

Fluidynamik und Stofftransport der Gas-Flüssig-Flüssig-Pfropfenströmung in Mikrokanälen

Evaluation eines neuen Kapillarreaktorkonzepts für katalysierte Gas-Flüssig-Reaktionen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen

der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

M. Sc. David Hellmann

aus

Oberhausen

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2020

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

2. Gutachter: Prof. Dr. N. Kockmann

Dortmund 2021

Zitat

„Alles, was geschieht, geschieht.

Alles, was sich selbst im Zuge seines Geschehens erneut geschehen läßt, geschieht erneut.

Alles, was während seines Geschehens etwas anderes geschehen läßt, läßt etwas anderes geschehen.

Allerdings tut es das nicht unbedingt in chronologischer Reihenfolge.“

Douglas Noel Adams

Danksagung

Diese Arbeit bildet den Abschluss von vier Jahren herausfordernder und ereignisreicher Arbeit am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik der TU Dortmund. In dieser Zeit haben viele Menschen direkt und indirekt zu dieser Arbeit beigetragen und mich auf vielfältige Weise unterstützt. An dieser Stelle möchte ich mich bei jedem bedanken der mich in dieser Zeit unterstützt hat.

Zuerst bei Prof. Agar für die Ermöglichung und Betreuung meiner Promotion. Die hilfreichen Korrekturen und Gespräche haben, zusammen mit der gewährten Freiheit bei der Ausführung meiner Arbeiten, zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, wofür ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Des Weiteren bei den Technikern des Lehrstuhls Herrn Schlüter und Herrn Gieß, welche mich bei dem Aufbau von Versuchsständen, dem lösen technischer Schwierigkeiten und der Einhaltung der Universitätsrichtlinien unterstützt haben.

Großer Dank gilt auch meinen Arbeitskollegen am Lehrstuhl, welche mit vielen wertvollen Diskussionen zur Lösung schwieriger theoretischer und experimenteller Probleme beigetragen haben und auch außerhalb der wissenschaftlichen Arbeit viel zur Einzigartigkeit der letzten vier Jahre beigetragen haben. Aus dieser Zeit werden mir viele wertvolle Erinnerungen bleiben.

Auch den an meiner Arbeit beteiligten studentischen Hilfskräften und Abschlussarbeitern gilt mein Dank, ohne Ihren unermüdlichen Arbeitseifer, wäre die umfangreiche experimentelle Datengrundlage dieser Arbeit nicht realisierbar gewesen.

Nicht zuletzt danke ich meinen Freunden, meiner Familie und meiner Frau, welche mich in jeder Phase der Arbeit emotional unterstützt haben und immer daran geglaubt haben, dass ich mein Ziel erreichen kann. Ohne eure Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner langjährigen Freundin die sich in dieser turbulenten Zeit dazu entschlossen hat meine Frau zu werden. Danke, dass du mich und meine Ideen zu jeder Tages- und Nachtzeit ertragen und mich unterstützt hast.

Noch einmal an alle: Vielen Dank für alles

Zusammenfassung

Die Mikroverfahrenstechnik bietet eine Möglichkeit die, durch kürzere Lifecycle entstehende, Forderung nach kürzeren Entwicklungszeiten und flexiblen, kleinskaligen Anlagen zu erfüllen. Insbesondere die Möglichkeit bisherige Batchprozesse durch kontinuierliche, mikroverfahrenstechnische Prozesse zu ersetzen bietet dabei Möglichkeiten zur Prozessintensivierung.

Dabei zeigte die Flüssig-Flüssig-Pfropfenströmung mit suspendiertem heterogenem Katalysator vielversprechende Ergebnisse für die heterogene Katalyse. Bei der Übertragung dieses Konzepts auf heterogen katalysierte Gas-Flüssig-Reaktionen ergeben sich Probleme mit der Katalysatorabtrennung. Eine Möglichkeit diese Probleme zu vermeiden ist die Kombination beider Konzepte zu einer Gas-Flüssig-Flüssig-Pfropfenströmung mit suspendiertem Katalysator. In dieser Arbeit soll dieses neue Mikroreaktorkonzept untersucht und bewertet werden.

Zur Erzeugung der dreiphasigen Strömung wurde mit dem doppelten koaxialen Kontaktor ein neues Konzept entwickelt, welches den Strömungsbereich mit ähnlichen Phasenanteilen erschließt und dabei eine regelmäßige Pfropfenstruktur mit geringen Schwankungen in der Pfropfengröße aufweist. Der neue Kontaktor erlaubt zudem eine, von anderen Größen unabhängige, Variation der Pfropfenlänge, was eine gezielte Einstellung der spezifischen Phasengrenzfläche erlaubt. Mit der Entwicklung von miniaturisierten Membranelektrolysezellen wurde eine Möglichkeit zur pulsationsfreien Gaserzeugung entwickelt. Die gute Regelbarkeit der Elektrolyse erschließt dabei ein großes Potential zum Numbering-Up und der störungsfreien Gaseinspeisung in existierende mehrphasige Strömungen.

