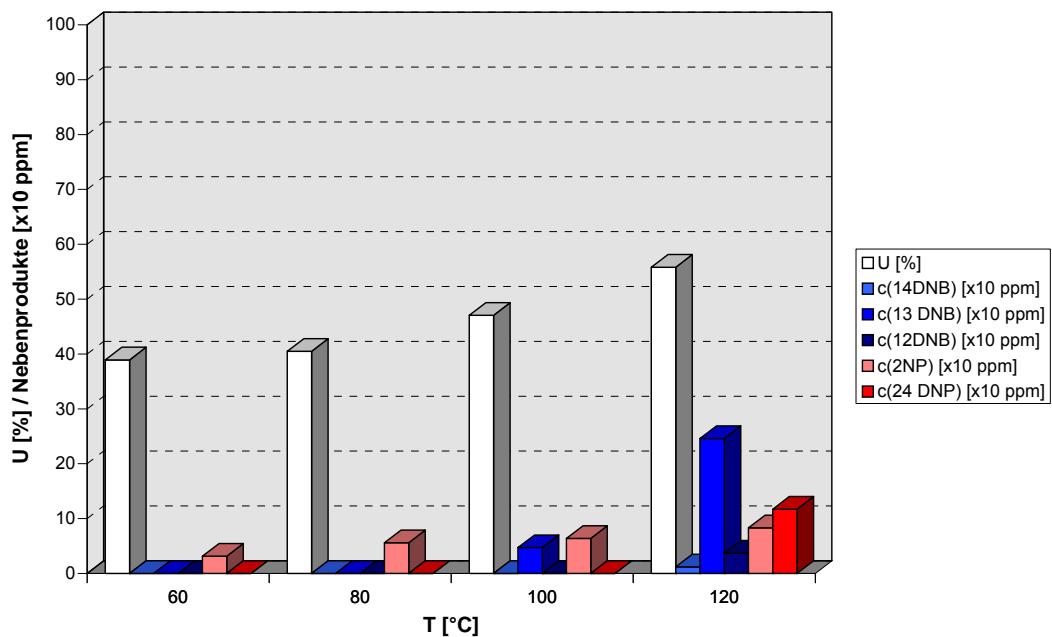


Abbildung 5-13a: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C bei einem Durchmesser der Kapillare von 0,75 mm

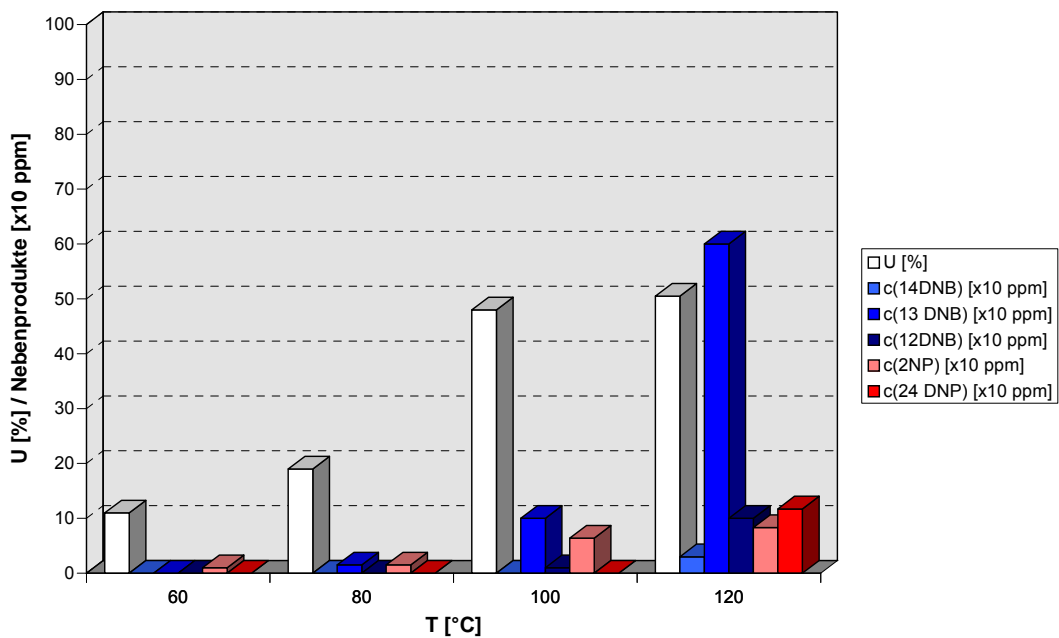


Abbildung 5-13b: Umsatz und Nebenproduktspektrum bei Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C bei einem Durchmesser der Kapillare von 1,0 mm



In den Abbildungen 5-13a und b ist zu sehen, dass die Umsätze bei der Kapillare mit dem größeren Durchmesser von 1,0 mm trotz der um 78% höheren Verweilzeit geringer sind als der Umsatz in der Kapillare mit 0,75 mm. Sehr wahrscheinlich wirkt sich die um 78% verringerte Strömungsgeschwindigkeit so stark negativ auf den Stofftransport und damit auch auf die Reaktion aus, dass die verlängerte Verweilzeit diesen negativen Effekt nicht mehr ausgleichen kann.

Bei der Bildung der Nebenprodukte ist eine ähnliche aber nicht so stark ausgeprägte Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zu beobachten, wie sie bereits bei der Variation der Strömungsgeschwindigkeit selbst beobachtet wurde. Auch bei der Variation des Kapillardurchmessers sinkt der Anteil der phenolischen Nebenprodukte parallel zum Umsatz, da mit zunehmendem Durchmesser die Strömungsgeschwindigkeit abnimmt. Dagegen steigt der Anteil der Dinitrobenzole mit zunehmendem Kapillardurchmesser, ausgelöst durch die verringerte Strömungsgeschwindigkeit.

Die Versuche bei Variation des Durchmessers der Kapillare machen deutlich, dass die Strömungsgeschwindigkeit der zweiphasigen Pfropfenströmung äußerst wichtig für einen hohen Stofftransport zwischen der organischen und der wässrigen Phase für die Nitrierung von Benzol ist.

## **6 Modellierung und Simulation der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung**

Wie in Abschnitten 4.1 und 4.2 dargestellt, wurde die zweiphasige flüssig-flüssig Pfropfenströmung, die sich bei der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor ausbildet, optisch untersucht. Die optische Untersuchung der Strömung ergab bereits zahlreiche Informationen über Größe, Form und Gleichmäßigkeit der gebildeten Pfropfen. Durch Modellierung und Simulation der zweiphasigen Pfropfenströmung sollen die Strömungsverhältnisse im Kapillarmikroreaktor genauer untersucht werden, um die Einflüsse der Strömung auf die Nitrierung von Benzol besser verstehen zu können.

Die experimentellen Untersuchungen der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor in Abschnitt 5.3 haben gezeigt, dass insbesondere die Strömungsgeschwindigkeit einen starken Einfluss auf den Umsatz der Nitrierung besitzt. So wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Umsatzerhöhung führt. Der Effekt, den die Strömungsgeschwindigkeit auf den Umsatz hat, kann auf eine Intensivierung des Stofftransportes zwischen organischer und wässriger Phase bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zurückgeführt werden. Die Untersuchungen der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor ergaben auch, dass die Bildung der Nebenprodukte ebenfalls stark von der auftretenden Intensivierung des Stofftransportes abhängt.

Insbesondere der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Stofftransport steht im Vordergrund der Strömungssimulation der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung. In der Literatur ist von vergleichbaren zweiphasigen Pfropfenströmungen bekannt, dass es innerhalb des gebildeten Pfropfens zu Zirkulationsströmungen kommt [Har-03]. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Zirkulationsströmung innerhalb der Pfropfen auch Ursache für die bei den experimentellen Untersuchungen festgestellte Intensivierung des Stofftransports sein kann.

Da die vermutete Zirkulationsströmung innerhalb der Pfropfen für die optische Untersuchung nicht zugänglich ist, wie beispielsweise die Größe oder die Form der Pfropfen, kann die Strömungssimulation helfen, die sich im Kapillarmikroreaktor ausgebildete zweiphasige Pfropfenströmung besser zu verstehen und der Reaktionstechnik wichtige Informationen zu liefern.

## 6.1 Grundlagen der Strömungsmechanik und der numerischen Strömungssimulation

In der Strömungsmechanik wird die Strömung Fluids durch die Erhaltungssätze des Impulses (Navier-Stokes-Gleichungen, Gleichung 6-1)) und der Masse (Kontinuitätsgleichung, Gleichung 6-2)) beschrieben [Nol-93, Fer-99, Sch-99].

$$\frac{\partial(\rho \cdot u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u_j \cdot u_i)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \eta \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \right) \quad (\text{Gl. 6-1})$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \cdot u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \cdot w)}{\partial z} = 0 \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Dieses System nichtlinearer partieller Differentialgleichungen bestimmt für ein strömendes Fluid das örtliche und zeitliche Geschwindigkeits-  $\vec{v}(x,y,z,t) = (u,v,w)$  und Druckfeld  $p(x,y,z,t)$ . Da analytische Lösungen der Navier-Stokes-Gleichungen nur in wenigen, vereinfachten Spezialfällen gefunden werden können, wird zur Lösung von allgemeinen Strömungsproblemen häufig die numerische Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics - CFD) angewandt, um durch numerische Lösungsverfahren Näherungslösungen des Gleichungssystems zu erhalten. In der Strömungssimulation werden als numerischen Lösungsverfahren meist Finite-Volumen-Methoden (FVM) oder Finite-Elemente-Methoden (FEM) angewandt, die beide auf einer Diskretisierung des kontinuierlichen Problems durch ein Rechengitter basieren. Für ein solches Rechengitter wird die Geometrie des zu lösenden Problems aus dreieckigen oder rechteckigen für zweidimensionale bzw. aus tetraederförmigen oder quaderförmigen Gitterzellen für dreidimensionale Modelle aufgebaut.

Die numerischen Lösungsverfahren berechnen durch Iteration der Grundgleichungen in integraler Form Näherungslösungen für das Geschwindigkeits- und Druckfeld entweder innerhalb jeder Gitterzelle (FVM) oder am Rande jeder Gitterzelle (FEM). Nach erfolgreicher Berechnung werden die Geschwindigkeit- und Druckfelder der Strömung in Form von Vektor- und / oder farbcodierten Darstellungen visualisiert.

Zur Strömungssimulation der zweiphasigen Pfropfenströmung wurde FEMLAB verwendet, eine Simulationssoftware für technisch-naturwissenschaftliche Systeme, welche die Finite-Elemente-Methode verwendet und auf MATLAB basiert. FEMLAB ist sehr gut geeignet, um Rechengitter einfacher Geometrien generieren zu lassen, damit einfache Strömungsprobleme newtonischer, inkompressibler Fluide mit konstanten Stoffdaten lösen zu lassen und die Lösungen in verschiedenen Formen graphisch darzustellen.

## **6.2 Modellbildung**

Das Modell, mit dem die Strömung der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung simuliert werden soll, betrachtet einen einzelnen Pfropfen, beispielsweise einen einzelnen Pfropfen der wässrigen Phase, innerhalb der Pfropfenkette, die sich in der Kapillare aufgrund der Pfropfenströmung ausbildet.

In Kapitel 4 wurde die Größe und Form der einzelnen Pfropfen untersucht und herausgefunden, dass diese von der Geometrie des T-Stücks und der Kapillare abhängen. Da sich die durch die zweiphasige Pfropfenströmung vorgegebene Gestalt des Pfropfens entlang des Kapillarmikroreaktors nicht ändert und die Pfropfengeometrie aus den optischen Untersuchung (s. Abschnitt 4.2.1) bekannt ist, kann die Geometrie des Pfropfens auf das Modell übertragen werden.

Die Untersuchungen der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung haben gezeigt, dass die Strömung sehr gleichmäßig ist und sich die Pfropfen mit einer kontinuierlichen makroskopischen Strömungsgeschwindigkeit entlang der Kapillare bewegen. Um die Bewegung des Pfropfens entlang der Kapillare für die Strömungssimulation möglichst einfach abbilden zu können, wurde das Koordinatensystem des Modells, wie in Abbildung 6-1 dargestellt, von der stationären Kapillare auf den betrachteten Pfropfen transformiert.

Da dieser Pfropfen die Kapillare entlang strömt, bewegt sich das transformierte Koordinatensystem mit diesem mit.

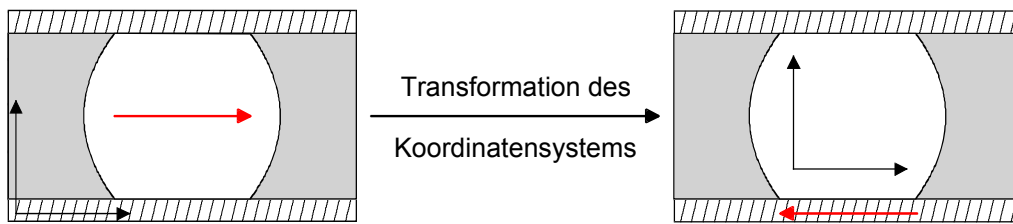


Abbildung 6-1: Transformation des Koordinatensystems

Aufgrund der Transformation des Koordinatensystems ruht der Pfropfen auf einer konstanten Position innerhalb des transformierten Koordinatensystems. Dementsprechend bewegt sich die Wand des Kapillarmikroreaktors bezüglich des transformierten Koordinatensystems entlang des Pfropfens. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Wand am Pfropfen vorbeibewegt entspricht der negativen makroskopisch beobachteten Strömungsgeschwindigkeit des Pfropfens, so dass sich die Wand vom Pfropfen aus betrachtet rückwärts bewegt.

Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, ist anhand der mikroskopischen Aufnahmen der Pfropfen in der Kapillare kein Film der organischen Phase zwischen der wässrigen Phase und der Kapillarwand erkennbar. Dennoch ist davon auszugehen, dass sich ein dünner organischer Film zwischen dem wässrigen Pfropfen und der Wand entlang streckt, so dass die wässrige Phase die Wand nicht direkt berührt.

Da der organische Film nur eine sehr geringe Stärke aufweisen kann, wird in dem Modell davon ausgegangen, dass sich der Haftungseffekt der Wand aufgrund der Viskosität der organischen Phase vollständig durch den dünnen organischen Film erstreckt. Aufgrund der geringen Stärke des organischen Films würde sich der Haftungseffekt der Wand auch zu einem großen Teil auf den wässrigen Pfropfen auswirken, so dass ein organischer Film zwischen wässrigem Pfropfen und Kapillarwand nur einen sehr geringen Einfluss auf die Strömung innerhalb des wässrigen Pfropfens ausüben kann und daher in dem einfachen Modell vernachlässigbar ist.

Da die zweiphasige flüssig-flüssig Pfropfenströmung innerhalb der runden Kapillare rotationssymmetrisch ist, die Größe und Form der Pfropfen in der Kapillare aus den optischen Untersuchungen bekannt ist und nur ein einzelner Pfropfen in der Strömungssimulation untersucht wird, genügt ein einphasiges, zweidimensionales Modell, um die Strömungsverhältnisse innerhalb des Pfropfens zu beschreiben. In dem aufgestellten einphasigen Modell sind die Phasengrenzflächen zwischen den beiden beteiligten Phasen zwar als solche abgebildet, aber weder die Strömung der zweiten Phase noch die Bildung der Phasengrenzfläche zwischen den beiden Phasen werden simuliert.

Aufgrund der durchgeführten Transformation des Koordinatensystems auf den Pfropfen ruht dieser im transformierten Koordinatensystem, so dass es möglich ist, die zweiphasige flüssig-flüssig Pfropfenströmung mit einem stationären Modell zu simulieren, bei dem sich der Ort des Pfropfens nicht verändert.

### 6.2.1 Modellgeometrie

Der Gittergenerator von FEMLAB kann zweidimensionale Gitter ausgehend von der vorgegebenen Geometrie ausschließlich aus Dreiecken generieren, was insbesondere bei komplexen geometrischen Strukturen zu einem unstrukturierten Gitter führt. In dem Modell wurde ein zweidimensionales Gitter bestehend aus 11012 dreieckigen Gitterzellen aufgebaut, um den wässrigen Pfropfen der zweiphasigen Pfropfenströmung zu beschreiben. In Abbildung 6-2 ist das unstrukturierte Gitter des Modells dargestellt.

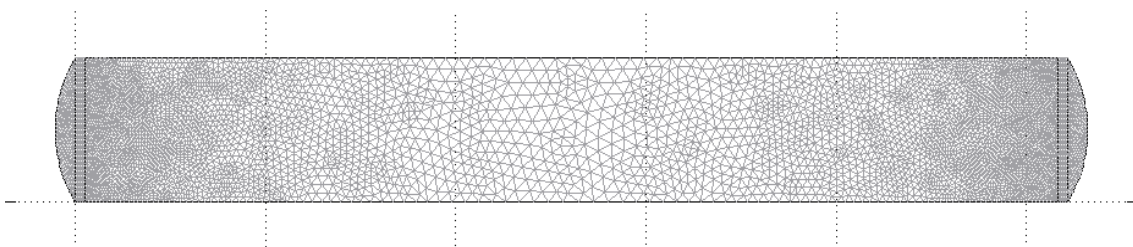


Abbildung 6-2: Gitter des Modells des wässrigen Pfropfens der zweiphasigen Pfropfenströmung

Um das generierte Gitter in der Nähe der kalottenförmigen Kuppen des Pfropfens aus kleineren Dreiecken aufzubauen und höher zu strukturieren als im Inneren des Pfropfens, wurde die Gesamtgeometrie des Pfropfens in fünf Bereiche unterteilt, für die jeweils ein Teilgitter mit unterschiedlichen Maximalgrößen der dreieckigen Gitterzellen generiert wurde, wobei die einzelnen Teilgitter an den Kanten ineinander übergehen (s. Abb. 6-3), um ein kontinuierliches Gesamtgitter zu bilden.

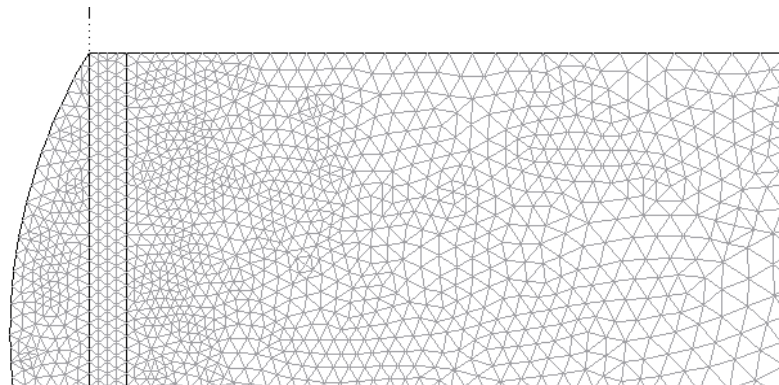


Abbildung 6-3: Teilgitter des Modells des wässrigen Pfropfens

## 6.2.2 Randbedingungen

Die Randbedingungen, die in dem Modell des wässrigen Pfropfens der zweiphasigen Pfropfenströmung verwendet werden, sind in der Abbildung 6-4 dargestellt.

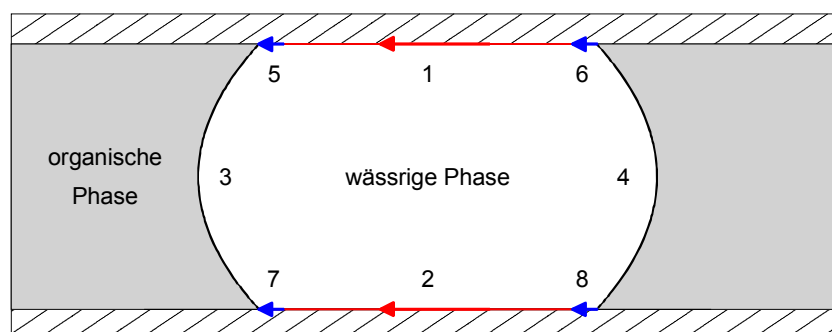


Abbildung 6-4: Randbedingungen des Modells des wässrigen Pfropfens

Die der Kapillarwand anliegenden Kanten des Modells (1 und 2) weisen aufgrund der Transformation des Koordinatensystems und der Wandhaftung des Fluids, unter Vernachlässigung eines Wandfilms eine Strömungsgeschwindigkeit auf, die der makroskopischen Strömungsgeschwindigkeit des Pfropfens entspricht.

Dagegen besitzen die Kanten der kalottenförmigen Pfropfenkuppen (3 und 4) aufgrund der örtlich fixen Phasengrenzfläche zur organischen Phase eine Strömungsgeschwindigkeit von null. Für die an der Wand anliegenden Kanten nahe den Pfropfenkuppen wurden linear steigende bzw. sinkende Strömungsgeschwindigkeiten angenommen, um einen Sprung in der Strömungsgeschwindigkeit zu vermeiden.

### **6.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit**

Die Strömung in dem stationären, zweidimensionalen Modell des wässrigen Pfropfens der zweiphasigen Pfropfenströmung wurde mit den vorgegebenen Randbedingungen berechnet. Abbildung 6-5 zeigt die Darstellung der berechneten Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des wässrigen Pfropfens, dessen mittlere Strömungsgeschwindigkeit einem Gesamtvolumenstrom von 18 ml/h entspricht.

Die berechneten Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des Pfropfens werden darin sowohl als normierter Farbcode als auch als Vektorpfeile dargestellt. Der bei allen Darstellungen verwendete Farbcode ist in Abbildung 6-5 seitlich dargestellt. Bei dem verwendeten Farbcode stellen dunkelblaue und hellblaue Farben geringe, türkisgrüne bis gelbe Farben mittlere und orange bis rote Farben hohe Strömungsgeschwindigkeiten dar. Die ebenfalls in den Abbildungen enthaltenen Vektorpfeile geben die genaue Strömungsrichtung und -geschwindigkeit des berechneten Volumenelements an, so dass diese zusammen mit dem Farbcode eine sehr gute Visualisierung der Strömung ermöglichen. Ferner ist es durch die Verwendung des normierten Farbcodes einfach möglich, die Strömungsbilder bei unterschiedlichen Versuchsparametern miteinander zu vergleichen.



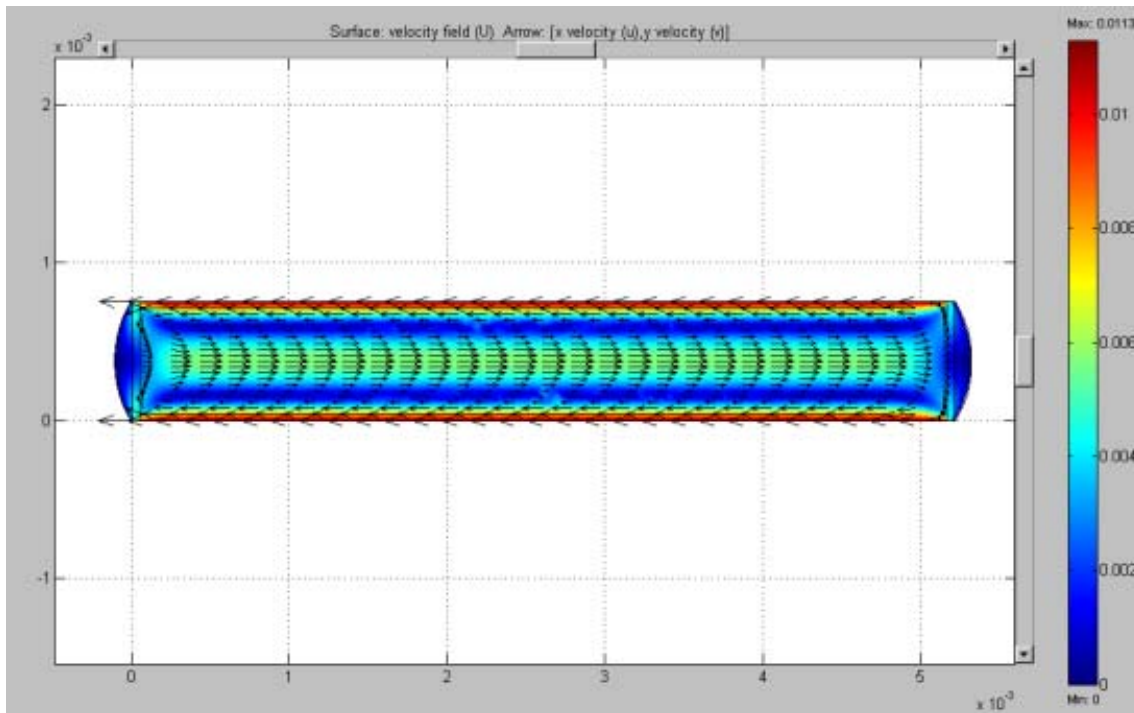


Abbildung 6-5: Strömungsgeschwindigkeit des wässriger Pfropfen bei einem Gesamtvolumenstrom von 18 ml/h mit normierter Farbcodierung

In dem durch die stationäre Simulation berechnete Geschwindigkeitsfeld, das in Abbildung 6-5 dargestellt ist, ist eine Zirkulationsströmung über den gesamten Pfropfen und unterschiedliche Strömungszonen innerhalb des Pfropfens zu erkennen. Die hohe Strömungsgeschwindigkeit (rote Färbung) an der Wand entspricht aufgrund der vorausgesetzten Wandhaftung der Geschwindigkeit, mit der sich die Wand gegenüber dem Pfropfen rückwärts bewegt. In den Bereichen der kalottenförmigen Kuppen des Pfropfens kommt es aufgrund der Phasengrenzfläche zu einer Umkehr der Strömungsrichtung. In der Mitte des Pfropfens zeigt die Strömungsrichtung in die Richtung, in die sich der Pfropfen entlang der Kapillarwand fortbewegt und somit entgegen der an der Wand vorherrschenden Strömungsrichtung. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Pfropfens (türkisgrüne Färbung) ist geringer als am Rand (rote Färbung).

Aufgrund der Umkehr der Strömungsrichtung kommt es im Inneren des Pfropfens auch zu Zonen mit nur sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit (blaue Färbung). Die so dem Pfropfen durch die Wandhaftung aufgeprägte Zirkulationsströmung im Inneren des Pfropfens ist in gespiegelter Form auch auf der gegenüberliegenden Seite des Pfropfens zu finden.

Um die Zirkulationsströmung und die unterschiedlichen Strömungszonen innerhalb des Pfropfens darzustellen, zeigt Abbildung 6-6a die Beträge der Strömungsgeschwindigkeiten entlang des Querschnitts durch den Pfropfen bei  $x = 1,0 \cdot 10^{-3}$  m, in dem die Stromlinien der Strömung parallel zueinander ausgerichtet sind.

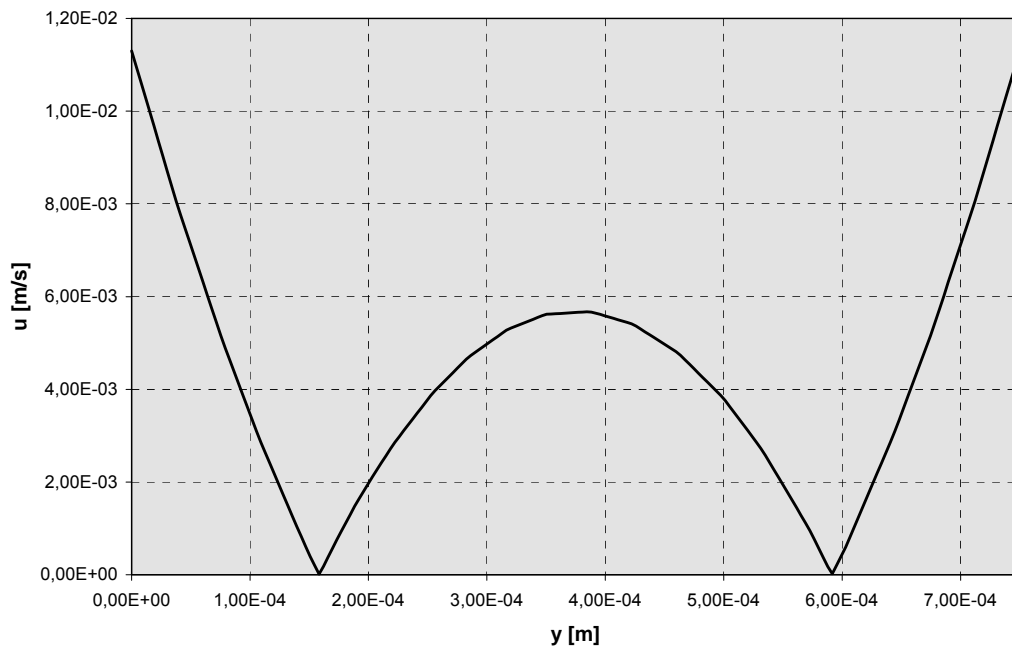


Abbildung 6-6a: Strömungsgeschwindigkeit entlang des Querschnitts des wässrigen Pfropfens (transformiertes Koordinatensystem)

Abbildung 6-6a macht sehr gut deutlich, dass es ausgehend von der der Wand am nächsten liegenden Phasenschicht zu der maximalen Strömungsgeschwindigkeit kommt, die der Strömung aufgrund der Wandhaftung aufgeprägt wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit sinkt danach bis auf die Nulllinie ab, um aufgrund der Strömungsumkehr bis zur Mitte des Pfropfens wieder anzusteigen. Aufgrund der Achsensymmetrie der Zirkulationsströmung zeigt der Strömungsverlauf entlang des Querschnitts ein entsprechendes Verhalten auf der gegenüberliegenden Seite des Pfropfens.

Transformiert man das ermittelte Strömungsprofil entlang des Querschnitts zurück auf das ursprüngliche Koordinatensystem, das stationär auf der Kapillare lokalisiert ist, so erhält man das in Abbildung 6-6b gezeigte Strömungsprofil.

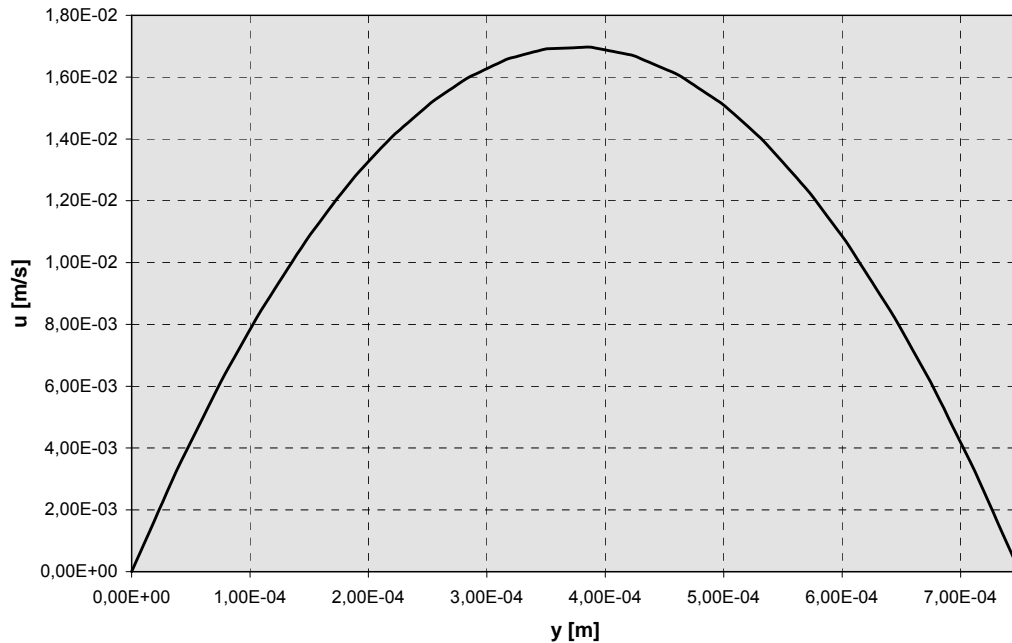


Abbildung 6-6b: Strömungsgeschwindigkeit entlang des Querschnitts des wässrigen Pfropfen (stationäres Koordinatensystem)

Das in Abbildung 6-6b dargestellte Strömungsprofil zeigt den typischen Charakter einer laminaren Strömung mit einer maximalen Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Pfropfens, die dem doppelten der mittleren Strömungsgeschwindigkeit entspricht, und einem parabolischen Verlauf bis an der Wand, wo aufgrund des Wandeffekts die Strömungsgeschwindigkeit auf null absinkt. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit entspricht dabei genau der makroskopischen Geschwindigkeit, mit der sich der Pfropfen in der Kapillare bewegt.

Um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit, die bei den experimentellen Untersuchungen verwendet wurden, simulieren zu können wurden bei den Berechnungen verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten am Rand des Pfropfens angelegt, die denen der experimentellen Untersuchungen bei Gesamtvolumenströmen von 9 ml/h, 18 ml/h, 27 ml/h und 36 ml/h entsprechen (s. Abschnitt 5.3). Die Volumenströme und Strömungsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 6-1 aufgeführt.

Tabelle 6-1: Volumenströme und Strömungsgeschwindigkeit für die Simulation der unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten

Gesamtvolumenstrom	9 ml/h	18 ml/h Referenz	27 ml/h	36 ml/h
Strömungsgeschwindigkeit	5,7 mm/s	11,3 mm/s	17,0 mm/s	22,6 mm/s

In Abbildung 6-7 sind die normierten farbcodierten Darstellungen der Strömungsgeschwindigkeit der Pfropfen der wässrigen Phase bei unterschiedlich hohen Strömungsgeschwindigkeiten der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung dargestellt.

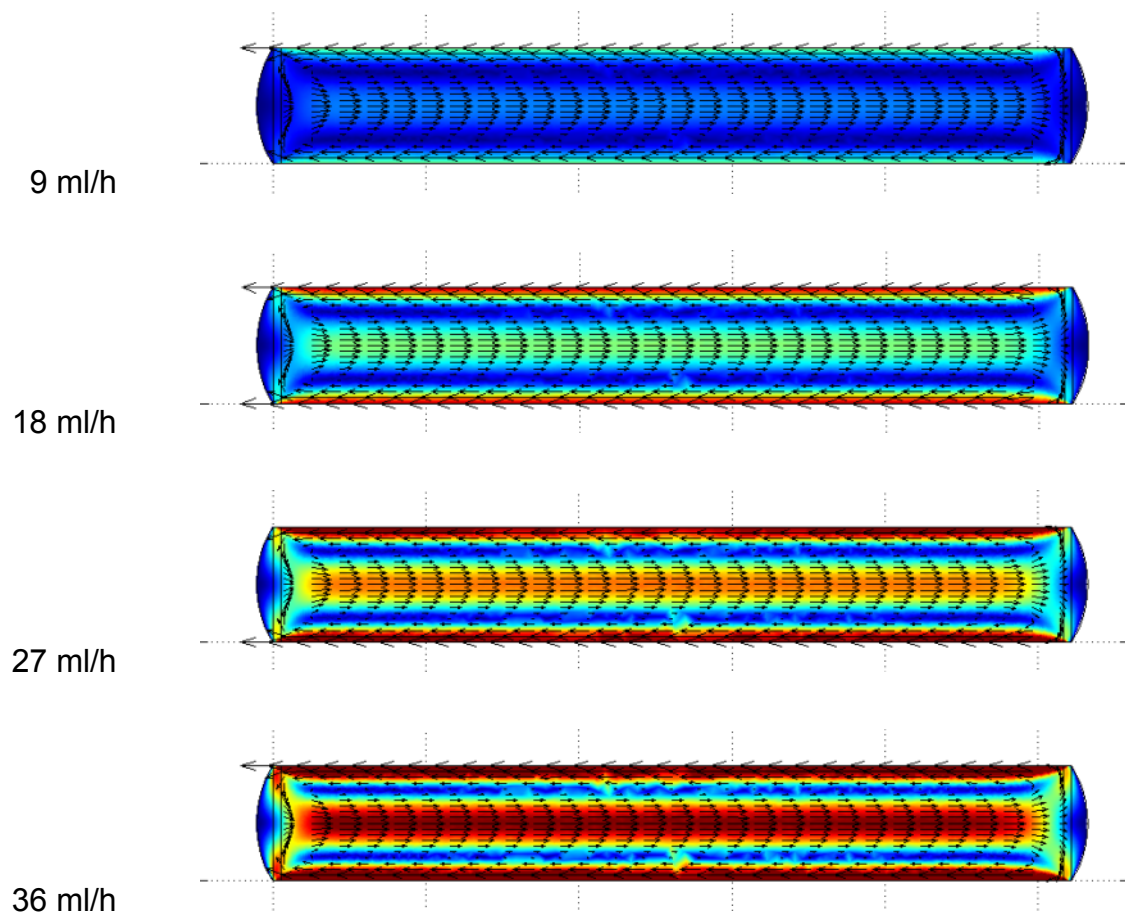


Abbildung 6-7: Strömungsgeschwindigkeit des wässriger Pfropfen bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung

Anhand der normierten farbcodierten Darstellungen ist sehr gut zu sehen, dass mit zunehmendem Volumenstrom auch die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Pfropfens ansteigt.

Während bei dem geringsten Volumenstrom von 9 ml/h fast der gesamte Pfropfen eine Zirkulationsströmung mit geringer Strömungsgeschwindigkeit aufweist, steigt die Geschwindigkeit der Zirkulationsströmung mit zunehmendem Volumenstrom an. Insbesondere bei dem höchsten Volumenstrom von 36 ml/h weist die Zirkulationsströmung hohe Strömungsgeschwindigkeiten auf (rote Färbung), während geringe Strömungsgeschwindigkeiten (blaue Färbung) nur noch in geringem Maße in der Mitte der Pfropfen und im Bereich der kalottenförmigen Kuppen an den Phasengrenzen zu finden sind.

In den Abbildung 6-8 sind die Bereiche der kalottenförmigen Phasengrenzflächen bei einem Volumenströmen von 18 ml/h und 36 ml/h detailliert dargestellt.

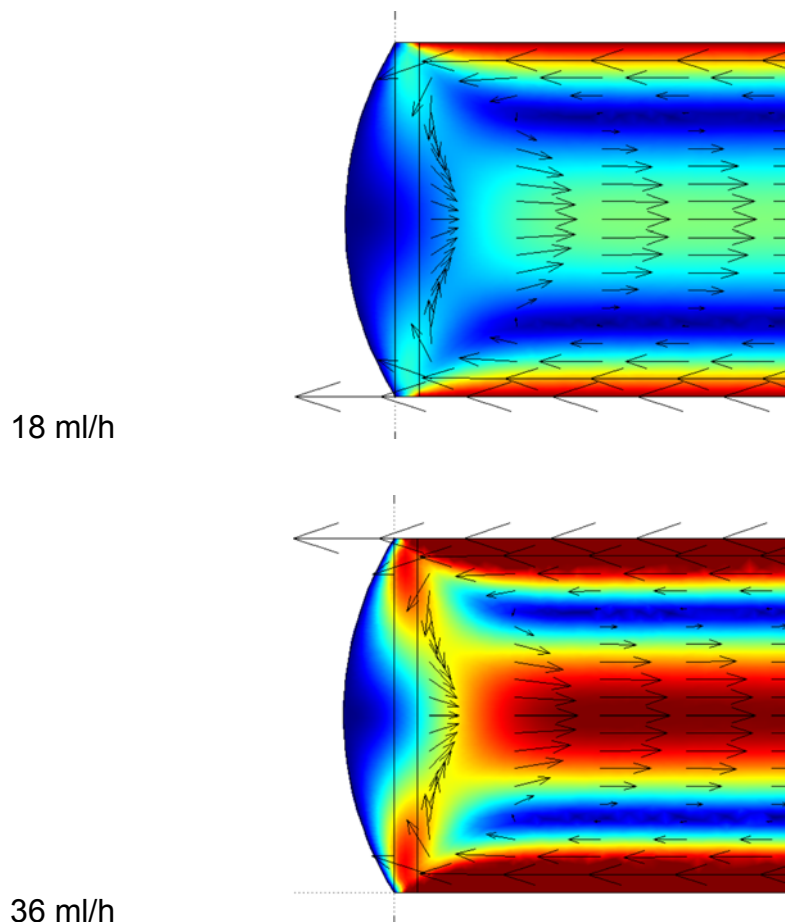


Abbildung 6-8: Strömungsgeschwindigkeit des wässriger Pfropfen bei Volumenströmen von 18 ml/h und 36 ml/h

Betrachtet man in den Abbildungen 6-8 die Bereiche um die kalottenförmigen Kuppen der Pfropfen bei den unterschiedlichen Gesamtvolumenströmen genauer, so stellt man fest, dass die Zone der geringen Strömungsgeschwindigkeit (dunkelblaue Färbung) mit zunehmendem Gesamtvolumenstrom abnimmt. Für die Grenzschicht an der Phasengrenzfläche bedeutet eine kleinere Zone der geringen Strömungsgeschwindigkeit, dass die Stärke der Grenzschicht ebenfalls abnimmt.

Folge einer abnehmenden Grenzschicht ist eine Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten für den Stofftransport zwischen den beiden Phasen, wie in Gleichung Gl. 6-3 ersichtlich ist.

$$k_B = \frac{D_B}{\delta_G} \quad (\text{Gl. 6-3})$$

Mit der Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten bei zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ist auch eine Intensivierung des Stofftransports verbunden, die bereits bei den experimentellen Untersuchungen der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor (s. Abschnitt 5.3) beobachtet werden konnte.

Die Abnahme der Grenzschichtstärke und die damit verbundene Zunahme des Stoffübergangskoeffizienten zeigt sich auch bei den Ergebnissen der reaktionstechnischen Simulation der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor (s. Abschnitt 7.2.2).

Durch die Strömungssimulation des Pfropfens der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung konnte die Zirkulationsströmung innerhalb des wässrigen Pfropfens visualisiert und damit eine Erklärung für die bei der experimentellen Untersuchung der Nitrierung von Benzol beobachteten Intensivierung des Stofftransports durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit geliefert werden.

## 7 Modellierung und Simulation der Nitrierung von Benzol

Die Modellierung und Simulation der Nitrierung von Benzol im Mikroreaktor soll helfen, die komplexen Vorgänge aus Stofftransport zwischen der organischen und der wässrigen Phase und der Reaktion zu Nitrobenzol besser zu verstehen. Ebenso soll die Modellierung und Simulation dazu verwendet werden, mehr über die Bildung der Nebenprodukte zu erfahren und somit mehr über die Einflüsse zu lernen, die zu deren Bildung führen.

### 7.1 Modellbildung

Bei der Modellierung der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor wurde ein möglichst einfaches physikalisches Modell entwickelt, das in der Lage ist, sowohl den Stofftransport zwischen den beiden Phasen als auch die chemischen Reaktionen innerhalb des Mikroreaktors korrekt zu beschreiben. Die chemischen Reaktionen, die in der Modellierung betrachtet werden, umfassen sowohl die Hauptreaktion, damit der Umsatz der Reaktion richtig beschrieben werden kann, als auch die Nebenreaktionen, um die Bildung der Nebenprodukte korrekt abbilden zu können. Da die Nebenprodukte bei der Nitrierung von Benzol nur in sehr geringen Mengen gebildet werden, wird die Hauptreaktion von diesen kaum beeinflusst, so dass die Reaktionen als voneinander entkoppelt betrachtet werden können.

In Abbildung 7-1 ist das entwickelte Modell dargestellt, das einen einzelnen Pfropfen der wässrigen Phase in der zweiphasigen Pfropfenströmung betrachtet, der zum Zeitpunkt  $t=0$  vom Reaktoreingang an beobachtet wird, wie er entlang des Kapillarmikroreaktors strömt, wobei er sowohl Stofftransport als auch Reaktion unterliegt.

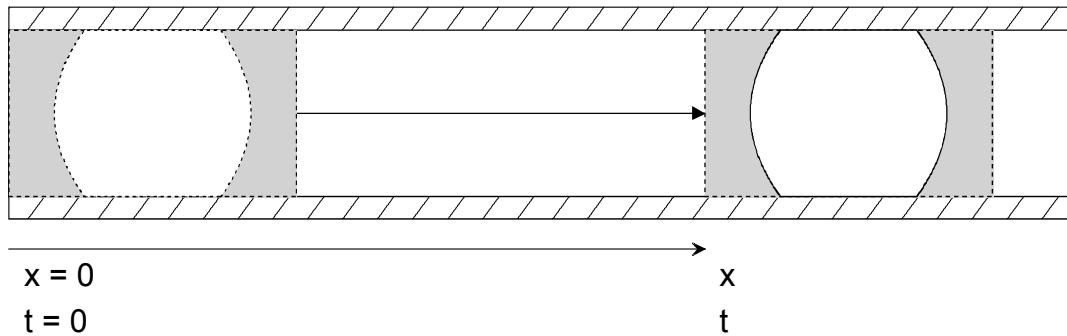


Abbildung 7-1: Modell zur Simulation der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor

Da die Strömungsgeschwindigkeit des beobachteten Pfropfens konstant ist, kann jeder Ort entlang des Kapillarmikroreaktors mit Gleichung 7-1 in die Reaktionszeit des Pfropfens umgerechnet werden.

$$t = \frac{x}{v} \quad (\text{Gl. 7-1})$$

In Tabelle 7-1 sind die Strömungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Durchmesser der Kapillare angegeben, wobei ein Gesamtvolumenstrom von 18 ml/h (Volumenstrom Benzol = 2 ml/h, Volumenstrom Nitriersäure = 16 ml/h) zugrundegelegt wurde.

Tabelle 7-1: Strömungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Durchmessers der Kapillare

Durchmesser Kapillare	0,5 mm	0,75 mm Referenz	1,0 mm
Strömungs- geschwindigkeit	25,5 mm/s	11,3 mm/s	6,4 mm/s



In Abbildung 7-2 ist das Kontrollvolumen des betrachteten Pfropfenpaares im Kapillarmikroreaktor dargestellt.

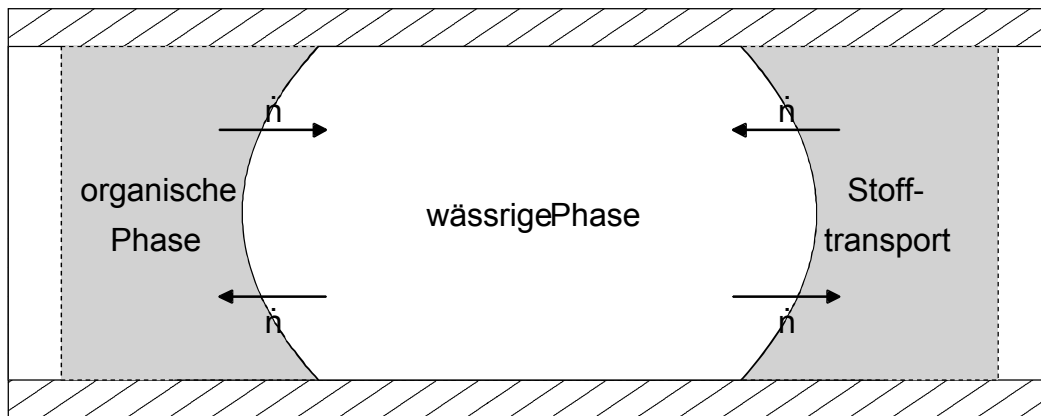


Abbildung 7-2: Kontrollvolumen eines Pflropfenpaares im Kapillarmikroreaktor

Das Kontrollvolumen in Abbildung 7-2 besteht aus dem betrachteten Pflropfen der wässrigen Phase und zwei benachbarten halben Pflropfen der organischen Phase. Obwohl ein dünner Film der organischen Phase zwischen der Wand der Kapillare und dem wässrigen Pflropfen sehr wahrscheinlich ist (s. Abschnitt 4.2.1), werden nur die gewölbten Oberflächen der Kalottenschalen als Stoffaustauschfläche zwischen der organischen und der wässrigen Phase betrachtet, da davon auszugehen ist, dass der dünne organische Film nur in sehr geringem Umfang am Stoffaustausch beteiligt ist.