Durch eine Betrachtung existierender Korrelation zur Voraussage der Pfropfengeschwindigkeit und eine Betrachtung der Grenz- und Oberflächenspannungen konnte eine Voraussage der Strömungsform erreicht werden. Der Übergang von einer Pfropfenströmung mit Wandfilm zu einer Blockströmung ohne Wandfilm wurde für zwei- und dreiphasige Systeme untersucht und daraus Kriterien für die dreiphasige Strömung entwickelt, welche eine Voraussage der Wandfilmbildung erlauben.

Basierend auf experimentellen Ergebnissen wurden Korrelationen für die Pfropfengeschwindigkeit, den Druckverlust mit und ohne Wandfilm, die Wandfilmdicke, sowie die Verweilzeitverteilung entwickelt, wodurch eine Vorausberechnung der dreiphasigen Pfropfenströmung ermöglicht wird. Eine Kombination mit den ebenfalls durchgeführten Stofftransportuntersuchungen ermöglicht so eine Vorausberechnung der Reaktorperformance.

Eine Modellierung einer heterogen katalysierten Konsekutivreaktion im dreiphasigen Suspensions-Kapillarreaktor und im Batchreaktor zeigt, dass der dreiphasige Suspensions-Kapillarreaktor eine dem Batchreaktor ähnliche Selektivität und Ausbeute ermöglicht und somit die Vorteile von Batchprozess und kontinuierlichem Betrieb kombiniert.

Abstract

Micro process technology has the possibility to fulfill the demand of the chemical industry for shorter process development times and small scale plants, which emerges from shorter product life cycles. Especially the opportunity to convert the currently used batch processes into continuously operating microplants is beneficial for process intensification.

Liquid-liquid-slug flow with suspended heterogeneous catalyst has shown promising results for heterogeneous catalyzed reactions. Problems with catalyst separation occur, when the concept is applied to gas-liquid-slug flow. The combination of both concepts to a gas-liquid-liquid-slug flow is one possibility to overcome the problems in gas-liquid-suspension-slug flow. This new micro reactor concept has been studied in this work.

The double coaxial contactor is a new contactor design, which allows the generation of triphasic slug flows with regular slug structure, small derivations in slug length and similar phase ratios. The new design also enables the change of slug length independently from other parameters, which allows an independent adjustment of the specific surface within the slug flow. The development of miniature electrolysis cells allowed the pulsation free generation of the gas phase. The gas generation via electrolytic cell showed different advantages over common mass flow controllers, especially the high potential for numbering-up and the possibility to inject gas in an existing multiphase flow without negatively affecting the slug flow.

The structure of the triphasic slug flow could be predicted by interpreting existing biphasic slug velocity correlations, as well as surface and interface tension. The transition between slug flow with continuous liquid film and plug flow without liquid film has been studied for bi- and triphasic flows. Transition criteria for the triphasic flow were developed based on the results.

Based on experimental results, new correlation for the triphasic slug velocity, the pressure drop of triphasic slug and plug flow, the continuous film thickness and the residence time distribution were developed. Combined with the mass transfer experiments, it is possible to predict the reactor performance.

A heterogeneous catalyzed consecutive test reaction was modelled in the triphasic suspension capillary reactor and compared to a batch process. Selectivity and yield in the suspension capillary reactor were comparable to the batch process, which shows that the triphasic suspension capillary reactor combines the benefits of a continuously operated process with the benefits of a batch process.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	V
Griechische Symbole.....	VII
Abkürzungen, Indizes.....	VIII
Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte	IX
1. Einleitung	- 1 -
2. Stand der Technik	- 3 -
2.1. Milli- und Mikroreaktoren	- 3 -
2.2. Gas-Flüssig-Mikroreaktoren für die heterogene Katalyse	- 4 -
2.3. Pfropfenströmung in Kapillaren	- 6 -
2.3.1. Grundsätzlicher Aufbau und Eigenschaften der Pfropfenströmung.....	- 7 -
2.3.2. Wandfilm	- 9 -
2.3.3. Wandfilmdicke und Pfropfengeschwindigkeit.....	- 12 -
2.3.4. Druckverlust	- 13 -
2.3.5. Verweilzeitverteilung	- 15 -
2.3.6. Apparative Realisierung	- 16 -
2.4. Mikropartikel in Kapillaren	- 19 -
2.4.1. Einbringen der Partikel	- 19 -
2.4.2. Partikel in Kapillaren.....	- 19 -
2.4.3. Abtrennen der Partikelsuspension.....	- 21 -
2.5. Stofftransport.....	- 21 -
2.5.1. Flüssig-Flüssig	- 22 -
2.5.2. Gas-Flüssig.....	- 23 -
2.5.3. Fest-Flüssig	- 24 -
2.5.4. Konvektives Mischen.....	- 25 -
2.6. Elektrolyse	- 26 -
2.6.1. Bauarten von Elektrolysezellen	- 28 -
2.6.2. Elektrolyse in der Mikroverfahrenstechnik	- 29 -
2.7. Zusammenfassung.....	- 30 -
3. Apparativer Aufbau und Prozessdesign.....	- 31 -
3.1. Suspensionsvorlage	- 31 -
3.2. Partikel in Mikrokapillaren.....	- 34 -
3.3. Phasentrennung.....	- 38 -
3.4. Kontaktordesign	- 39 -
3.4.1. Doppel-T- und Kreuzkontaktor	- 39 -
3.4.2. Doppelt koaxialer Kontaktor	- 42 -
3.4.3. Phaseninversion und Partikeloberflächenmodifikation.....	- 48 -
3.5. Zusammenfassung.....	- 50 -
4. Elektrolyse zur Gaserzeugung.....	- 51 -
4.1. Aufbau der Elektrolysezellen	- 52 -