Da das betrachtete Kontrollvolumen sehr viel kleiner ist als das zur Reaktion benötigte Reaktorvolumen, kann der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden benachbarten Halbpflropfen der organischen Phase vernachlässigt werden. Aufgrund dieser Symmetrie der Konzentration zwischen den beiden organischen Halbpflropfen können die Stoffströme durch die gewölbte Phasengrenzfläche an beiden Seiten des wässrigen Pflropfens als identisch angenommen werden. So kann das betrachtete Pflropfenpaar innerhalb des Kontrollvolumens unabhängig von der gesamten Pflropfenkette entlang des Kapillarmikroreaktors modelliert werden.

Abbildung 7-3 zeigt das Zwei-Rührkessel-Modell auf dem die Modellierung des Pflropfenpaares basiert.

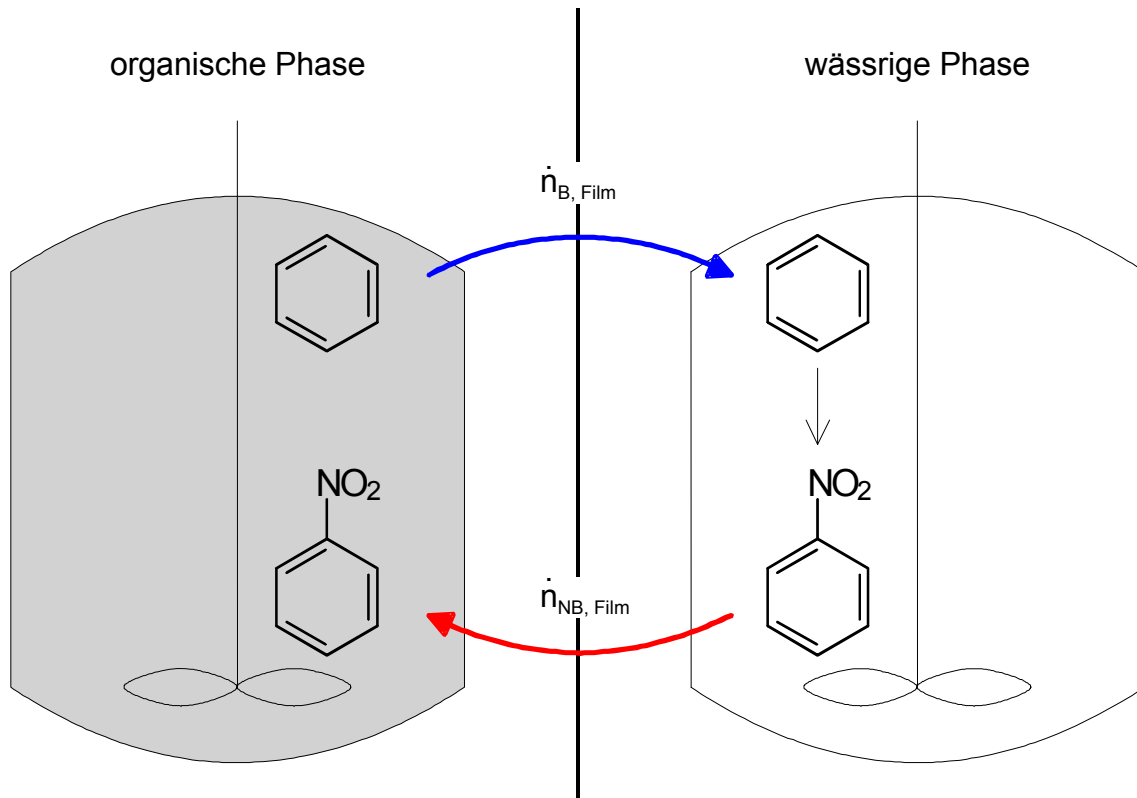


Abbildung 7-3: Zwei-Rührkessel-Modell zur Modellierung der Nitrierung von Benzol unter Berücksichtigung des Stofftransports und der homogenen Reaktionskinetik

Das Zwei-Rührkessel-Modell geht davon aus, dass beide Pfropfen des Kontrollvolumens als einzelne kleine Rührkessel fungieren, deren Inhalt ideal durchmischt ist. Die beiden ideal durchmischten Rührkessel der organischen und der wässrigen Phase stehen über die Phasengrenzfläche miteinander in Kontakt, so dass es zum Stofftransport zwischen den beiden Phasen kommt.

Aufgrund des in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen ionischen Reaktionsmechanismus der Nitrierung von Benzol kann die Reaktion ausschließlich in der wässrigen Phase ablaufen. Somit muss zunächst das unpolare Benzol aus der organischen Phase durch die Phasengrenzfläche in die wässrige Phase diffundieren. In der wässrigen Phase reagiert das Benzol zusammen mit der Nitriersäure zu Nitrobenzol. Da das durch die Reaktion gebildete Nitrobenzol nur gering polar und daher nur in geringen Mengen in der wässrigen Phase löslich ist, diffundiert es nach der Reaktion durch die Phasengrenzfläche zurück in die organische Phase.

In dem Zwei-Rührkessel-Modell wird der Stofftransport des Benzols und des Nitrobenzols durch die Phasengrenzfläche als Diffusionsströme  $\dot{n}_{B, \text{Film}}$  und  $\dot{n}_{NB, \text{Film}}$  berücksichtigt. Durch die Trennung von Stofftransport und Reaktion im Zwei-Rührkessel-Modell wird die Bildung des Nitrobenzols als homogene Reaktion betrachtet. Da die homogene Kinetik der Nitrierung von Benzol bereits in der Literatur [Zal-95] bekannt ist, kann der Stoffübergang durch die Phasengrenzfläche mit Hilfe des aus den Versuchen ermittelten Umsatzes durch das Modell abgeschätzt werden.

### 7.1.1 Modellgleichungen

In dem Modell wurden die Stoffmengenbilanzen des idealen Rührkessel sowohl für die organische Phase als auch für die wässrige Phase verwendet.

Die physikalischen Eigenschaften der organischen Phase werden durch die Hauptbestandteile Benzol und Nitrobenzol dominiert. Der geringe Anteil an Salpetersäure, der sich in der organischen Phase löst, wird in dem Modell vernachlässigt.

Die Stoffmengenbilanzen für die Komponenten Benzol und Nitrobenzol in der organischen Phase sind in den Gleichungen 7-2a und b aufgeführt.

$$\frac{dn_B}{dt} = -\dot{n}_{B, \text{Film}} \quad (\text{Gl. 7-2a})$$

$$\frac{dn_{NB}}{dt} = \dot{n}_{NB, \text{Film}} \quad (\text{Gl. 7-2b})$$

In der wässrigen Phase liegen neben den anorganischen Bestandteilen Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser auch die organischen Komponenten Benzol und Nitrobenzol vor. Die Gleichungen 7-3a - e beschreiben die Stoffmengenbilanzen für die Komponenten der wässrigen Phase.

$$\frac{dn_B}{dt} = \dot{n}_{B, \text{Film}} - r_1 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-3a})$$

$$\frac{dn_{NB}}{dt} = -\dot{n}_{NB, \text{Film}} + r_1 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-3b})$$

$$\frac{dn_{\text{HNO}_3}}{dt} = -r_1 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-3c})$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{dt} = 0 \quad (\text{Gl. 7-3d})$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = r_1 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-3e})$$

## 7.1.2 Homogene Reaktionskinetik

Die Kinetik der homogene Nitrierung von Benzol kann als Reaktion zweiter Ordnung beschrieben werden [Zal-95], wie in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (Gleichung 7-4) dargestellt.

$$r_1 = k_{2,r_1} \cdot c_{\text{HNO}_3} \cdot c_{\text{B}} \quad (\text{Gl. 7-4})$$

In der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung wird die homogene Konzentration an Benzol in der wässrigen Phase als Benzolkonzentration angesetzt. Als Salpetersäurekonzentration wird direkt die Konzentration an Salpetersäure berücksichtigt und nicht die des angreifenden Nitroniumions, das entsprechend des Reaktionsmechanismus in einem vorgelagerten Gleichgewicht aus Salpetersäure und Schwefelsäure gebildet wird (s. Abschnitt 2.2.1), womit die deutlich einfacher bestimmbare Konzentration in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung einfließt. Allerdings ist die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Kinetik nicht nur entsprechend des Arrhenius-Ansatzes von der Temperatur, sondern zugleich auch von der Konzentration der Schwefelsäure abhängig, die als Katalysator wirkt.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann durch den Arrhenius-Ansatz (Gleichung 7-5) beschreiben werden.

$$k_{2,r_1} = k_{0,r_1} \cdot e^{\frac{E_{A,r_1}}{R \cdot T}} \quad (\text{Gl. 7-5})$$

Eine Erhöhung der Konzentration an Schwefelsäure, die bei der Nitrierung von Benzol als Katalysator wirkt, führt zu einer Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts auf die Seite des Nitroniumions, wodurch die Kinetik der Nitrierung stark beeinflusst wird. Die katalytische Wirkung der Schwefelsäure lässt sich einfach durch eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Massenbruch an Schwefelsäure ausdrücken, wie in Gleichung 7-6 dargestellt ist.

$$E_{A,r,1} = E_{A,1} \cdot w_{\text{H}_2\text{SO}_4} + E_{A,0} \quad (\text{Gl. 7-6})$$

Die Koeffizienten zur Berechnung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom Massenanteil an Schwefelsäure wurden durch lineare Regression von Literaturdaten, in denen die Aktivierungsenergie der homogenen Nitrierungen von Benzol im Temperaturbereich von 25°C bis 60°C gemessen wurde [Coo-68, Mar-77, Mar-98], bestimmt (s. Abb. 7-4).

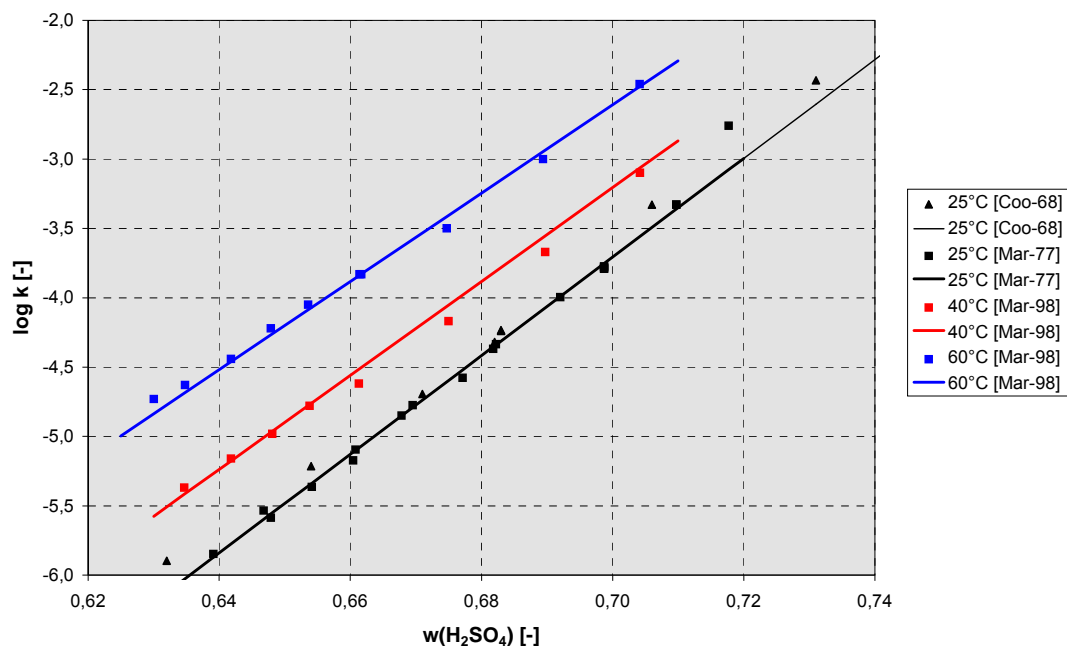


Abbildung 7-4: Lineare Regression der Aktivierungsenergie der homogenen Nitrierung von Benzol

Die kinetischen Parameter der homogenen Nitrierung von Benzol sind in Tabelle 7-2 aufgeführt.

Tabelle 7-2: Kinetische Parameter der homogenen Nitrierung von Benzol

$k_0$	$5,4037 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{mol}/\text{s}$
$E_{A, 1}$	- 202,990 kJ/mol
$E_{A, 0}$	201,682 kJ/mol

Abbildung 7-5 zeigt die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom Massenanteil an Schwefelsäure.

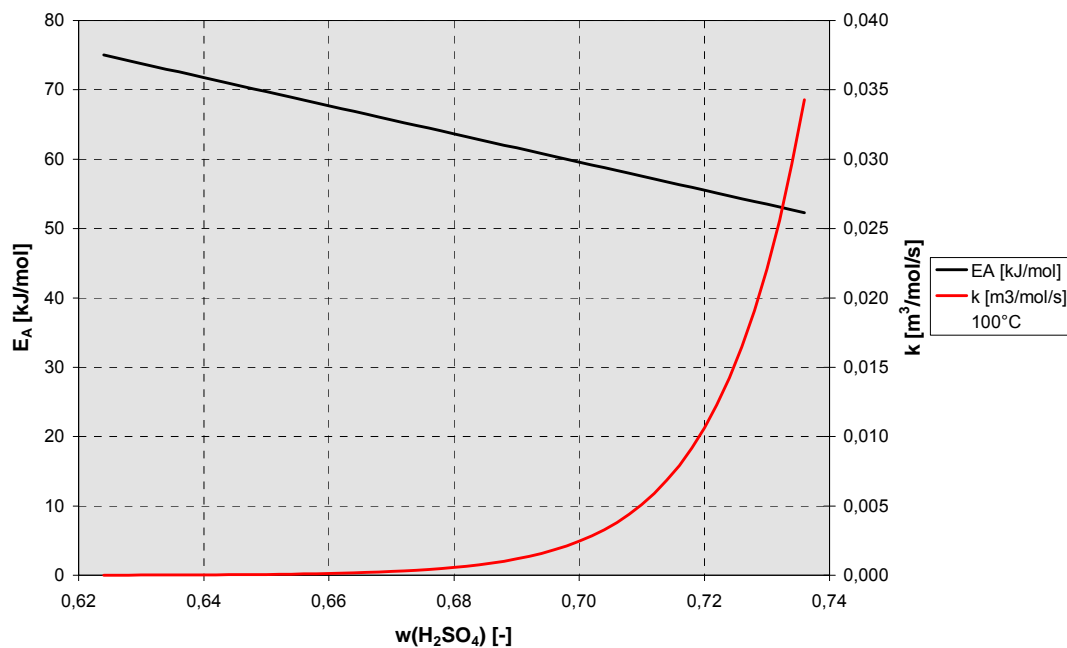


Abbildung 7-5: Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der homogenen Nitrierung von Benzol bei einer Reaktionstemperatur von 100°C in Abhängigkeit des Massenanteils an Schwefelsäure

Anhand von Säurefunktionen [Zal-95, Mar-98] ist es möglich, die Nitroniumionenkonzentration in Abhängigkeit des Massenanteils der Schwefelsäure zu berechnen, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend des Reaktionsmechanismus mit der Konzentration des angreifenden Nitroniumions aufgestellt werden kann. Allerdings ist die Berechnung der Säurefunktion äußerst komplex und basiert auf einer Vielzahl an Parametern, so dass in der Modellierung die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Verwendung der Säurefunktion berechnet wird.

### 7.1.3 Stofftransport

Zur einfachen Modellierung des Stofftransports durch die Phasengrenzfläche zwischen der organischen Phase und der wässrigen Phase wurde das Filmmodell von Lewis und Whitman verwendet. Das Filmmodell geht davon aus, dass auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche eine starre Grenzschicht vorliegt. In diesen Grenzschichten herrscht keine Konvektion, so dass die Moleküle beim Stoffübergang durch diese hindurch diffundieren müssen, um in die andere Phase zu gelangen. In den beiden Kernphasen findet dagegen vollständige Vermischung statt, so dass die Kernkonzentrationen konstant sind.

Abbildung 7-6 zeigt den Verlauf der Konzentrationen von Benzol und Nitrobenzol an der Phasengrenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase. Da der Stofftransportwiderstand der organischen Komponenten in der organischen Phase deutlich geringer ist als in der wässrigen Phase, wird der Stoffübergangskoeffizient auf die wässrige Phase bezogen. Da der Diffusionskoeffizient von Benzol in Nitriersäure mit  $4,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ungefähr fünfmal geringer ist als der Eigendiffusionskoeffizient von Benzol mit  $2,27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [And-69] ist diese Annahme gerechtfertigt.

Da Benzol von der organischen Phase in die wässrige Phase diffundieren muss, um an der Nitrierungsreaktion teilnehmen zu können, sinkt die Benzolkonzentration in der Grenzschicht der wässrigen Phase ab. Das Nitrobenzol, das bei der Reaktion gebildet wird, ist in der wässrigen Phase nur schwer löslich, so dass es in die organische Phase diffundiert, so dass auch dessen Konzentration innerhalb der Grenzschicht sinkt.

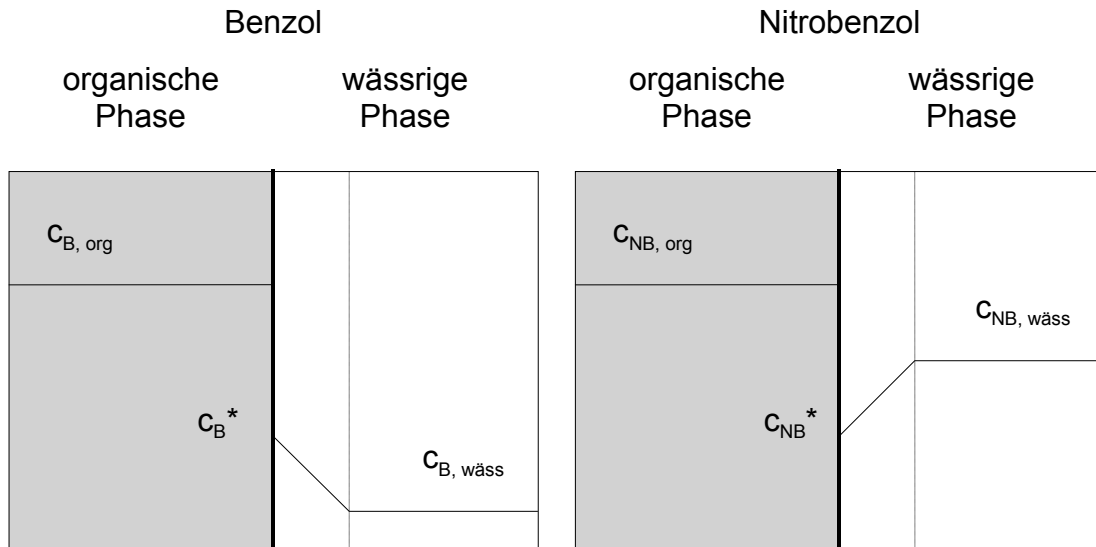


Abbildung 7-6: Konzentrationsverlauf von Benzol und Nitrobenzol an der Phasengrenze zwischen organischer Phase und wässriger Phase

Nach dem Filmmodell sind die Stoffmengenströme durch die Phasengrenzfläche proportional zum Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht, die für Benzol und Nitrobenzol mit den Gleichungen 7-7a und b berechnet werden können.

$$\dot{n}_{B, \text{Film}} = D_B \cdot A \cdot \frac{\Delta C_B}{\delta_G} = D_B \cdot A \cdot \frac{C_B^* - C_{B, \text{wäss}}}{\delta_G} \quad (\text{Gl. 7-7a})$$

$$\dot{n}_{NB, \text{Film}} = D_{NB} \cdot A \cdot \frac{\Delta C_{NB}}{\delta_G} = D_{NB} \cdot A \cdot \frac{C_{NB, \text{wäss}} - C_{NB}^*}{\delta_G} \quad (\text{Gl. 7-7b})$$

Die Stoffübergangskoeffizienten für die einzelnen Komponenten lassen sich aus der Stärke der Grenzschicht und aus den Diffusionskoeffizienten berechnen (s. Gl. 7-8a und b).

$$k_B = \frac{D_B}{\delta_G} \quad (\text{Gl. 7-8a})$$

$$k_{NB} = \frac{D_{NB}}{\delta_G} \quad (\text{Gl. 7-8b})$$



### 7.1.4 Phasengleichgewicht

Das Filmmodell von Lewis und Whitman beruht auf der Annahme, dass ein Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche zwischen den beiden Phasen herrscht. Für Benzol ergibt sich das Phasengleichgewicht zwischen organischer und wässriger Phase aus der Löslichkeit des Benzols in Nitriersäure und wird durch den Verteilungskoeffizienten ausgedrückt. Der Verteilungskoeffizient spiegelt das Verhältnis zwischen der Konzentration an Benzol in der organischen und in der wässrigen Phase bei eingestelltem Phasengleichgewicht wieder (s. Gl. 7-9).

$$\alpha_B = \frac{c_B^*}{c_{B,org}} \quad (\text{Gl. 7-9})$$

Da der Verteilungskoeffizient des Benzols temperaturabhängig ist, wird dieses in Gleichung 7-10 durch die freie Enthalpie des Benzols beschrieben [Zal-95].

$$\alpha_B = e^{-\frac{\Delta G_B}{R \cdot T}} \quad (\text{Gl. 7-10})$$

Die freie Enthalpie von Benzol lässt sich abhängig von der Zusammensetzung der Nitriersäure mit der empirischen Gleichung 7-11 berechnet [Zal-95], da die Zusammensetzung der Nitriersäure einen Einfluss auf die Löslichkeit des Benzols in wässrigen Phase besitzt.

$$\Delta G_B = c_1 \cdot f(x_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \cdot f(x_{\text{HNO}_3}) + c_2 - c_3 \cdot T \quad (\text{Gl. 7-11})$$

Sowohl die stoffspezifischen Koeffizienten der Korrelationsgleichung für Benzol als auch die Berechnung der Faktoren, welche die Zusammensetzung der Nitriersäure beschreiben, sind in Anhang H aufgeführt.

Da in der Literatur Werte für die Verteilungskoeffizienten sowohl für Nitrobenzol als auch für die Nebenprodukte der Nitrierung von Benzol fehlen, wurden die Verteilungskoeffizienten des Benzols auch für Nitrobenzol und die Nebenprodukte verwendet. Dabei wird allerdings vernachlässigt, dass bei der Reaktion Phenol- und Nitrogruppen in die Produkte eingeführt werden, die deren Polarität und damit deren Löslichkeit in der wässrigen Phase leicht erhöhen.

### 7.1.5 Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient von Benzol in Nitriersäure kann mit Gleichung 7-12 aus den Normalitäten von Salpetersäure und Schwefelsäure berechnet werden [Han-76].

$$D_B = \left( (c_1 \cdot N_{\text{HNO}_3} + c_2) - c_3 \cdot (N_{\text{H}_2\text{SO}_4} - c_4) \right) \cdot c_5 \quad (\text{Gl. 7-12})$$

Die Konstanten zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten sind in Anhang I aufgeführt. Da der Diffusionskoeffizient von Benzol zwischen Reaktionsbeginn und vollständigem Umsatz der Salpetersäure nur um 5% variiert, ist der Einfluss der Nitriersäurezusammensetzung auf den Diffusionskoeffizient zu vernachlässigen. Für die Simulationen wurde ein gemittelter Diffusionskoeffizient von Benzol mit von  $4,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  verwendet.

Auch für die Diffusionskoeffizienten von Nitrobenzol oder von Nebenprodukten fehlen Werte in der Literatur. Daher wurde der Diffusionskoeffizient des Benzols auch für Nitrobenzol und die Nebenprodukte verwendet.

Alle weiteren Stoffwerte, die zur Simulation der Nitrierung von Benzol benötigt wurden, wie die mittlere Molarmasse, molare Volumina, Konzentrationen oder Massenanteile sind in Anhang K aufgelistet.

## 7.2 Simulation der Nitrierung von Benzol

Das für die Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor aufgestellte Modell wurde in gPROMS implementiert. Der in gPROMS integrierten Parameterschätzer gEST wurde verwendet, um experimentell nicht zugänglichen Reaktionsparameter wie den Stoffübergangskoeffizienten von Benzol oder die kinetischen Parameter der Nebenreaktionen aufgrund von experimentell ermittelten Profilen des Umsatzes und der Nebenproduktanteile zu schätzen. Um das optimale Temperaturprofil entlang des Kapillarmikroreaktors für die Nitrierung von Benzol zu ermitteln, wurde der ebenfalls in gPROMS enthaltene Optimierer gOPT verwendet.

## 7.2.1 Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten

Fast alle Versuchsparameter, die für die Simulation mit dem für die Nitrierung von Benzol entwickelten Modell benötigt werden, sind der Literatur entnommen, beispielsweise die kinetischen Parameter der homogenen Nitrierung von Benzol (s. Abschnitt 7.1). Der einzige unbekannte Parameter des Modells ist der Stoffübergangskoeffizient von Benzol für den Phasenübergang von der organischen in die wässrige Phase. Daher ist es mit dem Parameterschätzer gEST möglich, den Stoffübergangskoeffizienten von Benzol anhand der in Abschnitt 5.1 aufgeführten experimentell ermittelten Umsatzprofile entlang des Kapillarmikroreaktors zu bestimmen.

In Tabelle 7-3 sind die Versuchsparameter aufgeführt, die bei der experimentellen Bestimmung der Umsatzprofile entlang des Kapillarmikroreaktors verwendet wurden und für welche die Parameterschätzung des Stoffübergangskoeffizienten durchgeführt wurde.

Tabelle 7-3: Versuchsparameter zur experimentellen Bestimmung der Umsatzprofile der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor

∅ T-Stück	0,75 mm
∅ Kapillare	0,75 mm
Länge Kapillare	<b>1 m, 2 m, 3 m, 4 m</b>
Volumenstrom Benzol	2 ml/h
Volumenstrom Nitriersäure	16 ml/h
Zusammensetzung Nitriersäure	5/65/30
Reaktionstemperatur	<b>60°C, 80°C, 100°C, 120°C</b>

Da der Stoffübergangskoeffizient weitestgehend unabhängig von der Temperatur ist, wurde die Parameterschätzung der Stoffübergangskoeffizienten von Benzol über die Umsatzprofile, die bei den in Tabelle 7-3 angegebenen Versuchsparemtern gemessenen wurden, im gesamten Temperaturbereich von 60°C bis 120°C durchgeführt. Die Parameterschätzung für diese Versuchsparemter ergab einen Stoffübergangskoeffizienten von Benzol von  $3,15 \cdot 10^{-3}$  m/s.

In Abbildung 7-7 sind die experimentell ermittelten Umsätze zusammen mit den simulierten Umsatzverläufe bei den Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C 100°C und 120°C dargestellt. Für die Simulationen der Umsatzverläufe wurde der aus der Parameterschätzung ermittelte Stoffübergangskoeffizient von Benzol verwendet. Die in der Simulation verwendeten Verweilzeiten korrelieren mit den Längen des Kapillarmikroreaktors nach Tabelle 7-4.

Tabelle 7-4: Verweilzeit und Länge des Kapillarmikroreaktor bei einem Gesamtvolumenstrom von 18 ml/h

Länge	1 m	2 m	3 m	4 m
Verweilzeit	88,4 s	176,7 s	265,1 s	353,4 s

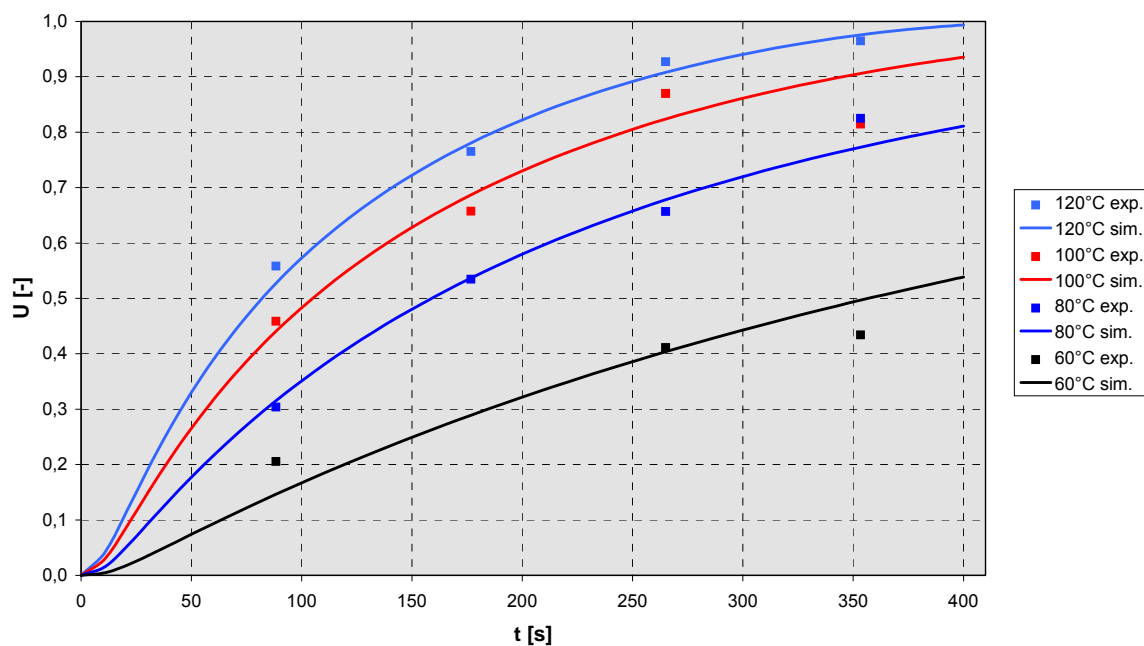


Abbildung 7-7: Parameterschätzung des Stoffübergangskoeffizienten von Benzol anhand der experimentell bestimmten Umsatzprofile

Wie Abbildung 7-7 zeigt, wird im gesamten Temperaturbereich von 60°C bis 120°C mit dem abgeschätzten Stoffübergangskoeffizienten von Benzol eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den durch die Simulation berechneten Umsatzverläufen und den experimentell ermittelten Umsatzprofilen entlang des Kapillarmikroreaktors gefunden.

Da die experimentellen Untersuchungen eine deutliche Zunahme des Umsatzes in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zeigten (s. Abschnitt 5.3), wurden auch die experimentell bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bestimmten Umsätze im Temperaturbereich von 60°C bis 120°C verwendet, um für jede Strömungsgeschwindigkeit eine Parameterschätzung des Stoffübergangskoeffizienten von Benzol durchzuführen.

Die in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit experimentell ermittelten Umsätze sind in Abbildung 7-8 den simulierten Umsätzen bei der entsprechenden Gesamtvolumenströmung gegenübergestellt. Zur Simulation der Umsätze wurden die Stoffübergangskoeffizienten aus der Parameterschätzung verwendet.

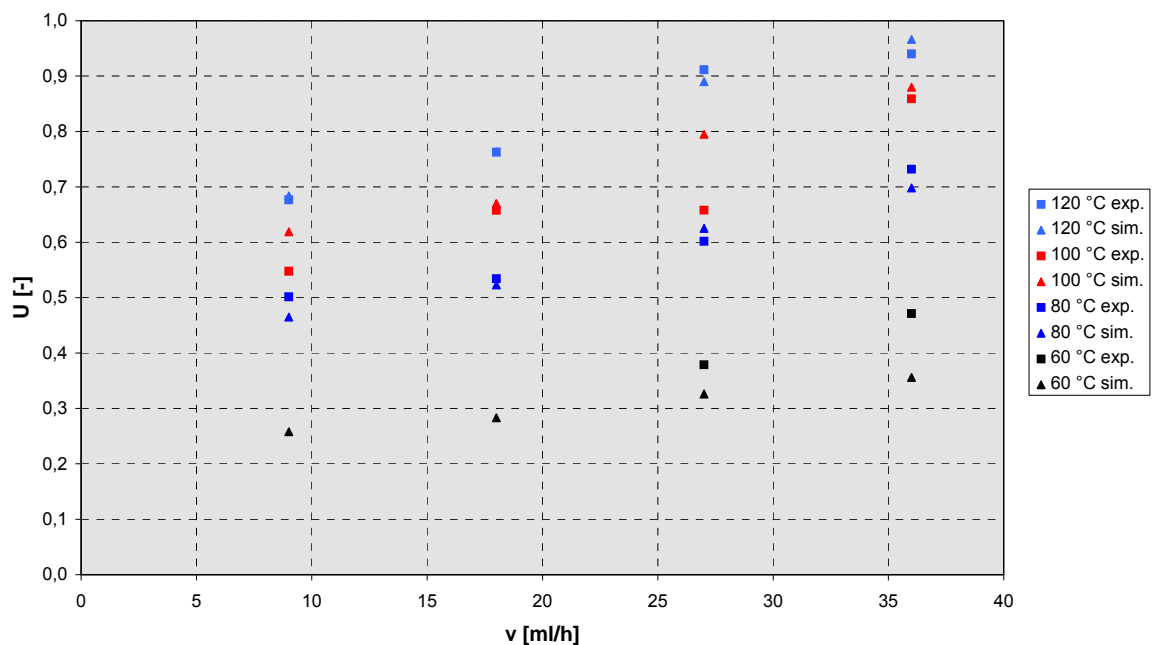


Abbildung 7-8: Parameterschätzung des Stoffübergangskoeffizienten von Benzol in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom

Wie bereits die Parameterschätzung des Stoffübergangskoeffizienten auf Basis des Umsatzprofils entlang des Kapillarmikroreaktors führt auch die Parameterschätzung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit des Gesamtvolumenstroms zu einer sehr guten Übereinstimmung der simulierten Umsätze mit den experimentell ermittelten Umsätzen (s. Abb. 7-8).

In Tabelle 7-5 sind die Stoffübergangskoeffizienten von Benzol in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom aufgestellt, die aus der Parameterschätzung ermittelt wurden.

Tabelle 7-5: geschätzte Stoffübergangskoeffizienten von Benzol in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom

Gesamt- volumenstrom	9 ml/h	18 ml/h	27 ml/h	36 ml/h
Stoffübergangs- koeffizient	$2,30 \cdot 10^{-3}$ m/s	$3,15 \cdot 10^{-3}$ m/s	$4,70 \cdot 10^{-3}$ m/s	$6,93 \cdot 10^{-3}$ m/s

In Abbildung 7-9 sind neben den durch die Parameterschätzung ermittelten Stoffübergangskoeffizienten von Benzol im Kapillarmikroreaktor auch die mit Gleichung 7-8a aus den Stoffübergangskoeffizienten berechneten Grenzschichtdicken des Filmmodells in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom aufgetragen.

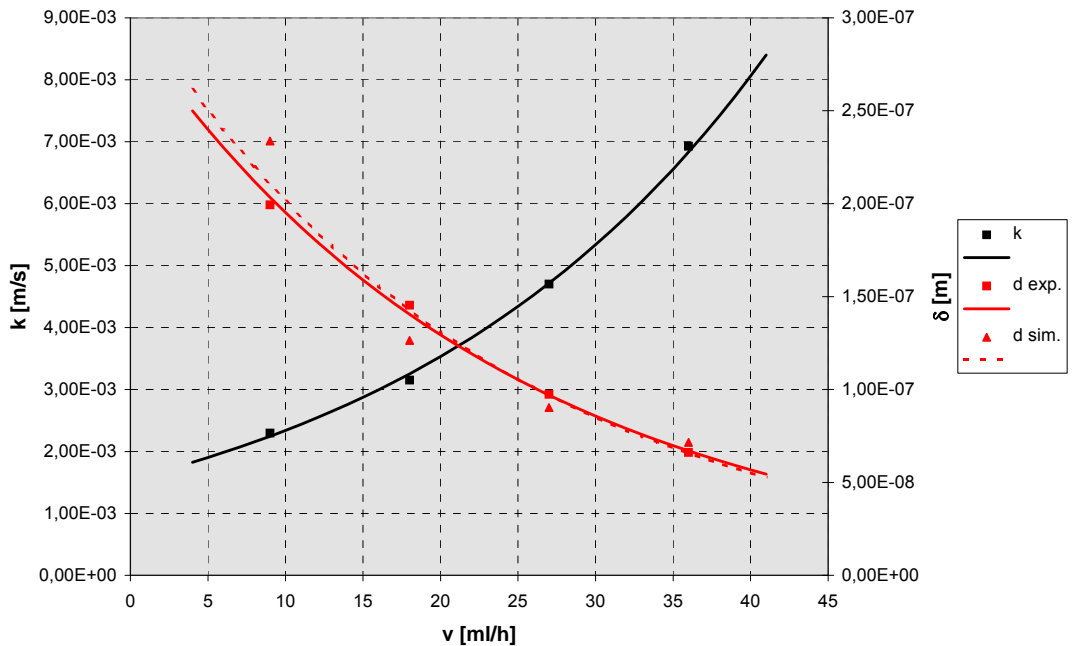


Abbildung 7-9: Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom

In Abbildung 7-9 ist der Anstieg des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit des Gesamtvolumenstroms deutlich zu erkennen, der durch die Parameterschätzung ermittelt wurde. Die in Abschnitt 5.3 getroffene Annahme, dass es bei Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Erhöhung des Stofftransports und damit zur Erhöhung des Umsatzes kommt, wird durch die geschätzten Stoffübergangskoeffizienten belegt.

Die sich aus der Parameterschätzung ergebene Abnahme der Grenzschichtdicke in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom wurde bereits bei Betrachtung der Ergebnisse der Strömungssimulation im Kapillarmikroreaktor deutlich (s. Abschnitt 6.3). Die aus der Strömungssimulation abgeleitete Grenzschichtdicke ist ebenfalls in Abbildung 7-9 dargestellt. Wenn man den Verlauf, der sich aus der Strömungssimulation ergibt, mit dem vergleicht, der durch die Parameterschätzung aus dem ermittelt wurde, so ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Simulationen festzustellen.

Vergleicht man den bei Nitrierungen von Toluol im Rührkessel bestimmten Stoffübergangskoeffizienten, der  $1,1 \cdot 10^{-5}$  m/s [Cha-74] beträgt mit denen, die im Kapillarmikroreaktor gemessen wurden, so stellt man fest, dass der Stoffübergangskoeffizient im Kapillarmikroreaktor um fast zwei Zehnerpotenzen größer ist.

Durch exponentielle Regression des ermittelten Stoffübergangskoeffizienten von Benzol erhält man eine Korrelationsgleichung (s. Gl. 7-13), mit welcher der Stoffübergangskoeffizient im Kapillarmikroreaktor in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom berechnet werden kann.

$$k_B = k_{B,0} \cdot e^{k_{B,1} \cdot V_{ges}} \quad (\text{Gl. 7-13})$$

Tabelle 7-6 enthält die Konstanten der exponentiellen Korrelationsgleichung zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten von Benzol in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom aufgeführt.

Tabelle 7-6: Konstanten zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten von Benzol

	Benzol
$k_{B,0}$	$1,549 \cdot 10^{-3}$ m/s
$k_{B,1}$	$4,123 \cdot 10^{-2}$

## 7.2.2 Bestimmung der Kinetik der Nebenreaktionen

Durch die Parameterschätzung des Stoffübergangskoeffizienten von Benzol sind alle notwendigen Versuchsparameter für das entwickelte Modell vorhanden, um die Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor bei verschiedenen Temperaturen und Gesamtvolumenströmen simulieren zu können. Um mit dem Modell auch die in Abbildung 7-10 dargestellten Nebenreaktionen beschreiben zu können, muss dieses erweitert werden.



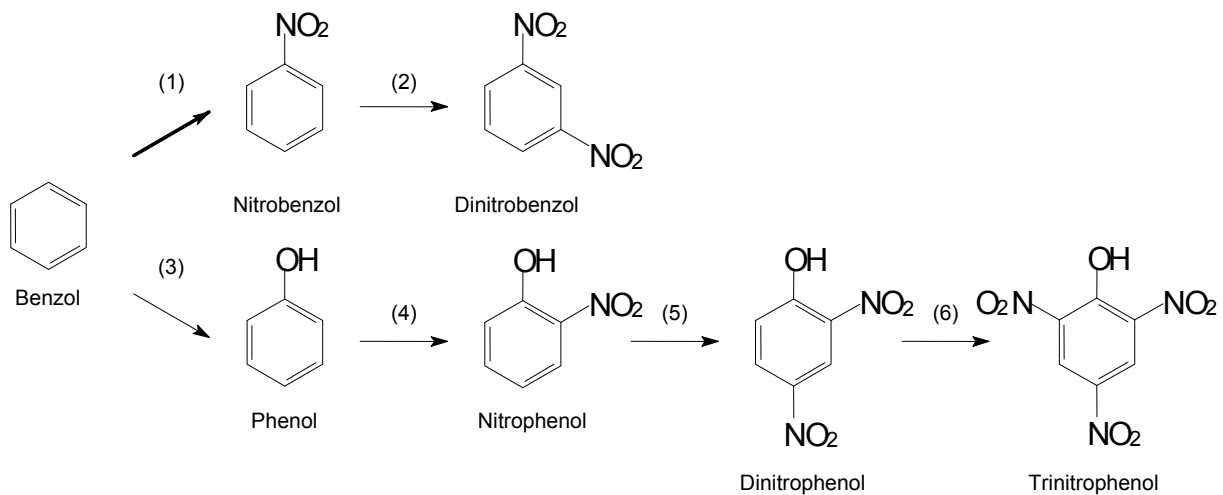


Abbildung 7-10: Reaktionsschema der Nitrierung von Benzol und Nebenreaktionen

Wie bereits in Abschnitt 5.3 beschrieben, können die isomeren Dinitrobenzole (1,4-, 1,3- und 1,2-Dinitrobenzol) zusammengefasst und deren Bildung im Modell als Folgereaktion (Reaktion 2) der Nitrierung von Benzol (Reaktion 1) beschrieben werden. Ebenso können auch die phenolischen Nebenprodukte (2-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol) im Modell zusammengefasst und als Parallelreaktion (Reaktion 3) zur Nitrierung von Benzol beschrieben werden. Die eventuell auftretende intermediäre Bildung von Phenol (s. Abschnitt 5.3) ist ebenso wie die Bildung des 2-Nitrophenol als vorgelagerte Reaktionen in die Parallelreaktion (Reaktion 3) zur Nitrierung von Benzol integriert.

Um die beiden Nebenreaktionen zur Bildung der Dinitrobenzole und zur Bildung der phenolischen Nebenprodukte mit dem Modell beschreiben zu können, muss dieses um die Stoffmengenbilanzen der Nebenkomponenten für die organische und die wässrige Phase sowie den Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen der Nebenreaktionen erweitert werden.

Die Stoffmengenbilanzen des erweiterten Modells für die Hauptkomponenten sowie die Nebenprodukte der organischen Phase in sind in den Gleichungen 7-14a - d aufgeführt.

$$\frac{dn_B}{dt} = -\dot{n}_{B,\text{Film}} \quad (\text{Gl. 7-14a})$$

$$\frac{dn_{NB}}{dt} = \dot{n}_{NB, \text{Film}} \quad (\text{Gl. 7-14b})$$

$$\frac{dn_{DNB}}{dt} = \dot{n}_{DNB, \text{Film}} \quad (\text{Gl. 7-14c})$$

$$\frac{dn_{NP}}{dt} = \dot{n}_{NP, \text{Film}} \quad (\text{Gl. 7-14d})$$

Die Stoffmengenbilanzen des um die Nebenreaktionen erweiterten Modells für die Hauptkomponente und die Nebenprodukte der wässrigen Phase sind in den Gleichungen 7-15a - g aufgeführt.

$$\frac{dn_B}{dt} = \dot{n}_{B, \text{Film}} - r_1 \cdot V_{\text{wäss}} - r_2 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-15a})$$

$$\frac{dn_{NB}}{dt} = -\dot{n}_{NB, \text{Film}} + r_1 \cdot V_{\text{wäss}} - r_2 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-15b})$$

$$\frac{dn_{\text{HNO}_3}}{dt} = -r_1 \cdot V_{\text{wäss}} - 2 \cdot r_3 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-15c})$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{dt} = 0 \quad (\text{Gl. 7-15d})$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = r_1 \cdot V_{\text{wäss}} + r_2 \cdot V_{\text{wäss}} + r_3 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-15e})$$

$$\frac{dn_{DNB}}{dt} = -\dot{n}_{DNB, \text{Film}} + r_2 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-15f})$$

$$\frac{dn_{NP}}{dt} = -\dot{n}_{NP, \text{Film}} + r_3 \cdot V_{\text{wäss}} \quad (\text{Gl. 7-15g})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen der homogenen Nebenreaktionen sind in den Gleichungen 7-16a und b aufgeführt.

$$r_2 = k_{2,r_2} \cdot c_{\text{HNO}_3} \cdot c_{NB} \quad (\text{Gl. 7-16a})$$

$$r_3 = k_{2,r_3} \cdot c_{\text{HNO}_3} \cdot c_B \quad (\text{Gl. 7-16b})$$

Da die Stoffübergangskoeffizienten von Nitrobenzol oder den Nebenprodukten wie auch die Verteilungskoeffizienten und die Diffusionskoeffizienten nicht bekannt sind, wurde der aus der Parameterschätzung ermittelte Stoffübergangskoeffizient von Benzol verwendet.

Für die Parameterschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Bildung der Dinitrophenole und der phenolischen Nebenprodukte wurden die experimentell ermittelten Profile der Nebenproduktkonzentrationen entlang des Kapillarmikroreaktors verwendet (s. Abschnitt 5.1), die ebenfalls mit den in Tabelle 7-3 aufgeführten Versuchsparametern bestimmt wurden.

Abbildungen 7-11a und b zeigen sowohl die experimentell ermittelten Nebenproduktmengen als auch die simulierten Konzentrationsverläufe an Dinitrophenolen und phenolischen Nebenprodukten bei den Reaktionstemperaturen von 60°C, 80°C, 100°C und 120°C. Für die Simulationen der Nebenproduktkonzentrationen wurden die aus der Parameterschätzung ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verwendet.

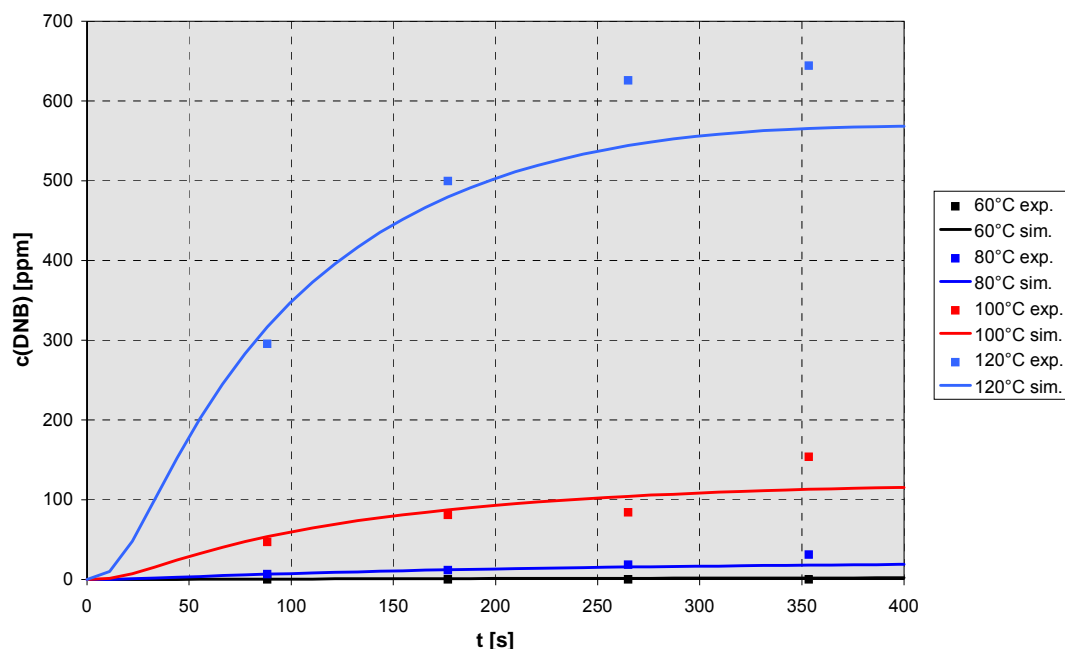


Abbildung 7-11a: Parameterschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Bildung der Dinitrobenzole (Reaktion 2) anhand der experimentell bestimmten Nebenproduktanteile

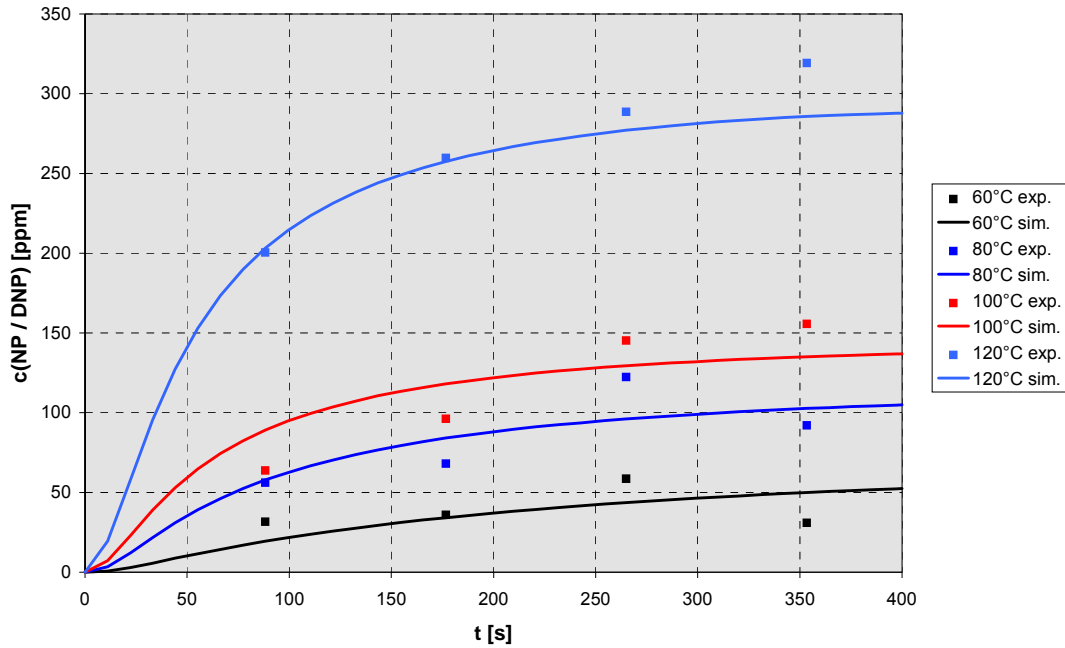


Abbildung 7-11b: Parameterschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Bildung der phenolischen Nebenprodukte (Reaktion 3) anhand der experimentell bestimmten Nebenproduktanteile

Die mit den aus der Parameterschätzung ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durchgeführten Simulationen der Konzentrationsverläufe an Dinitrophenolen und phenolischen Nebenprodukten zeigen in Abbildungen 7-11a und b sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Nebenproduktmengen auf.

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Bildung der Dinitrobenzole (Reaktion 2) und für die Bildung der phenolischen Nebenprodukte (Reaktion 3) sind in Tabelle 7-7 aufgeführt.

Tabelle 7-7: geschätzte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Bildung der Dinitrobenzole und der Bildung der phenolischen Nebenprodukte

Temperatur	60°C	80°C	100°C	120°C
$k_{2, r2}$	-	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$7,59 \cdot 10^{-5}$
		l/mol/s	l/mol/s	l/mol/s
$k_{2, r3}$	$8,73 \cdot 10^{-6}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
	l/mol/s	l/mol/s	l/mol/s	l/mol/s

Trägt man die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in einem Arrhenius-Diagramm auf, so lassen sich deren kinetische Parameter mit Gleichung 7-17 bestimmen.

$$\ln(k_{2,f}) = \ln(k_{0,f}) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 7-17})$$

Die Arrhenius-Diagramme sind in Anhang L abgebildet, die aus den Diagrammen ermittelten präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien sind in Tabelle 7-8 aufgeführt.

Tabelle 7-8: kinetische Parameter der Bildung der Dinitrobenzole (Reaktion 2) und der Bildung der phenolischen Nebenprodukte (Reaktion 3)

	Bildung der Dinitrobenzole (Reaktion 2)	Bildung der phenolischen Nebenprodukte (Reaktion 3)
$k_0$	$1,57 \cdot 10^9$ l/mol/s	$1,04 \cdot 10^9$ l/mol/s
$E_a$	100,1 kJ/mol	89,9 kJ/mol

Vergleicht man die ermittelten Aktivierungsenergien mit denen der Nitrierung von Benzol, die im Bereich von 50 kJ/mol bis 75 kJ/mol liegt, so stellt man fest, dass die anhand der experimentell ermittelten Umsatz- und Nebenproduktprofilen getroffenen Annahmen über die Aktivierungsenergien zutreffen (s. Abschnitt 5.1).

Die Aktivierungsenergie der Dinitrobenzolbildung (Reaktion 2) ist höher als die der Nitrierung von Benzol (Reaktion 1)

$$E_{a,2} > E_{a,1}$$

Ebenso ist die Aktivierungsenergie der Bildung des 2,4-Dinitrophenols (Reaktion 3) höher als die der Benzolnitrierung (Reaktion 1)

$$E_{a,3} > E_{a,1}$$

Für die Aktivierungsenergien der Reaktionen gilt folgende Reihenfolge

$$E_{a,2} > E_{a,3} > E_{a,1}$$

### 7.2.3 Untersuchung der strukturierten Temperaturführung

Während das Ziel der experimentellen Untersuchungen der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor war, möglichst isotherme Reaktionsbedingungen zur Bestimmung der Umsätze und der Anteile an Nebenprodukten zu gewährleisten, ist es mit dem aufgestellten Modell auch möglich, den Einfluss einer strukturierten Temperaturführung auf die Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor zu untersuchen. Das Ziel der strukturierten Temperaturführung ist es, durch Wahl eines geeigneten Temperaturprofils möglichst optimale Reaktionsbedingungen zur Steigerung des Umsatzes und der Selektivität einer Reaktion zu finden.

Referenz für die Untersuchung unterschiedlicher Temperaturprofile ist eine Simulation der isothermen Fahrweise bei einer Temperatur von 80°C, die nach einer Verweilzeit von 1080 s einen Umsatz von 99,0% erreicht, der mit industriellen Umsätzen vergleichbar ist (s. Abschnitt 2.3). Die Verweilzeit von 1080 s würde einem Kapillarmikroreaktor bei einem Durchmesser von 0,75 mm und einem Gesamtvolumenstrom von 18 ml/h mit einer Länge von ca. 12 m entsprechen. Die berechneten Konzentrationen der Nebenprodukte betragen für 2-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol 110 ppm und für die Dinitrobenzole 23 ppm.

In Abbildung 7-12 sind sechs verschiedene Temperaturprofile mit variierenden Temperaturen entlang des Kapillarmikroreaktors dargestellt, die für die Simulation der Nitrierung von Benzol verwendet wurden. Um die Simulationsergebnisse trotz unterschiedlicher Temperaturprofile miteinander vergleichen zu können, wurden alle Temperaturprofile so strukturiert, dass sie einer mittleren Temperatur von 80°C entsprechen und die Verweilzeit mit 1080 s konstant gehalten wird. Sowohl die mittlere Temperatur als auch die Verweilzeit der Temperaturprofile entsprechen denen der Referenz. Als Temperaturprofile wurden Profile mit zwei konstanten Temperaturen (Temperaturprofil 1 und 2), mit konstant steigendem bzw. konstant sinkenden Temperaturen (Temperaturprofil 3 und 4) und mit Temperaturspitze bzw. Temperatursenke (Temperaturprofil 5 und 6) gewählt.

In der Simulation wurde für jedes der Temperaturprofile sowohl der Umsatz als auch die Konzentrationen der phenolischen Nebenprodukte und der Dinitrobenzole ermittelt, die ebenfalls in Abbildung 7-12 aufgeführt sind.

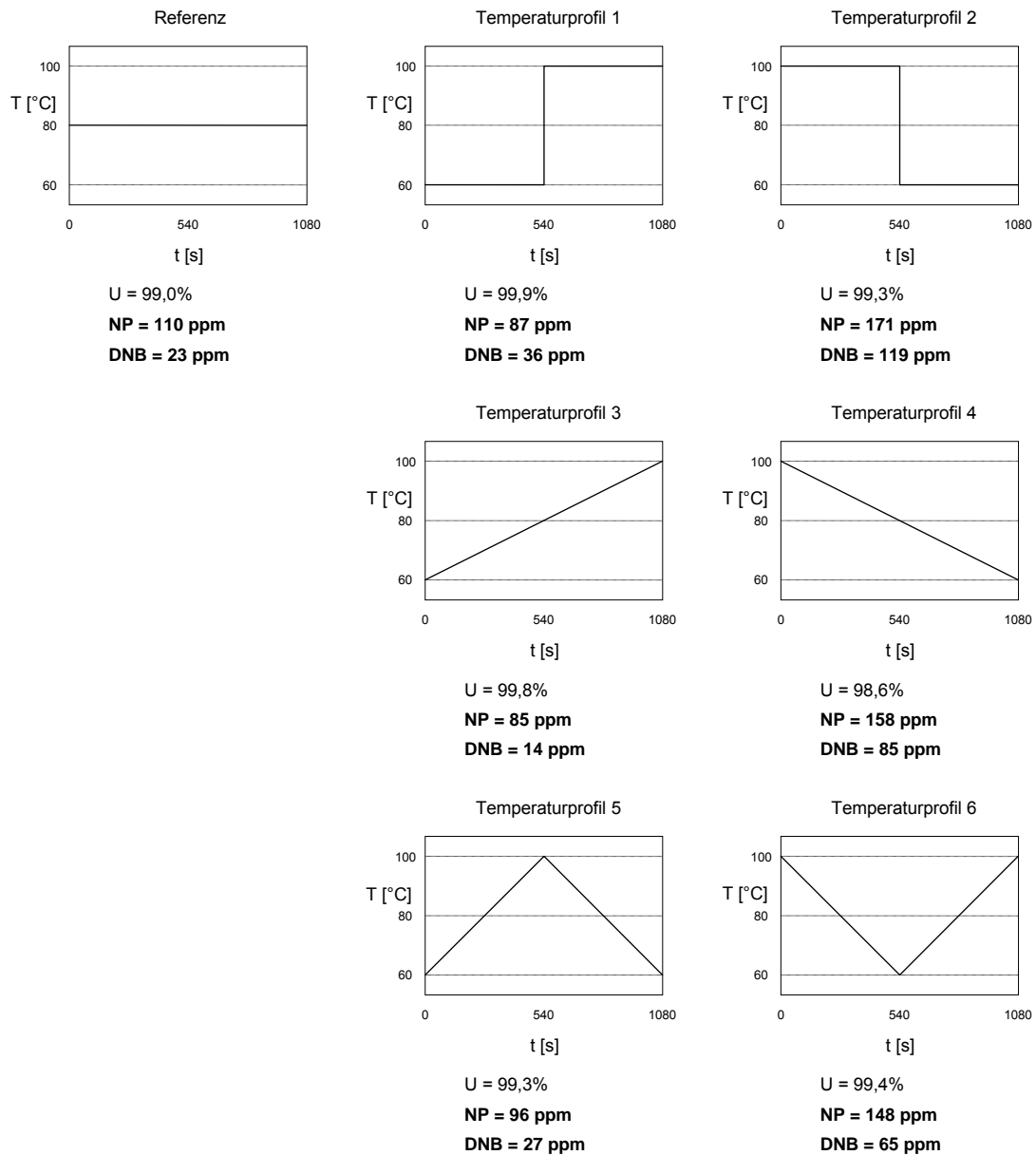


Abbildung 7-12: Umsatz und Nebenproduktanteile der Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturprofilen

Vergleicht man die berechneten Umsätze der einzelnen Temperaturprofile in Abbildung 7-12 miteinander, so stellt man fest, dass diese sich aufgrund derselben mittleren Temperatur von 80°C nur geringfügig voneinander unterscheiden und nur innerhalb eines geringen Bereiches von 98,6% bis 99,9% variieren. Dagegen weisen die Konzentrationen der Nebenprodukte bei den unterschiedlichen Temperaturprofilen trotz ähnlich hoher Umsätze in den Simulationen eine recht große

Bandbreite im Bereich von 85 ppm bis 171 ppm für die phenolischen Nebenprodukte und von 14 ppm bis 119 ppm für die Dinitrobenzole auf.

Um die Simulationsergebnisse in Hinblick auf die erreichten Nebenproduktkonzentrationen besser miteinander vergleichen zu können, wurden die Konzentrationen an phenolischen Nebenprodukten und an Dinitrobenzolen für jedes Temperaturprofil in Abbildung 7-13 aufgetragen.

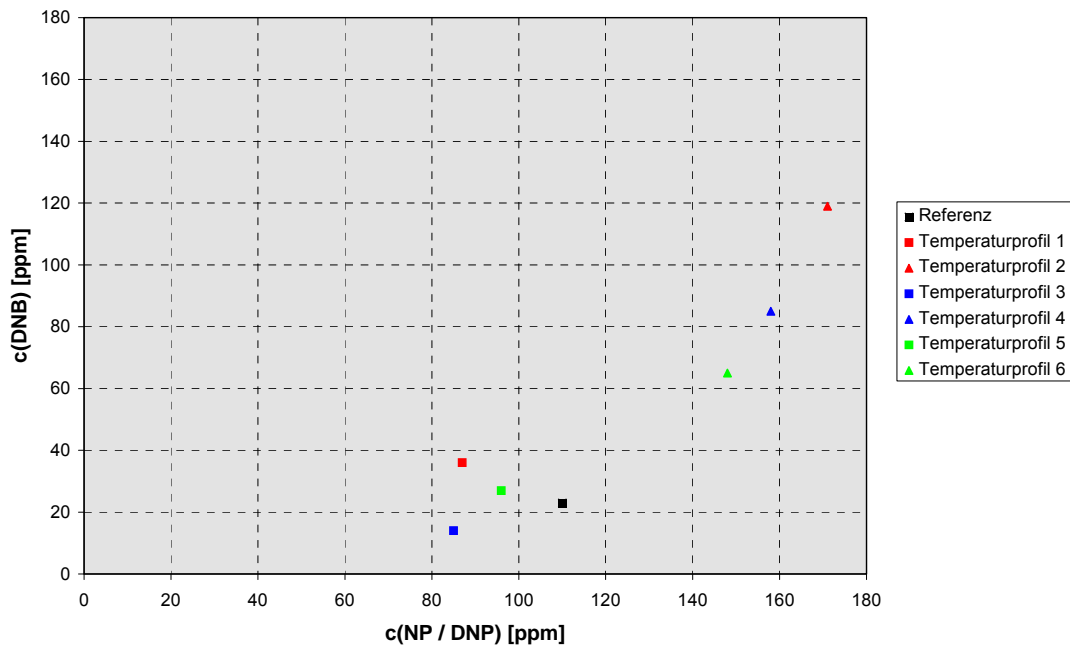


Abbildung 7-13: Anteile der phenolischen Nebenprodukte und der Dinitrobenzole bei unterschiedlichen Temperaturprofilen

Abbildung 7-13 macht sehr gut deutlich, dass vier Simulationsergebnisse, darunter auch die des Referenz-Temperaturprofils sehr geringe Mengen sowohl an phenolischen Nebenprodukten als auch an Dinitrobenzolen aufweisen, während die anderen drei Temperaturprofile zu teilweise deutlich höheren Nebenproduktanteilen führen. Vergleicht man die vier Temperaturprofile mit den geringen Nebenproduktmengen (Referenz, Temperaturprofil 1, Temperaturprofil 3 und Temperaturprofil 5), so stellt man fest, dass diese entweder eine konstante Temperatur besitzen oder im vorderen Verweilzeitbereich eine geringe Temperatur aufweisen als im mittleren oder hinteren Verweilzeitbereich.



Die geringsten Mengen an Nebenprodukte weist das Temperaturprofil 3 mit konstant steigender Temperatur entlang des Kapillarmikroreaktors auf. Dieses Temperaturprofil erreicht sowohl bei den dinitrierten Phenolen mit 85 ppm als auch bei den Dinitrobenzolen mit 14 ppm die geringsten Nebenproduktkonzentrationen aller simulierten Temperaturprofile. Gleichzeitig weist das Temperaturprofil 3 einem sehr hohen Umsatz von 99,8% auf, der nur geringfügig durch einen Umsatz von 99,9% bei Temperaturprofil 1 übertroffen wird.

Durch die konstant steigende Temperatur weist das Temperaturprofil 3 im vorderen Verweilzeitbereich, bei dem die Salpetersäurekonzentration und ebenso die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr hoch sind, eine geringe Reaktionstemperatur auf. Da bei geringer Reaktionstemperatur die Selektivität sehr hoch ist, kommt es kaum zur Bildung von Nebenprodukten. Im hinteren Verweilzeitbereich, in dem die Temperatur erhöht werden muss, um die vorgegebene mittlere Temperatur zu erreichen, hat die Konzentration der Salpetersäure durch die Reaktion abgenommen, so dass sich die durch die Temperaturerhöhung verringerte Selektivität nicht mehr all zu stark auf die Nebenproduktbildung auswirken kann. Dadurch zeigt das Temperaturprofil 3 mit der kontinuierlich steigenden Temperatur einen hohen Umsatz bei gleichzeitig geringem Anteil an Nebenprodukten auf.

Da die Simulation der unterschiedlichen Temperaturprofile bereits gezeigt hat, dass dieses einen Einfluss auf den Umsatz und die Bildung der Nebenprodukte besitzt, soll mit dem aufgestellten Modell das optimale Temperaturprofil entlang des Kapillarmikroreaktors ermittelt werden. Dazu wurde die vorgegebene Verweilzeit von 1080 s in sechs gleich große Bereiche von jeweils 180 s unterteilt. Mit dem Optimierer gOPT von gPROMS wurden die optimalen Temperaturen der einzelnen Bereiche zur Minimierung der Summe der Nebenprodukte ermittelt. Als Randbedingung des Optimierers wurde vorgegeben, dass die mittlere Temperatur wie auch bei den anderen simulierten Temperaturprofilen 80°C betragen muss und ein Mindestumsatz von 99,0% erreicht werden sollte.

In Abbildung 7-14 ist das durch gOPT berechnete optimierte Temperaturprofil der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor dargestellt.

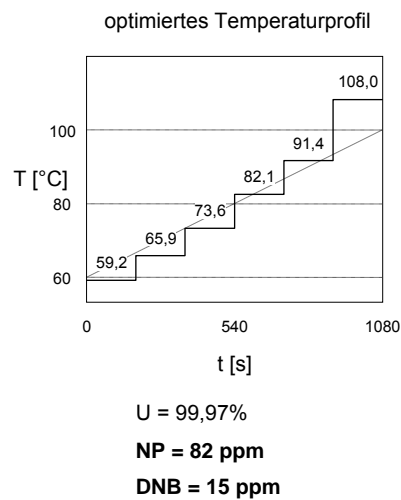


Abbildung 7-14: optimiertes Temperaturprofil der Nitrierung von Benzol

Durch die Optimierung des Temperaturprofils in Abbildung 7-14 wurde im Vergleich zum besten Temperaturprofil mit kontinuierlich ansteigender Temperatur (Temperaturprofil 3) eine nochmalige Absenkung der Nebenproduktmenge bei gleichzeitiger Erhöhung des Umsatzes auf 99,97% erreicht.

Überprüft man die in industriellen Verfahren eingesetzten Temperaturprofile, so stellt man fest, dass sowohl im isothermen Verfahren als auch im adiabaten Verfahren die Temperaturprofile mit zunehmender Verweilzeit steigen. Im isothermen Verfahren nimmt die Reaktionstemperatur von 35°C bis 40°C im ersten Rührkessel bis auf 55°C bis 60°C im letzten Rührkessel (s. Abschnitt 2.3.1) zu. Im adiabaten Verfahren steigt die Temperatur aufgrund der adiabaten Temperaturerhöhung von zunächst 60°C - 80°C auf bis zu 120°C an. Der durch die Simulation festgestellte Selektionsvorteil bei steigendem Temperaturprofil ist somit bereits in den angewandten industriellen Verfahren umgesetzt worden.

Da das adiabate Verfahren aufgrund der leichteren Wasserabtrennung in der Säureaufbereitung wirtschaftliche Vorteile gegenüber dem isothermen Verfahren hat, wird auch ein adiabates Temperaturprofil durch die Simulation untersucht. Zur Simulation des adiabaten Temperaturprofils wurde eine einfache Entalpiebilanz in das Modell integriert, die die adiabate Temperaturerhöhung anhand des Umsatzes (s. Gl. 7-18) berechnet.

$$T = T_0 + U \cdot \Delta T_{ad} \quad (\text{Gl. 7-18})$$

Die Berechnung der adiabaten Temperaturerhöhung erfolgt mit Gleichung 7-19. Da die Reaktionsenthalpie von der wässrigen und der organischen Phase gemeinsam aufgenommen wird, wird zur Berechnung eine mittlere Wärmekapazität verwendet.

$$\Delta T_{ad} = \frac{n_{\text{HNO}_3} \cdot \Delta_r H}{\sum_i c_{p,i} \cdot n_i} \quad (\text{Gl. 7-19})$$

In Abbildung 7-15 ist das für die Simulation verwendete adiabate Temperaturprofil dargestellt. Da das adiabate Temperaturprofil wiederum eine mittlere Temperatur von 80°C aufweisen sollte und die adiabate Temperaturerhöhung unter den betrachteten Bedingungen mit 37,5°C sehr hoch ist, muss das Temperaturprofil unterhalb von 60°C beginnen und steigt auf über 90°C an.

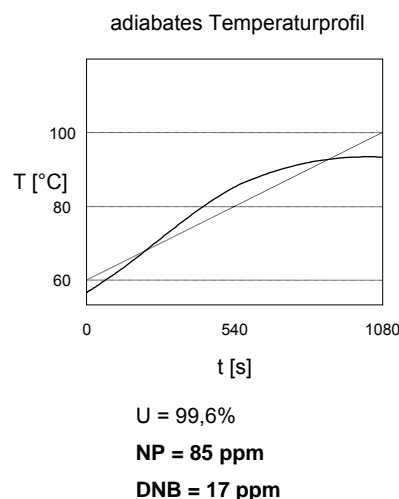


Abbildung 7-15: adiabates Temperaturprofil der Nitrierung von Benzol

Anhand des Verlaufes des adiabaten Temperaturprofils ist zu erkennen, dass es nicht vollständig dem optimierten Temperaturprofil entspricht. Im vorderen Verweilzeitbereich besitzt das adiabate Temperaturprofil aufgrund der notwendigen thermischen Induktionsphase die für eine hohe Selektion geeignete geringe Reaktionstemperatur, aber insbesondere im mittleren Verweilzeitbereich steigt die Temperatur aufgrund der adiabaten Temperaturerhöhung so stark an, dass sie den optimalen Bereich verlässt. Im hinteren Reaktorbereich, in dem das optimale Temperaturprofil die größte Temperaturerhöhung aufweist, ist die adiabate Reaktion bereits so weit fortgeschritten, dass es kaum noch zu nennenswerten Umsatz- und Temperaturerhöhungen kommt.

Beim adiabaten Temperaturprofil sinkt gegenüber dem optimierten Temperaturprofil somit der Umsatz marginal auf 99,6%, während die Konzentrationen der Nebenprodukte leicht ansteigen. So steigt die Konzentration der Nitrophenole um 3 ppm auf 85 ppm und die Konzentration der Dinitrobenzole um 2 ppm auf 17 ppm an. Die Simulation der verschiedenen Temperaturprofile hat durch die geringen Abweichungen bei Umsatz und Nebenproduktanteilen zwischen dem adiabaten Temperaturprofil und dem optimierten Temperaturprofil gezeigt, dass das produktiv genutzte adiabate Verfahren nahezu die optimal mögliche Selektivität erreicht, wenn eine Temperatursteigerung während der Reaktion aufgrund der damit höheren Wirtschaftlichkeit der Säureaufbereitung notwendige Voraussetzung ist.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die experimentellen Untersuchungen der industriell wichtigen Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor haben zusammen mit der optischen Untersuchung der Strömung im Kapillarmikroreaktor, der numerischen Strömungssimulation und der Modellierung und Simulation der Nitrierungsreaktion im Kapillarmikroreaktor zahlreiche Ergebnisse geliefert, die in verschiedener Hinsicht genutzt werden können.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung im Kapillarmikroreaktor haben aufgrund der gleichmäßigen Reaktionsbedingungen mit einheitlicher Temperatur und gleichmäßigen Strömungsverhältnissen gezeigt, dass sowohl die Reaktionstemperatur als auch der Stoffübergang nicht nur einen großen Einfluss auf die Nitrierung von Benzol besitzen, sondern ebenso auf die Bildung der Nebenprodukte wie den Dinitrobenzolen oder den einfach oder mehrfach nitrierten Phenolen. So ergaben die Untersuchungen im Kapillarmikroreaktor bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, dass die beiden Gruppen der Nebenprodukte unterschiedlich gebildet werden. Während die phenolischen Nebenprodukte wie auch die Hauptreaktion von der zunehmenden Strömungsgeschwindigkeit profitieren, wird der Anteil der Dinitrobenzolen mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit verringert. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Nebenproduktgruppen bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit zeigt, dass es sich bei der Bildung der phenolischen Nebenprodukte um eine konkurrierende Parallelreaktion zur Nitrobenzolreaktion handelt, während die Bildung der Dinitrobenzole eine Folgereaktion zur Nitrierung von Benzol ist. Die Untersuchungen der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor konnten aufgrund der einfach möglichen Änderung der Strömungsverhältnisse Einblicke in das komplexe Reaktionsschema der Benzolnitrierung und deren Nebenreaktionen geben und somit die in der Literatur aufgestellten Reaktionsmechanismen belegen, die davon ausgegangen sind, dass es bei der Nitrierung von Benzol auch zu einer Bildung von intermediär auftretendem Phenol kommt.

Durch die Simulation des für die Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor aufgestellten Modells, war es mit den bei experimentellen Untersuchungen gemessenen Umsatz- und Nebenproduktprofilen entlang des Kapillarmikroreaktors möglich, Parameterschätzungen von durch die Untersuchungen nicht zugänglichen Reaktionsparametern durchzuführen. So konnte der Stoffübergangskoeffizient von Benzol im Kapillarmikroreaktor, aber auch die kinetischen Parameter der Nebenreaktionen ermittelt werden. Da die kinetischen Parameter vom Reaktortyp unabhängig sind, können diese auch in Modellierungen von industriellen Reaktoren wie Rührkesseln oder Strömungsrohre verwendet werden.

Mit der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor konnte aber auch demonstriert werden, wie gut dieser Mikroreaktor, bei dem der geringe Durchmesser der Kapillare die Mikrostruktur bildet, zur Untersuchung zweiphasiger flüssig-flüssig-Reaktionen eingesetzt werden kann. Der Kapillarmikroreaktor hat bei den experimentellen Untersuchungen gezeigt, dass er aufgrund seines modularen Aufbaus sehr gut zur Untersuchungen von Reaktionen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden kann, da sich unterschiedliche Reaktionsbedingungen wie beispielsweise unterschiedliche Reaktionstemperaturen oder unterschiedliche Verweilzeit- oder Strömungsbedingungen in dem Mikroreaktor sehr einfach einstellen lassen.

Neben dem Vorteil des Kapillarmikroreaktors, die zu untersuchende Reaktion aufgrund des geringen Durchmessers der Kapillare unter einer konstanten Reaktionstemperatur ablaufen zu lassen, besitzt der Kapillarmikroreaktor zusätzlich den Vorteil, dass sich bei der zweiphasigen flüssig-flüssig-Reaktion der Benzolnitrierung unter den verwendeten Reaktionsbedingungen eine sehr gleichmäßige zweiphasige Pfropfenströmung in dem Mikroreaktor ausbildet. Die optische Untersuchung der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung hat gezeigt, dass diese aus einzelnen Pfropfen aus wässriger und organischer Phase besteht, die sich untereinander abwechseln. Die in dem T-Stück gebildeten Pfropfen zeichnen sich, wie die Untersuchungen gezeigt haben, durch ein sehr gleichmäßiges Pfropfenvolumen aus, so dass Untersuchungen von heterogenen zweiphasigen Reaktionen bei sehr gleichmäßigen und wohldefinierten Bedingungen für den Stofftransport ablaufen können.

Die bei der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor aufgetretene Intensivierung des Stofftransportes durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit konnte mit der in der Strömungssimulation der zweiphasigen flüssig-flüssig Pfropfenströmung visualisierten Zirkulationsströmung, die mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit verstärkt wird, belegt werden.

Bei der Untersuchung der Nitrierung von Benzol hat der Kapillarmikroreaktor gezeigt, dass er ein sehr gut geeignetes Messinstrument zur Untersuchung von stark exothermen zweiphasigen flüssig-flüssig-Reaktionen sowie zur Identifizierung derer Leistungsasymptoten ist. Darüber hinaus haben die Untersuchungen der zweiphasigen Pfropfenströmung auch gezeigt, dass sich dieses Reaktorprinzip auch auf andere zweiphasige Reaktionen übertragen lässt, beispielsweise auf heterogen katalysierte Reaktionen wie der Oxidation von Cycloocten unter Phasentransferkatalyse oder auch auf Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von Polymeren mit engen Molmassenverteilungen. Aufgrund der hohen Transparenz der eingesetzten Kapillare sind aber auch photochemische Reaktionen wie die Photonitrosierung von Cyclohexan im Kapillarmikroreaktor unter sehr wohl definierten Reaktionsbedingungen denkbar.

# Anhang A: Produkte des Nitrobenzols

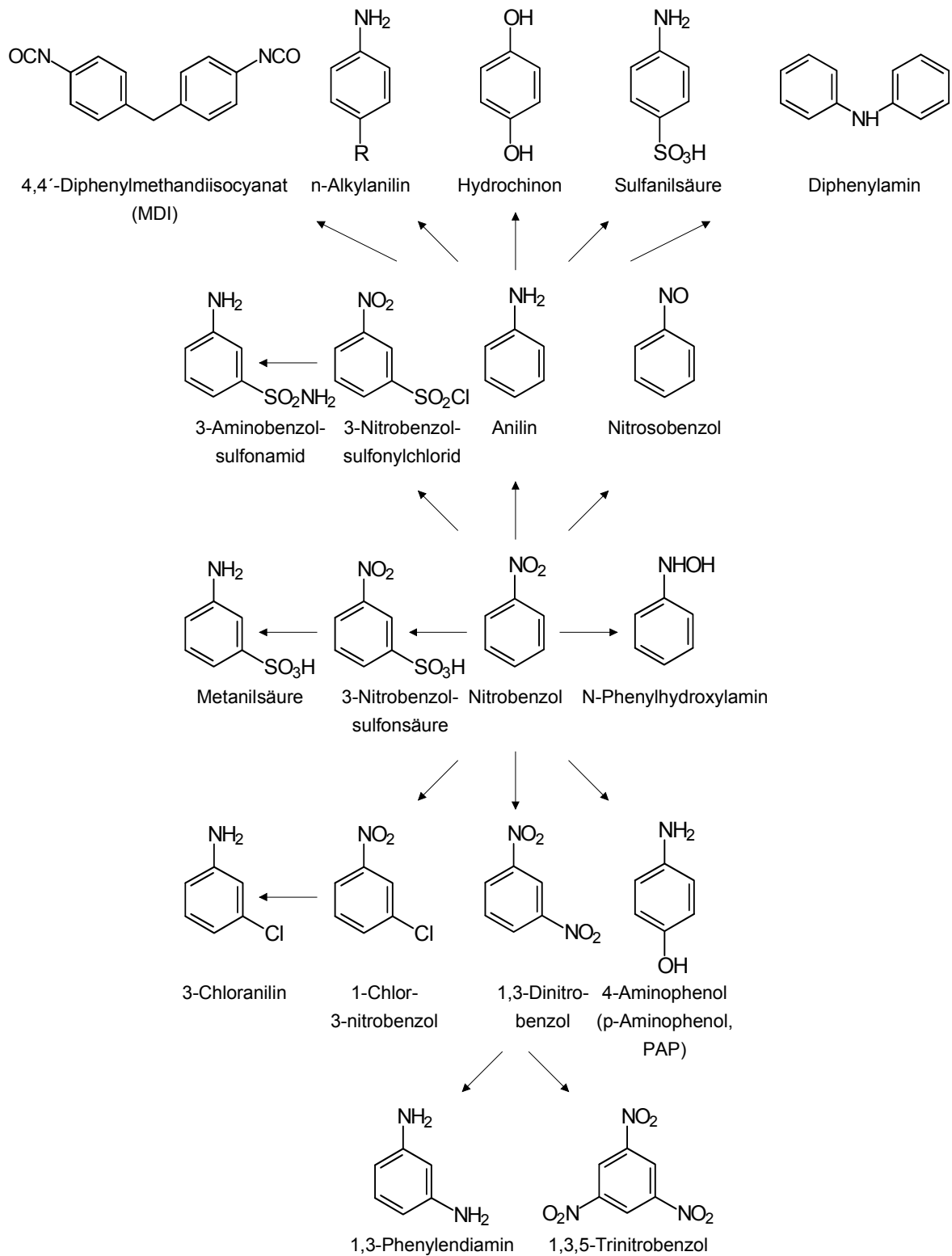


Abbildung A-1: Produkte des Nitrobenzols

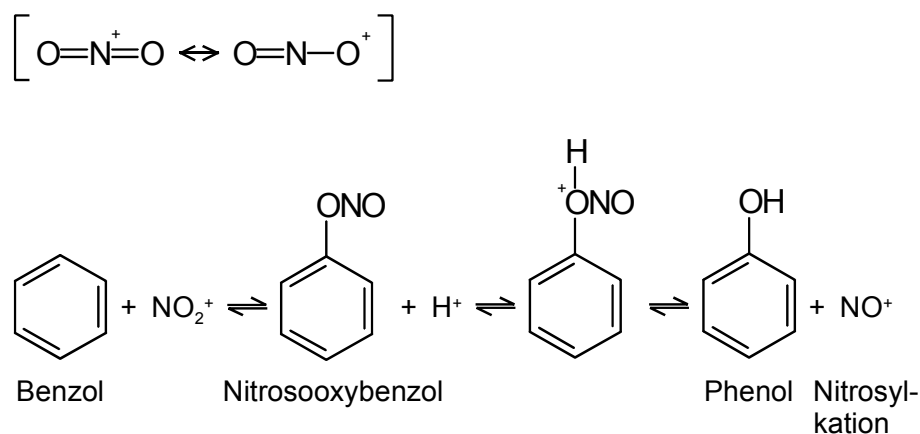


## Anhang B: Reaktionsmechanismen zur Bildung von Nitrophenol

In der Literatur werden drei mögliche Reaktionsmechanismen zur Bildung des Nitrophenols aus Benzol vorgeschlagen [Han-75]. Alle drei gehen davon aus, dass das Nitrophenol direkt aus Benzol gebildet wird und somit eine Parallelreaktion zur Bildung des Nitrobenzols darstellt. Ebenso gehen alle drei Reaktionsmechanismen davon aus, dass Phenol als intermediäre Zwischenstufe bei der Bildung des Nitrophenols entsteht, das sehr rasch abreagiert.

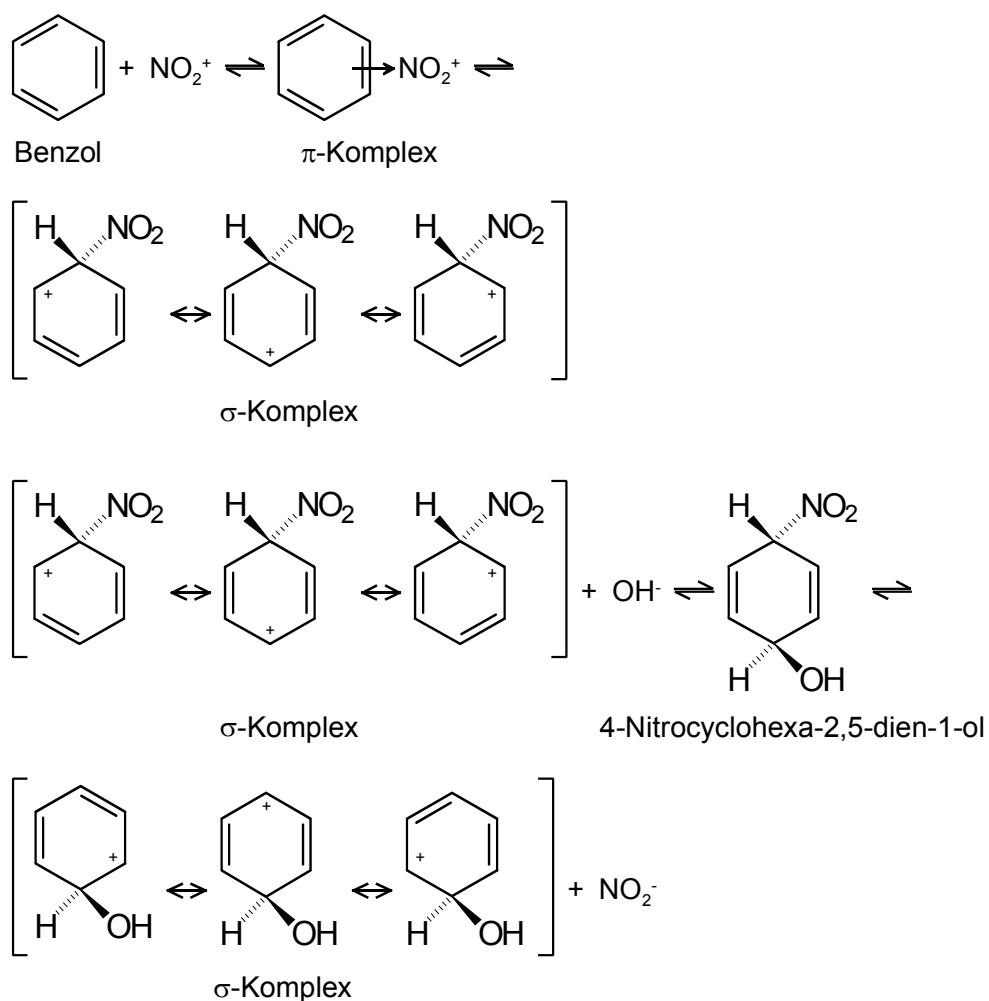
### Reaktionsmechanismus 1

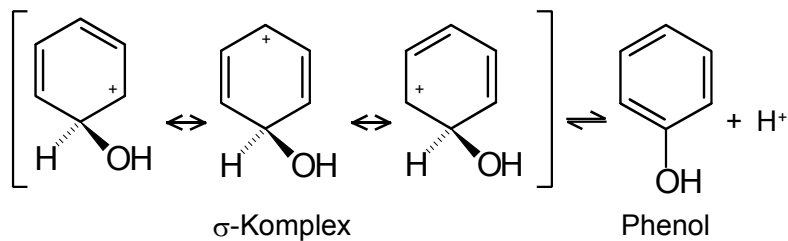
In dem ersten vorgeschlagenen Mechanismus reagiert das Benzol wie auch bei der Nitrierung mit einem Nitroniumion. Im Gegensatz zur Nitrierungsreaktion greift das Nitroniumion allerdings nicht mit dem weniger elektronegativen Stickstoff-Atom, sondern mit einem der Sauerstoff-Atome an dem aromatischen System des Benzols an, wobei das Nitrosooxybenzol, der Nitritester des Phenols entsteht. Da das Nitrosooxybenzol sehr hydrolyseempfindlich ist, wird es in saurer Lösung protoniert und bildet Phenol, wobei das Nitrosylkation abgespalten wird. Das Nitrosylkation reagiert anschließend zur salpetrigen Säure weiter, das in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden konnte. In dieser Redoxreaktion wird Benzol durch das Oxidationsmittel Salpetersäure zu Phenol oxidiert.



## Reaktionsmechanismus 2

Ein alternativer Mechanismus zur Bildung des Phenols geht ebenfalls von Benzol aus. Dabei bildet sich wie bei der Nitrierungsreaktion durch Angriff des Nitroniumions an das Benzol der  $\sigma$ -Komplex. Das positiv geladene Ringsystem des  $\sigma$ -Komplex wird von einem Hydroxid-Anion angegriffen, das sich aus der Autoprotolyse des in der Nitriersäure befindlichen Wassers gebildet hat, wodurch sich mit dem chiralen 4-Nitrocyclohexa-2,5-dien-1-ol eine Zwischenstufe bildet, die unter Abspaltung eines Nitritions in einen zweiten  $\sigma$ -Komplex übergehen, der zur Bildung des Phenols führt. Auch bei diesem Mechanismus handelt es sich um eine Redoxreaktion, bei der das Benzol von der Salpetersäure oxidiert wird. Allerdings entsteht zunächst nicht wie im vorherigen Mechanismus das Nitrosylkation sondern das Nitrition, aus dem durch Protonierung die salpetrige Säure gebildet wird.

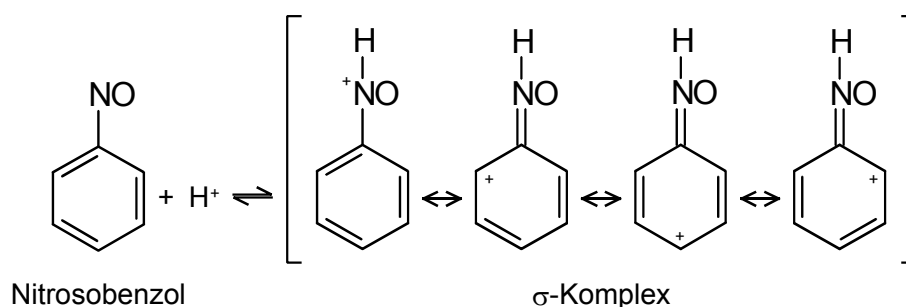
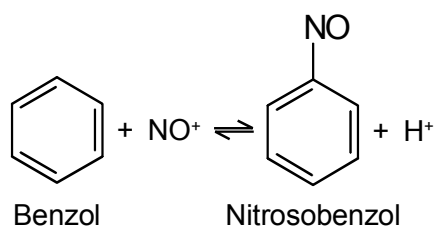
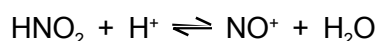


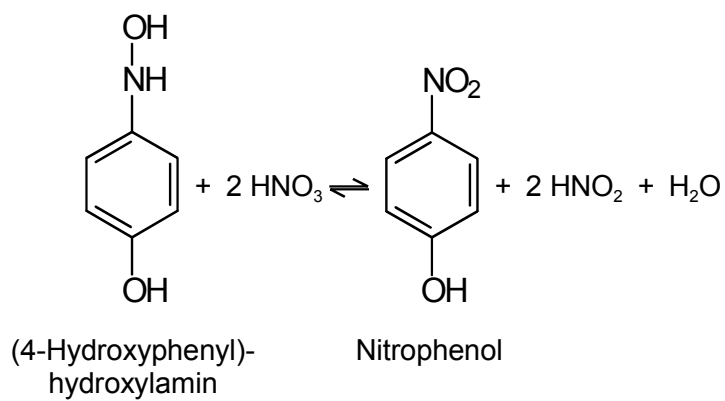
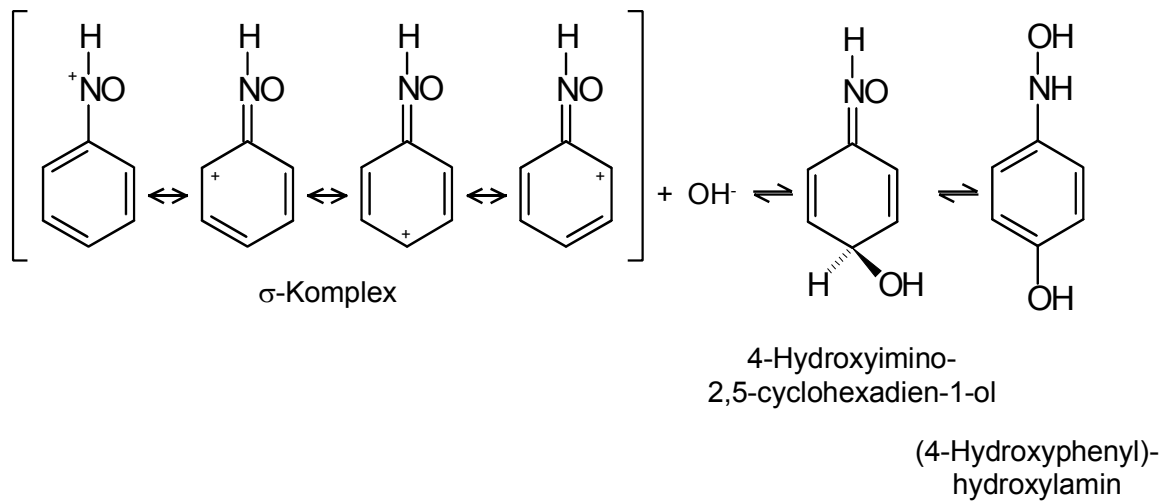


Dieser vorgeschlagene Reaktionsmechanismus scheint sehr wahrscheinlich zu sein, da von 4-Nitrocyclohexa-2,5-dien-1-ol und ähnlichen Verbindungen bekannt ist, dass diese durch Hydrolyse zu Phenol bzw. dessen entsprechenden Derivate zerfallen.

### Reaktionsmechanismus 3

Auch ein dritter Reaktionsmechanismus geht davon aus, dass das Nitrophenol aus Benzol gebildet wird. In diesem Mechanismus wird Benzol nicht von einem Nitroniumion, sondern von einem Nitrosylkation elektrophil angegriffen, das wie das Nitroniumion ebenfalls in einem vorgelagerten Gleichgewicht mit Schwefelsäure gebildet wird. Durch die elektrophile Substitution bildet sich das Nitrosobenzol, das zunächst durch den Angriff eines Protons an den Stickstoff und durch einen Angriff eines Hydroxidions an den aromatischen Ring 4-Hydroxyimino-2,5-cyclohexadien-1-ol bildet, das sich rasch zu (4-Hydroxyphenyl)-hydroxylamin umlagert. Da das (4-Hydroxyphenyl)-hydroxylamin gegenüber Oxidationsmitteln empfindlich ist, wird es von Salpetersäure zum Nitrophenol oxidiert.





Allerdings gilt dieser vorgeschlagene Mechanismus als höchst unwahrscheinlich, da Versuche zur Nitrierung von Benzol unter Zugabe von Harnstoff, der in der Lage ist Nitrosylkationen zu binden, zu keiner Verringerung der phenolischen Nitroverbindungen gegenüber Versuchen ohne Harnstoffzugabe führen.

# Anhang C: Verwendete Apparate und Chemikalien

## Verwendete Apparate

### Pumpen

Als Pumpen wurden die Präzisionskolbenpumpen des Typs LDP-5 der Firma BHS Labotron verwendet. Diese Pumpen verfügen über zwei von einander unabhängig angesteuerte Kolben, die jeweils mit einem separaten Drucksensor verbunden sind. Aufgrund der zwei Kolben, von denen ein Kolben die Flüssigkeit fördert während der zweite diese ansaugt, arbeitet die Pumpe kontinuierlich. Durch die unabhängige Ansteuerung der beiden Kolben kann kurz bevor der erste Kolben leergepumpt ist, der zweite Kolben, der bereits mit Flüssigkeit gefüllt ist, den Druck aufbauen, den der erste Kolben aufgebaut hat. Somit werden Druckschwankungen und Schwankungen im Volumenstrom beim Umschalten zwischen den beiden Kolben vermieden. Nach dem Umschaltvorgang fördert der zweite Kolben die Flüssigkeit, während der erste sich wieder mit Flüssigkeit füllt. Der kontinuierliche, pulsationsfreie Volumenstrom, der mit diesen Pumpen erreicht wird, kann im Bereich von 0,1 ml/h - 999,9 ml/h variiert werden.

Um Korrosion zu vermeiden, bestehen bei der Nitriersäurepumpe alle medienberührenden Teile aus Glas, Fluorpolymeren, Keramik und Edelstahl, wodurch ein sicherer Betrieb der Pumpe gewährleistet werden kann. Da der Drucksensor der Nitriersäurepumpe zur Vermeidung von Korrosion überbrückt werden musste, kann der Druckaufbau beim Umschaltvorgang nicht erfolgen, was zu geringen Druckschwankungen und Störungen des Volumenstroms führen kann.

Die Steuerung der Pumpen erfolgt über einen PC, so dass diese von Außen gesteuert werden können.

## **T-Stück**

Bei den Versuchen wurden drei verschiedene T-Stücke aus Teflon mit Kanaldurchmessern von 0,5 mm, 0,75 mm und 1,0 mm verwendet. Die Kanäle besitzen alle den gleichen Durchmesser und sind in einem Winkel von 120° angeordnet. Durch die Gewinde können die Kapillaren mit Verschraubungen angeschlossen werden.

## **Kapillare**

Die verwendeten Kapillaren des Typs TTF 120, TTF 130 und TTF 140 der Firma Vici AG weisen Innendurchmesser von 0,5 mm, 0,75 mm bzw. 1,0 mm auf und bestehen wie auch das T-Stück aus Teflon. Der Außendurchmesser der Kapillaren beträgt 1/16'', wodurch für alle Kapillaren die gleichen Anschlussstücke am T-Stück und am Nadelventil verwendet werden können.

## **Anschlussstücke**

Als Anschlussstücke wurden Fixierschrauben des Typs K.P215 und Ferule des Typs K.P200N der Firma Kronlab verwendet. Sowohl die Fixierschrauben als auch die Ferule bestehen aus Tefzel.

## **Glasmantel (Reaktionszone)**

Der Glasmantel mit einem Innendurchmesser von 10 mm ist aus einzelnen Modulen aufgebaut. Ein Modul besteht aus einer geraden Strecke und einem Krümmer mit einem Winkel von 180° und besitzt eine Gesamtlänge von 1 m. Somit ist es einfach möglich, die Länge der Reaktionszone in 1 m-Schritten zu variieren. Die Enden des Glasmantels besitzen Anschlüsse für die Zuführung und Ablauf des Silikonöl, das als Heizmedium verwendet wird, und werden mit Septen zur Durchführung der Kapillare versehen.

## **Thermostat**

Zur Temperierung des in der Reaktionszone verwendeten Silikonöls wird ein Thermostat des Typs F3 der Firma Haake verwendet. Mit dem Thermostat kann die Reaktortemperatur in den Versuchen zwischen 60 und 120°C variiert werden.

### **Glasmantel (Kühlzone)**

Der Glasmantel der Kühlzone besitzt ebenfalls einen Innendurchmesser von 10 mm und besteht aus einem geraden Rohr mit der Länge von 1 m. Der Glasmantel besitzt ebenfalls an den Enden Anschlüsse für die Zuführung und Ablauf des Kühlwassers und wird mit Septen versehen, durch welche die Kapillare geführt wird.

### **Nadelventil**

Das Nadelventil besteht ebenfalls aus Teflon und besitzt Gewinde zum Anschluss der Kapillare.

### **Gaschromatograph**

Zur Analyse der Proben wird ein Gaschromatograph des Typs HP6890 der Firma Hewlett-Packard verwendet. Die eingesetzte Säule des Typs CP-SIL8CB ist zur Auftrennung der zu analysierenden organischen Verbindungen geeignet, die mit einem Flammenionisationsdetektor analysiert werden.

### **Mikroskop und Kameras**

Für die Aufnahmen der zweiphasigen Strömung unter dem Lichtmikroskop wurde ein Mikroskop des Typ SMZ-2T der Firma Nikon mit aufgesetzter Spiegelreflexkamera verwendet. Für die direkten Aufnahmen der zweiphasigen Strömung wurde zusätzlich eine Digitalkamera des Typs C-2500L der Marke Olympus verwendet.

### **Verwendete Chemikalien**

Zur Durchführung der Versuche wurde Benzol, 65%-ige Salpetersäure und die Standards n-Decan und n-Tridecan in Synthese-Reinheit der Firma Merck und 96%-ige Schwefelsäure in technischer Reinheit der Firma Bayer verwendet. Zur Einfärbung der Nitriersäure zur Untersuchung der zweiphasigen Strömung wurde Brilliantblau der Firma Merck eingesetzt.

## Anhang D: Betriebsparameter und Temperaturprogramm des Gaschromatographen sowie Retentionszeiten und Eichkurven der zu analysierenden Komponenten

Die Betriebsparameter und das Temperaturprogramm des Gaschromatographen sind in Tabelle D-1 aufgeführt.

Tabelle D-1: Betriebsparameter und Temperaturprogramm des Gaschromatographen

Inlet	Volumenstrom	42,8 ml/min He - Splitless
	Temperatur	270°C
Säule	Volumenstrom	5,0 ml/min He
	Temperaturprogramm	180°C, 3 min 180°C → 210°C, 30°C/min 210°C → 180°C, 30°C/min 180°C, 6 min
Detektor (FID)	Volumenströme	40,0 ml/min H <sub>2</sub> 168 ml/min synthetische Luft
	Temperatur	270°C



Die aus Proben der zu analysierenden Komponenten ermittelten Retentionszeiten sind in Tabelle D-2 aufgeführt.

Tabelle D-2: Retentionszeiten der zu analysierenden Komponenten

Komponente	Retentionszeit
Benzol	1,16 min
n-Decan	1,76 min
Nitrobenzol	2,51 min
2-Nitrophenol	2,74 min
n-Tridecan	3,64 min
1,4-Dinitrobenzol	5,75 min
1,3-Dinitrobenzol	6,24 min
3-Nitrophenol	6,48 min
1,2-Dinitrobenzol	6,84 min
2,4-Dinitrophenol	7,78 min
4-Nitrophenol	8,12 min
2,6-Dinitrophenol	10,15 min

Für die Berechnung der Konzentrationen der Komponenten werden die Fläche des jeweiligen Peaks im Chromatogramm und die Fläche des Peaks des Standards n-Decan miteinander ins Verhältnis gesetzt.

Die Eichkurven der Hauptkomponenten sind in den Gleichungen D-1 und D-2 aufgeführt.

$$x_B = -0,043015 \cdot \left( \frac{A_B}{A_D} \right)^2 + 0,45593 \cdot \left( \frac{A_B}{A_D} \right) - 0,001151 \quad (\text{Gl. D-1})$$

$$x_{NB} = -0,085387 \cdot \left( \frac{A_{NB}}{A_D} \right)^2 + 0,60865 \cdot \left( \frac{A_{NB}}{A_D} \right) - 0,045858 \quad (\text{Gl. D-2})$$

Die Eichkurven der Nebenprodukte sind in Gleichung D-3 in Verbindung mit Tabelle D-3 aufgeführt.

$$x_{\text{NB}} = m_{\text{Komp}} \cdot \left( \frac{A_{\text{Komp}}}{A_{\text{D}}} \right) \quad (\text{Gl. D-3})$$

Tabelle D-3: Eichkonstanten der zu analysierenden Nebenprodukte

Komponente	$m_{\text{Komp}}$
2-Nitrophenol	$5,1935 \cdot 10^5$
1,4-Dinitrobenzol	$6,5801 \cdot 10^5$
1,3-Dinitrobenzol	$4,9124 \cdot 10^5$
1,2-Dinitrobenzol	$5,3081 \cdot 10^5$
2,4-Dinitrophenol	$1,6849 \cdot 10^6$

## Anhang E: Grenzflächenspannungen des Systems Benzol / Nitriersäure / Teflon

Die Grenzflächenspannungen wurden mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens bestimmt [Wör-01] und sind in Tabelle E-1 aufgeführt.

Tabelle E-1: Grenzflächenspannung des Systems Benzol / Nitriersäure / Teflon

	Nitriersäure	Benzol	Nitriersäure - Benzol
Grenzflächenspannung	56,8 mN/m	28,7 mN/m	15,1 mN/m

Durch die deutlich höhere Grenzflächenspannung von Nitriersäure im Vergleich zu der von Benzol ist zu sehen, dass Benzol die Teflon-Wand besser benetzt als die Nitriersäure, was auch an dem Dreiphasenkontaktwinkel in Abbildung 4-3 zu sehen ist.

## Anhang F: Berechnung des Volumen des Benzolpfropfens

Wie in Abbildung 4-4 dargestellt, lässt sich das Volumen des Benzolpfropfens aus dem Volumen eines Zylinders abzüglich der Volumen der beiden Kalottenabschnitte berechnen (s. Gl. 4-5).

$$V_{\text{org}} = V_Z - 2 \cdot V_K \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Die Volumina des Zylinders und des Kalottenabschnitts berechnen sich nach Gleichungen F-1 und F-2.

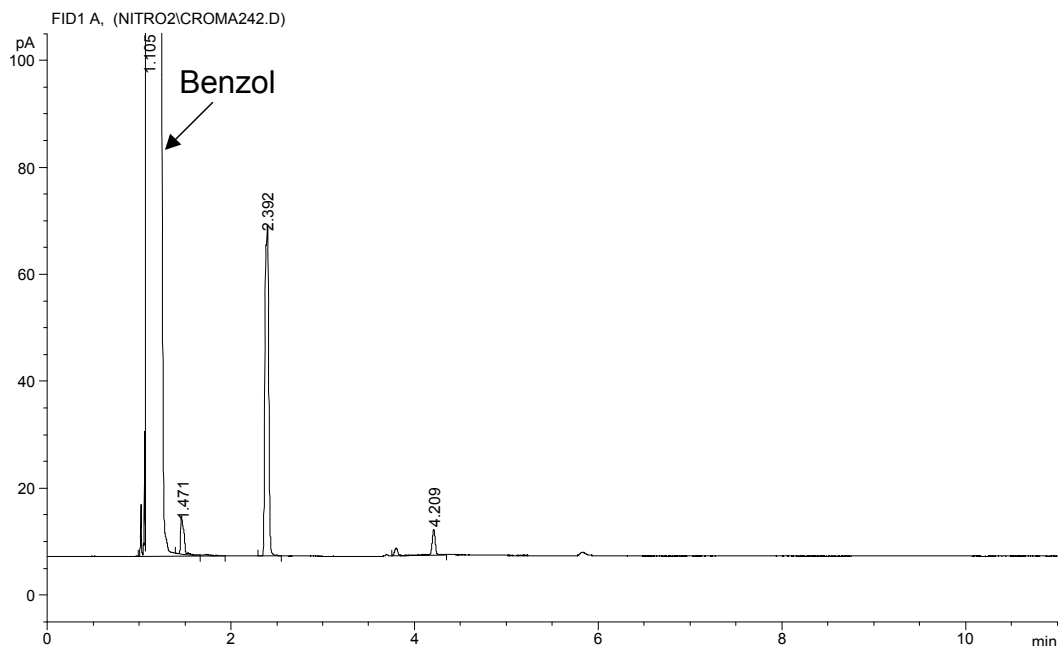
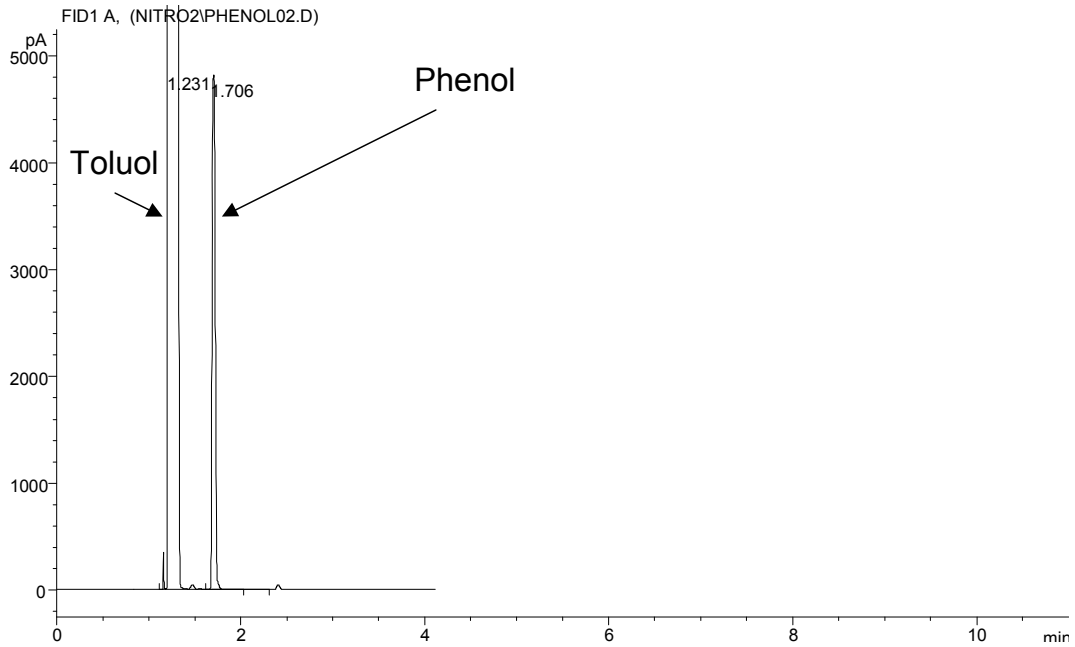
$$V_Z = \frac{\pi}{4} \cdot d_K^2 \cdot x_a \quad (\text{Gl. F-1})$$

$$V_K = \frac{\pi}{3} \cdot h_K^2 \cdot (3 \cdot r_K - h_K) \quad (\text{Gl. F-2})$$

Somit lässt sich das Volumen des Benzolpfropfens mit Gleichung 4-6 berechnen.

$$V_{\text{org}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_K^2 \cdot x_a - \frac{2 \cdot \pi}{3} \cdot h_K^2 \cdot (3 \cdot r_K - h_K) \quad (\text{Gl. 4-6})$$

# Anhang G: Chromatogramme der Reaktion von Benzol mit salpetersäurefreien Nitriersäure



Abbildungen G-1a und b: Chromatogramme einer Phenol-Probe und des Produktgemischs der Reaktion von Benzol mit salpetersäurefreier Nitriersäure

## Anhang H: Berechnung der freien Enthalpie von Benzol

Zur Berechnung des temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten von Benzol, der die Löslichkeit von Benzol in Nitriersäure angibt, wird die freie Enthalpie von Benzol benötigt [Zal-95] (s. Gleichung 7-10).

$$\alpha = e^{\frac{\Delta G_B}{R \cdot T}} \quad (\text{Gl. 7-10})$$

Die freie Enthalpie von Benzol kann durch die empirische Gleichung 7-11 in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Nitriersäure [Zal-95] berechnet werden, die zahlreiche stoffspezifische Koeffizienten und Faktoren beinhaltet, welche die Zusammensetzung der Nitriersäure beschreiben.

$$\Delta G_B = c_1 \cdot f(x_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \cdot f(x_{\text{HNO}_3}) + c_2 - c_3 \cdot T \quad (\text{Gl. 7-11})$$

Die stoffspezifischen Koeffizienten der Korrelationsgleichung sind für Benzol in Tabelle H-1 aufgeführt.

Tabelle H-1: Koeffizienten der Korrelationsgleichung für Benzol [Zal-95]

	Benzol
c <sub>1</sub>	57,087
c <sub>2</sub>	- 1382
c <sub>3</sub>	- 5,198

Die Faktoren der Korrelationsgleichung, welche die Zusammensetzung der Nitriersäure beschreiben, lassen sich durch die polynomischen Gleichungen H-1a und b anhand der Molanteile der Schwefelsäure bzw. der Salpetersäure berechnen [Zal-95].

$$f(x_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = d_1 + d_2 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4} + d_3 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 + d_4 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3 + d_5 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^4 + d_6 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^5 + d_7 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^6 \quad (\text{Gl. H-1a})$$

$$f(x_{\text{HNO}_3}) = b_1 + b_2 x_{\text{HNO}_3} + b_3 x_{\text{HNO}_3}^2 \quad (\text{Gl. H-1b})$$

Die zur Berechnung der polynomischen Funktionen notwendigen Koeffizienten sind der Tabelle H-2 zu entnehmen.

Tabelle H-2: Koeffizienten für die polynomischen Funktionen der Nitriersäurezusammensetzung für Benzol [Zal-95]

	Benzol
d <sub>1</sub>	167,001
d <sub>2</sub>	6,0582
d <sub>3</sub>	- 4,4556·10 <sup>-1</sup>
d <sub>4</sub>	1,34011·10 <sup>-2</sup>
d <sub>5</sub>	- 1,3821·10 <sup>-4</sup>
d <sub>6</sub>	- 5,9687·10 <sup>-7</sup>
d <sub>7</sub>	1,28762·10 <sup>-8</sup>
b <sub>1</sub>	1,6042
b <sub>2</sub>	- 4,990
b <sub>3</sub>	2,23·10 <sup>-3</sup>

## Anhang I: Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Benzol in Nitriersäure

Gleichung 7-12 dient zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Benzol in Nitriersäure auf Basis der Normalitäten von Salpetersäure und Schwefelsäure [Han-76].

$$D_B = \left( (c_1 \cdot N_{\text{HNO}_3} + c_2) - c_3 \cdot (N_{\text{H}_2\text{SO}_4} - c_4) \right) \cdot c_5 \quad (\text{Gl. 7-12})$$

Die Konstanten zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Benzol in Nitriersäure sind in Tabelle I-1 aufgeführt.

Tabelle I-1: Konstanten zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Benzol in Nitriersäure [Han-76]

	Benzol / Nitriersäure
C <sub>1</sub>	4 l/mol
C <sub>2</sub>	108
C <sub>3</sub>	4,6 l/mol
C <sub>4</sub>	5 mol/l
C <sub>5</sub>	10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s



# Anhang K: Sonstige Stoffwerte

## Berechnung der Zusammensetzung

### Stoffmengenanteile

Da die Modellierung auf Stoffmengenbilanzen basiert, werden die Stoffmengenanteile der Komponenten nach Gleichungen K-1 und K-2 berechnet.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} \quad (\text{Gl. K-1})$$

$$n_{\text{ges}} = \sum_i n_i \quad (\text{Gl. K-2})$$

### Konzentrationen

In die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung gehen die Konzentrationen der Komponenten ein, die sich entsprechend Gleichung K-3 berechnen.

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{ges}}} \quad (\text{Gl. K-3})$$

Für die Berechnung der Konzentrationen wird das Volumen des Stoffgemisches benötigt, das nach Gleichung K-4 berechnet wird.

$$V_{\text{ges}} = \sum_i n_i \cdot v_i \quad (\text{Gl. K-4})$$

Das molare Volumen ist ein Stoffwert der jeweiligen Komponente. Die Temperaturabhängigkeit des molaren Volumens der Hauptkomponenten (Benzol, Nitrobenzol, Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser) wird durch die lineare Gleichungen K-5 beschrieben.

$$v_i = a_i \cdot T + b_i \quad (\text{Gl. K-5})$$

Die Konstanten zur Berechnung des molaren Volumens wurden durch lineare Regression von Literaturwerten [Zal-95] erhalten.

Das molare Volumen der Nebenprodukte 2-Nitrophenol und Dinitrobenzol werden anhand Gleichung K-6 aus der Dichte und Molmasse berechnet, wobei die Temperaturabhängigkeit des molaren Volumens nicht berücksichtigt wird [Qui-00].

$$v_i = \frac{M_i}{\rho_i} \quad (\text{Gl. K-6})$$

### Massenanteile

Die Massenanteile werden mit Gleichung K-7 über die mittlere Molmasse berechnet.

$$w_i = \frac{M_i}{\bar{M}} \quad (\text{Gl. K-7})$$

Die mittlere Molmasse berechnet sich durch Gleichung K-8.

$$\bar{M} = \sum_i x_i \cdot M_i \quad (\text{Gl. K-8})$$

Die Molmasse und die Konstanten zur Berechnung des molaren Volumens sind in Tabelle K-1 aufgeführt.

Tabelle K-1: Molmassen und Konstanten zur Berechnung des molaren Volumens  
[Qui-01]

	Benzol	Nitrobenzol
Molmasse	78,12 kg/kmol	123,11 kg/kmol
$a_1$	$1,360 \cdot 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /kmol/K	$1,005 \cdot 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /kmol/K
$b_1$	$4,778 \cdot 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /kmol	$7,220 \cdot 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /kmol

	Salpetersäure	Schwefelsäure	Wasser
Molmasse	63,01 kg/kmol	98,08 kg/kmol	18,02 kg/kmol
$a_1$	$5,778 \cdot 10^{-5}$ m <sup>3</sup> /kmol/K	$3,042 \cdot 10^{-5}$ m <sup>3</sup> /kmol/K	$1,694 \cdot 10^{-5}$ m <sup>3</sup> /kmol/K
$b_1$	$2,086 \cdot 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /kmol	$3,972 \cdot 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /kmol	$1,201 \cdot 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /kmol

	2-Nitrophenol	Dinitrobenzol
Molmasse	139,11 kg/kmol	168,11 kg/kmol
$a_1$	-	-
$b_1$	$1,104 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kmol}$	$1,051 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kmol}$

# Anhang L: Arrhenius-Diagramme der Nebenreaktionen der Nitrierung von Benzol

Die Arrhenius-Diagramme, aus denen die kinetischen Parameter für Bildung der Dinitrobenzole (Reaktion 2) bzw. die Bildung der phenolischen Nebenprodukte (Reaktion 3) ermittelt wurden, sind in den Abbildungen L-1a und b dargestellt.

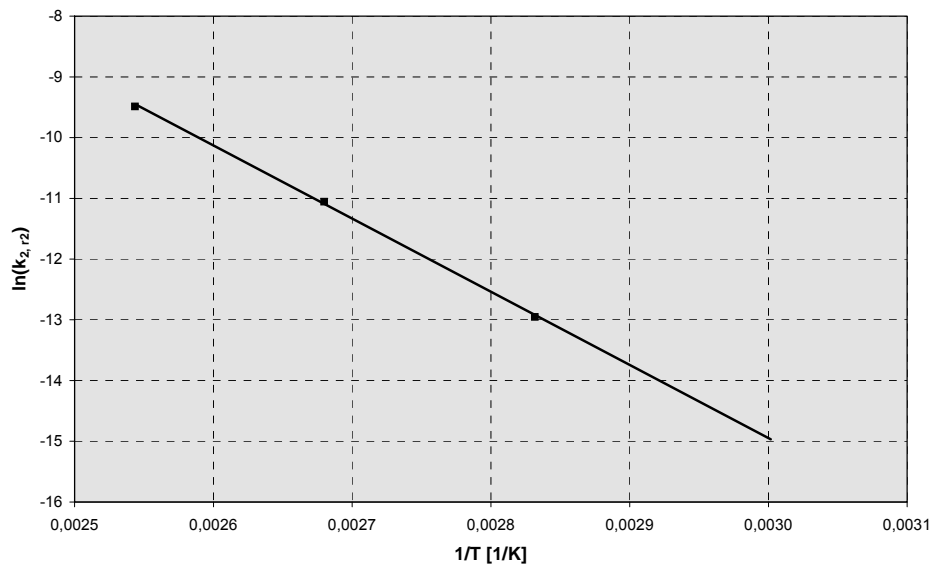


Abbildung L-1a: Arrhenius-Diagramm der Bildung der Dinitrobenzole (Reaktion 2)

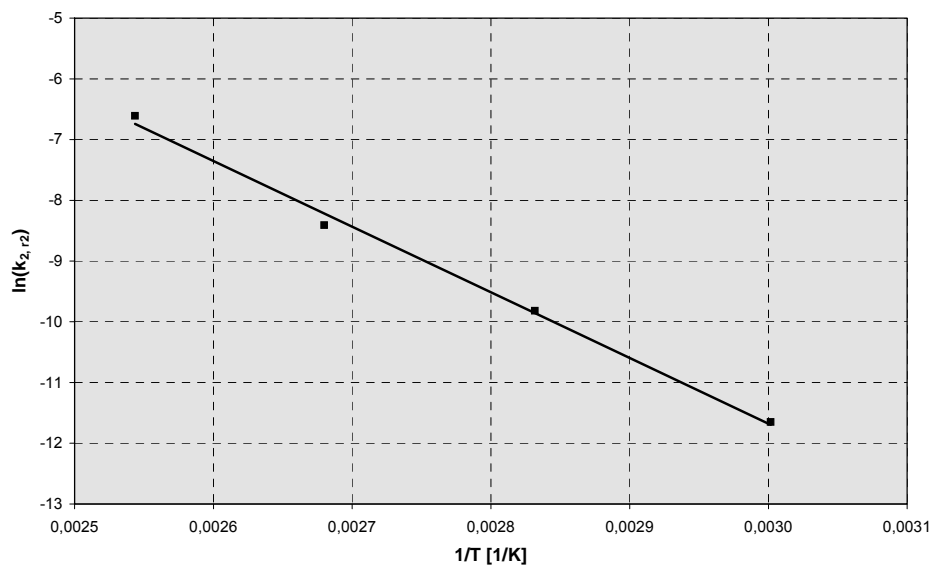


Abbildung L-1b: Arrhenius-Diagramm der Bildung der phenolischen Nebenprodukte (Reaktion 3)

## Anhang M: gPROMS-Code

```
#####
# Simulation der Nitrobenzol-Synthese im Mikroreaktor:
# Modell mit zwei Rührkesseln, jeweils für wässrige und organische Phase mit
# gemeinsamer Grenzfläche
#
# Annahmen:
#
# 1. Stoffübergang nach Filmmmodell (Lewis und Whitman)
# 2. Keine Reaktion im Film (lineares Konzentrationsprofil)
# 3. Konzentrationsgradient auf der Seite der wässrigen Phase
# 4. Phasengleichgewicht an Grenzfläche für Benzol nach [Zal-95]
# 5. Phasengleichgewicht und Stoffübergang der Haupt- und Nebenprodukte
#    identisch Benzol
# 6. Kinetik der Hauptreaktion aus Literaturdaten
# 7. Einfache Kinetik zweiter Ordnung für Nebenreaktionen
#
# Indizierung:
# Komponenten: 1: Benzol 2: Nitrobenzol 3: HNO3 4:H2SO4 5:H2O 6:2NP 7:DNB
# Reaktionen : 1: Haupt- 2: Phenolbildung 3: Dinitrierung
#####

DECLARE

TYPE
  Dichte          = 1E3   : -1E10   : 1E15  UNIT = "kg/m^3"   # µg/µl

  Flaechе         = 1     : -1E10   : 1E15  UNIT = "mm^2"
  Laenge          = 1.0   : -1E10   : 1E15  UNIT = "mm"

  Molenstrom      = 1.0   : -1E10   : 1E15  UNIT = "µmol/s"
  Molmenge        = 1.0   : -1E10   : 1E15  UNIT = "µmol"
  Molanteil       = 0.5   : -1E10   : 1E15  UNIT = ""
  Molmasse        = 10    : -1E10   : 1E15  UNIT = "kg/kmol"   # µg/µmol

  Massenanteil    = 0.5   : -1E10   : 1E15  UNIT = ""

  Volumen         = 1     : -1E10   : 1E15  UNIT = "mm^3"
  spez_Volumen   = 1E-2  : -1E10   : 1E15  UNIT = "m^3/kmol" # µl/µmol

  Konzentration   = 1     : -1E10   : 1E15  UNIT = "kmol/m^3" # µmol/µl

  Temperatur      = 300   : -1E10   : 1E15  UNIT = "K"

  Dimlos          = 1.0   : -1E10   : 1E15  UNIT = ""
  dimlos_neg      = 1.0   : -1E10   : 1E15  UNIT = ""

  Reak_Geschw    = 1     : -1E10   : 1E15  UNIT = "m^3/kmol/s" #µl/µmol/s
  Stoffue_Koeff  = 1     : -1E10   : 1E15  UNIT = "mm/s"

  Enthalpie      = 1     : -1E10   : 1E15  UNIT = "kJ/kmol"   # µJ/µmol

END

#####

MODEL RK_org

#####

PARAMETER
  AnzKomp        AS Integer
  MM             AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL # Molmassen
  vs_a           AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL # Konstante a Berechnung molares Volumen
  vs_b           AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL # Konstante b Berechnung molares Volumen

VARIABLE
  vs             AS ARRAY(AnzKomp) OF spez_Volumen
```

```

T      AS Temperatur
n_ges AS Molmenge
n      AS ARRAY(AnzKomp) OF Molmenge
x      AS ARRAY(AnzKomp) OF Molanteil
vs_ges AS spez_Volumen
n_out_1 AS Molenstrom      # Molenstrom durch Grenzschiicht
n_in_2  AS Molenstrom      #           "
n_in_6  AS Molenstrom      #           "
n_in_7  AS Molenstrom      #           "
MM_ges  AS Molmasse
V_ges   AS Volumen
rho_ges AS Dichte
c       AS ARRAY(AnzKomp) OF Konzentration

EQUATION

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

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

# Molmasse
MM_ges = Sigma (x*MM);

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

# Volumen
V_ges = n_ges*MM_ges/rho_ges;

# Konzentrationen
c = x*n_ges / V_ges;

END # Model RK_org

=====

MODEL RK_waess

=====

PARAMETER
AnzKomp AS INTEGER
MM      AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL
R_gas  AS REAL                # allgemeine Gaskonstante
k10    AS REAL                # Stoßfaktor
k20    AS REAL                #           "
k30    AS REAL                #           "
Ea2    AS REAL                # Aktivierungsenergie
Ea3    AS REAL                #           "
vs_a   AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL
vs_b   AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL

VARIABLE
vs      as array(AnzKomp) of spez_Volumen
T       as Temperatur
n_ges  AS Molmenge
n      AS ARRAY(AnzKomp) OF Molmenge
x      AS ARRAY(AnzKomp) OF Molanteil
w      AS ARRAY(AnzKomp) OF Massenanteil
n_in_1 AS Molenstrom
n_out_2 AS Molenstrom
n_out_6 AS Molenstrom
n_out_7 AS Molenstrom
MM_ges AS Molmasse

```

```

V_ges      AS Volumen
rho_ges    AS Dichte
c           AS ARRAY(AnzKomp) OF Konzentration
r1         AS Reak_Geschw      # Hauptreaktion
r2         AS Reak_Geschw      # Phenolbildung
r3         AS Reak_geschw      # Dinitrobenzolbildung
vs_ges     AS spez_Volumen
m_ArH      AS dimlos           # Verteilungskoeffizient
dG_ArH     AS Enthalpie
f_xN       AS dimlos
Ea1        AS Enthalpie
k1         AS Reak_Geschw
k2         AS Reak_Geschw
k3         AS Reak_Geschw

```

EQUATION

```

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

```

```

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

```

```

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

```

```

# Molmasse
MM_ges = Sigma (x*MM);

```

```

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

```

```

# Volumen
V_ges = n_ges*MM_ges/rho_ges;

```

```

# Konzentrationen
c = x*n_ges / V_ges;

```

```

# Massenbruch
w = x*MM/MM_ges;

```

```

# Löslichkeitskoeffizient nach [Zal-95]
f_xN = 1.6042-4.99*x(3)+2.23e-3*x(3)^2;
dG_ArH = 9626.89*f_xN-1.382e3+5.198*T;
m_ArH=exp(-dG_ArH/R_gas/T);

```

END # Model Rk\_waess

=====

MODEL zweiphasig

=====

UNIT

```

R1 AS RK_org
R2 AS RK_waess

```

```

PARAMETER
  AnzKomp      AS INTEGER
  A_film       AS REAL
  MM           AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL
  vs_a        AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL
  vs_b        AS ARRAY(AnzKomp) OF REAL

VARIABLE
  T            AS Temperatur
  k_film       AS Stoffue_koeff
  c_gg         AS Array(2)of Konzentration
  c_gg6        AS Konzentration
  c_gg7        AS Konzentration
  U_org        AS dimlos           # Umsatz über Nitrobenzol berechnet
  U_waess      AS dimlos           # Umsatz über Salpetersäure berechnet
  ppm_NP       AS dimlos
  ppm_DNB      AS dimlos
  ppm_ges      AS dimlos

EQUATION

  # Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze
  c_gg(1) = R2.m_ArH*R1.c(1);
  c_gg(2) = R2.m_ArH*R1.c(2);
  c_gg6 = R2.m_ArH*R1.c(6);
  c_gg7 = R2.m_ArH*R1.c(7);

  # Stofftransport durch Grenzschicht

  R1.n_out_1 = k_film*A_film*(c_gg(1) - R2.c(1));
  R2.n_out_2 = k_film*A_film*(R2.c(2) - c_gg(2));
  R2.n_out_6 = k_film*A_film*(R2.c(6) - c_gg6);
  R2.n_out_7 = k_film*A_film*(R2.c(7) - c_gg7);

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

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

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

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

END # Model Gesamt

#=====

PROCESS Gesamt

#=====

UNIT
  ZP AS zweiphasig

SET #Parameter
  WITHIN ZP DO
    AnzKomp:=7;
    A_film:=0.954;
    MM(1) := 78.113;
    MM(2) := 123.111;
    MM(3) := 63.01;

```



```

MM(4) := 98.08;
MM(5) := 18.02;
MM(6) := 139.11;
MM(7) := 168.11;
vs_a(1) := 1.3601e-4;
vs_a(2) := 1.0053e-4;
vs_a(3) := 5.778e-5;
vs_a(4) := 3.0418e-5;
vs_a(5) := 1.694e-5;
vs_a(6) := 0;
vs_a(7) := 0;
vs_b(1) := 4.7776e-2;
vs_b(2) := 7.2195e-2;
vs_b(3) := 2.086e-2;
vs_b(4) := 3.9724e-2;
vs_b(5) := 1.201e-2;
vs_b(6) := 0.1104;
vs_b(7) := 0.1051;
END #WITHIN

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

ASSIGN # Variable
ZP.k_film:=3.15;
WITHIN ZP.R1 DO
  n(3):=1e-3; # wegen Numerik >0 angenommen
  n(4):=1e-3;
  n(5):=1e-3;
END #WITHIN

WITHIN ZP DO
  T := 353.15;
END #WITHIN

PRESET
  RESTORE "IniData"

INITIAL

WITHIN ZP.R1 DO
  n(1)= 37.04;
  n(2)= 1e-3;
  n(6)= 1e-6;
  n(7)= 1e-6;
END # WITHIN

WITHIN ZP.R2 DO
  n(1)= 10e-3;
  n(2)= 10e-3;
  n(3)= 33.458;
  n(4)= 279.12;
  n(5)= 701.29;
  n(6)= 1e-6;
  n(7)= 1e-6;
END #WITHIN

SOLUTIONPARAMETERS
  # RelativeAccuracy:=1e-10;
  AbsoluteAccuracy:=1e-10;
  Reportinginterval:=11.043;
  Outputlevel:=1;

SCHEDULE
  SEQUENCE
    # SAVE "IniData"

```

```
CONTINUE FOR 400;  
END  
END #PROCESS Gesamt
```

## Literaturverzeichnis

- Adk-96 Adkin, R. L., Nitrobenzene and Nitrotoluenes, Encyclopedia of chemical technology, Vol. 17, John Wiley & Sons, **1996**.
- And-69 Andrussow, L., Schramm, B., Landolt-Börnstein - Eigenschaften der Materie in Ihren Aggregatzuständen, Band 2, Springer, **1969**.
- Bay-91 Bayer, H., Walter, W., Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel, **1991**.
- Bay-00 Bayer, T., Pysall, D., Wachsen, O., Micro mixing effects in continuous radical polymerisation, 3<sup>rd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **2000**.
- Ber-95 Berteau, M., Kouwenhoven, H. W., Prins, R., Vapour-phase nitration of benzene over modified mordenite catalysts, *Appl. Catal. A.*, 129, 229 - 250, **1995**.
- Boo-01 Booth, G., Nitro Compounds, Aromatic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Electronic Release), Wiley-VCH, **2001**.
- Bur-98 Burns, J. R., Ramshaw, C., Harston, P., Development of a microreactor for chemical production, 2<sup>nd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **1998**.
- Bur-99 Burns, J. R., Ramshaw, C. Development of a microreactor for chemical production, *Chem. Eng. Res. Des.*, 77, 206 - 211, **1999**.
- Bur-01 Burns, J. R., Ramshaw, C., A multiphase microreactor for organic nitration, Gough M., Better Processes for Better Products, 4<sup>th</sup> International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry, **2001**.
- Cha-74 Chapman, J. W., Cox, P. R., Strachan, A. N., Two phase nitration of toluene III, *Chem. Eng. Sci.*, 29, 1247 - 1251, **1974**.
- Coo-68 Coombes, R. G., Moodie, R. B., Schofield, K., Electrophilic aromatic substitution. Part I. The nitration of some reactive aromatic compounds in concentrated sulphuric and perchloric acids, *J. Chem. Soc. B.*, 800 - 804, **1968**.
- Ehr-97 Ehrfeld, W., Gärtner, C., Golbig, K., Hessel, V., Konrad, R., Löwe, H., Richter, T., Schulz, C., Fabrication of components and systems for chemical and biological microreactors, 1<sup>st</sup> International Conference on Microreaction Technology, **1997**.

- Ehr-99 Ehrfeld, W., Golbig, K., Hessel, V., Löwe, H., Richter, T., Characterisation of mixing in micromixers by a test reaction: single mixing units and mixer arrays, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1075 - 1062, **1999**.
- Ehr-00 Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H., *Microreactor*, Wiley-VCH, **2000**.
- Grö-01 Gröschel, L., Experimentelle Untersuchungen zur Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor, Diplomarbeit, Universität Dortmund, **2001**.
- Gue-90 Gueckel, A. A., Nitrobenzene and Nitrotoluene, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Vol. 31, Marcel Dekker, **1990**.
- Fer-99 Ferziger, J. H., Peric, M., *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Springer, **1999**.
- Hag-95 Hagen, A., Rössner, F., Reschetilowski, W., Aromatization of ethane on modified ZSM-5 zeolites: A study of the selectivity as a function of reaction media, *Chem. Ing. Techn.*, **18**, 414 - 419, **1995**.
- Hag-98 Hagendorf, U., Janicke, M., Schüth, F., Schubert, K., Fichtner, M., A Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated microstructured reactor / heat exchanger for the controlled H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-reaction in the explosion regime, 2<sup>nd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **1998**.
- Han-75 Hanson, C., Kaghazchi, T., Pratt, M. W. T., Side Reactions During Aromatic Nitration, Albright, L. F., Hanson, C., *Industrial and Laboratory Nitrations*, ACS Symposium Series 22, American Chemical Society, **1975**.
- Han-76 Hanson, C., Ismail, A. M., Diffusion of benzene and toluene into aqueous nitric acid-sulfuric acid mixtures, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 111 - 116, **1976**.
- Har-03 Harries, N., Burns, J. R., Barrow, D. A., Ramshaw, C., A numerical model for segmented flow in a microreactor, *Int. J. of Heat and Mass Transf.*, **46**, 3313 - 3322, **2003**.
- Her-91 Herterich, R., Gas chromatographic determination of nitrophenols in atmospheric liquid water and airborne particles, *J. of Chromatogr.*, **549**, 313 - 324, **1991**.
- Hom-75 Homann, K. H., *Reaktionskinetik*, Dr. Dietrich Steinkopff, **1975**.
- Hön-96 Hönicke, D., Wießmeier, G., Heterogeneously catalyzed reactions in a micromixer, 1<sup>st</sup> International Conference on Microreaction Technology, **1996**.

- Jäc-97 Jäckel, K. P., Wörz, O., Winzlinge mit großer Zukunft - Mikroreaktoren für die Chemie, *Chemie-Technik*, 26, 130 - 134, **1997**.
- Jon-96 Jongen, N., Lemaitre, J., Bowen, P., Hofmann, H., Oxalate precipitation using a new tubular plug-flow reactor, 5<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, **1996**.
- Kuz-98 Kuznetsova, T. G., Ione, K. G., Malysheva, L. V., Gas phase nitration of benzene by nitric acid on ZSM-5 zeolite. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 63, 61 - 66, **1998**.
- Kog-00 Kogelbauer, A., Vassena, D., Prins, R., Armor, N., Solid acids as substitutes for sulfuric acid in the liquid phase nitration of toluene to nitrotoluene and dinitrotoluene, *Catal. Today*, 55, 151 - 160, **2000**.
- Lis-93 Lisiecki, I., Pileni, M. P., Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 3887 - 3896, **1993**.
- Löb-01 Löbbecke, S. Antes, J., Türcke, T., Marioth, E. Lechner, F., Scholz, M., Schnürer, F., Krause, H. H., Investigation, analysis and optimization of exothermic nitrations in microreactor processes, 5<sup>th</sup> International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry, **2001**.
- Löw-98 Löwe, H., Ehrfeld, W., Gebauer, K., Golbig, K., Hausner, O., Haverkamp, V., Hessel, V., Richter, T., Microreactor concepts for heterogeneous gas phase reactions, 2<sup>nd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **1998**.
- Löw-00 Löwe, H., Ehrfeld, W., Hessel, V., Richter, T., Schiewe, J., Micromixing technology, 4<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology, **2000**.
- Mar-77 Marziano, N. C., Zingales, A., Ferlito, V., A reinvestigation of nitration in aqueous sulfuric acid of benzene and halogenbenzenes, *J. Org. Chem.*, 42, 2511 - 2513, **1998**.
- Mar-98 Marziano, N. C., Tomasin, A., Tortato, C., Zaldivar, J. M., Thermodynamic nitration rates of aromatic compounds. Part 4. Temperature dependence in sulfuric acid of  $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2^+$  equilibrium, nitration rates and acid properties of the solvent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1973 - 1982, **1998**.

- Mol-93 Molga, E. J., Barcons, C., Zaldivar, J.-M., Mononitration of toluene and quantitative determination of the isomer distribution by gas chromatography, *Afinidad L.*, **443**, 15 - 20, **1993**.
- Nol-93 Noll, B., Numerische Strömungsmechanik, Springer, **1993**.
- Qui-00 Quittmann, U., Analytik für die Nitrobenzolsynthese, Vertiefungspraktikum, Universität Dortmund, **2000**.
- Qui-01 Quittmann, U., Experimentelle Untersuchungen, mathematische Modellierung und stationäre Simulation zur Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor, Diplomarbeit, Universität Dortmund, **2001**.
- Rod-00 Rodemerck, U., Ignaszewski, P., Lucas, M., Claus, P., Baerns, M., Parallel synthesis and testing of heterogeneous catalysts, 3<sup>rd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **2000**.
- Sch-98a Schubert, K., Bier, W., Brandner, J., Fichtner, M., Franz, C., Lindner, G., Realization and testing of microstructure reactors, micro heat exchangers and micromixers for industrial application in chemical engineering, 2<sup>nd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **1998**.
- Sch-98b Schwesinger, N., Marufke, O., Qiao, F., Devant, R., Wurzinger, H., A full wafer silicon microreactor for combinatorial chemistry, 2<sup>nd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **1998**.
- Sch-99 Schäfer, M., Numerik im Maschinenbau, Springer, **1999**.
- Sri-97 Srinivasan, R., I-Ming H., Berger, P., Jensen, E. K. F., Firebaught, S. L., Schmidt, M. A., Harold, M. P., Lerou, J. J., Ryley, J. F., Micromachined reactors for catalytic partial oxidation reactions, *AIChE J.*, **43**, 3059 -3069, **1997**.
- Vau-92 Vauck, W. R. A., Müller, H. A., Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, **1992**.
- Ves-00 Veser, G., Friedrich, G., Freygang, M., Zengerle, R., A modular microreactor design for high-temperature catalytic oxidation reactions, 3<sup>rd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **2000**.
- Wei-88 Weissemel, K, Arpe, H.-J., Industrielle Organische Chemie, VCH, **1988**.
- Wei-94 Weissemel, K, Arpe, H.-J., Industrielle Organische Chemie, VCH, **1994**.
- Wei-98 Weissemel, K, Arpe, H.-J., Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, **1998**.

- Wör-98 Wörz, O., Jäckel, K. P., Richter, T., Wofl, A., Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design, 2<sup>nd</sup> International Conference on Microreaction Technology, **1998**.
- Wör-01 Wörz, O., Persönliche Mitteilung, BASF AG, **2001**.
- Wun-01 Wunsch, R., Fichtner, M., Görke, O., Haas-Santo, Schubert, K., Verfahren zur Aufbringung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtungen in Mikrokanälen, *Chem. Ing. Techn.*, **73**, 1168 - 1172, **2001**.
- Zal-95 Zaldivar, J. M., Molga, E., Alos, M. A., Hernandez, H., Westerterp, K. R., Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid regime, *Chem. Eng. Proc.*, **34**, 543 - 559, **1995**.

# Lebenslauf

**Gerrit Dummann** geb. 18. Februar 1971 in Chemnitz

- 06.1990 Allgemeine Hochschulreife am Adolf-Reichwein-Gymnasium in Heusenstamm (Hessen)
- 10.1990 - 08.1997 Diplom-Studiengang Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt
- Vertiefungsrichtung Chemische Technologie
- Abschluß: Diplom-Ingenieur
- Externe Diplomarbeit bei Hoechst AG in Frankfurt
- „Mathematische Modellierung und dynamische Simulation eines Dimerisationsreaktors“
- Preis der Dr.-Anton-Keller-Stiftung des Fachbereichs Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
- 09.1994 - 06.1995 Studium an der School of Chemical Sciences der University of East Anglia in Norwich / Großbritannien
- 02.1998 - 02.2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Chemie B (Reaktionstechnik) der Universität Dortmund bei Prof. Dr. D. W. Agar
- 04.2002 – 12.2006 Senior Consultant und Project Manager für Supply Chain Management Projekte bei Bayer AG / Bayer Technology Services GmbH in Leverkusen
- seit 01.2007 Project Manager für Supply Chain Management bei Bayer CropScience AG in Monheim