4.2.	Interne Elektrolysezelle	- 54 -
4.3.	Externe Zelle	- 56 -
4.4.	Parallelisierung und Gaseinspeisung	- 62 -
4.5.	Zusammenfassung	- 66 -
5.	Stabilität und Fluidodynamik	- 69 -
5.1.	Stabilitätsbereiche und stabile Strömungsform	- 69 -
5.2.	Wandfilm	- 73 -
5.2.1.	Messmethode	- 73 -
5.2.2.	Vergleich von Zwei- und Dreiphasenströmungen und Hysterese	- 75 -
5.2.3.	Modelle für die Übergangspunkte	- 77 -
5.2.4.	Kontaktoreinfluss, Kapillardurchmesser und Gasblockzerfall	- 80 -
5.2.5.	Einfluss der Wandrauigkeit	- 82 -
5.3.	Pfropfengeschwindigkeit und Wandfilmdicke	- 83 -
5.3.1.	Pfropfengeschwindigkeit	- 83 -
5.3.2.	Abschätzung der Wandfilmdicke	- 88 -
5.4.	Druckverlust	- 91 -
5.4.1.	Druckverlust mit Wandfilm	- 92 -
5.4.2.	Druckverlust ohne Wandfilm	- 96 -
5.5.	Verweilzeitverteilung	- 101 -
5.5.1.	Messaufbau und Methode	- 101 -
5.5.2.	Ergebnisse	- 103 -
5.5.3.	Modelle	- 107 -
5.6.	Zusammenfassung	- 112 -
6.	Stofftransport	- 113 -
6.1.	Flüssig-Flüssig-Stofftransport	- 113 -
6.2.	Gas-Flüssig-Stofftransport	- 115 -
6.3.	Fest-Flüssig-Stofftransport	- 119 -
6.4.	Zusammenfassung	- 120 -
7.	Zusammenfassung	- 121 -
	Literatur	- 123 -
	Anhang	- 135 -
A)	Stoffdaten	- 135 -
B)	Kapillarmodifikation	- 136 -
C)	Oberflächenmodifikation der Partikel	- 137 -
D)	Magnetisierung der Ionentauscherpartikel	- 137 -
E)	Vernickelung	- 138 -
F)	Bestimmung der Partikelkonzentration	- 139 -
G)	Korngrößenverteilung	- 139 -
H)	Strom-Gas-Kurven	- 140 -
I)	Bildanalyse	- 140 -
J)	PDI Modell	- 142 -

K) C4D-Messmethode	- 146 -
L) Ionentauscherpräparation	- 153 -

Symbolverzeichnis

a_1, a_2	-	Parameter
Ai	-	Airy-Funktion
A	m^2	Fläche i
a_{ij}	$m^2 m^{-3}$	spezifische Oberfläche
b_1, b_2, b_3	-	Parameter
b_4	-	Parameter
Bd	-	Bond-Zahl
Bo	-	Bodenstein-Zahl
C	F	Kapazität
Ca	-	Kapillar-Zahl
c	$mol m^{-3}$	Konzentration
d_1, d_2	-	Parameter
D_{ij}	$m^2 s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
E	-	Extraktionsgrad
e_1, e_2	-	Parameter
F	$A s mol^{-1}$	Faradaykonstante
f_1, f_2	-	Parameter
F_z	-	Zentrifugalkraft
g	$N kg^{-1}$	Gravitationskonstante
g_1, g_2	-	Parameter
H	$m^3 mol^{-1} Pa^{-1}$	Henry-Koeffizient
h_1, h_2, h_3	-	Parameter
h	m	(Film-) Dicke
I	A	Strom
j	$A m^{-2}$	Stromdichte
J	$mol s^{-1} m^{-2}$	Stoffstromdichte
k	$m s^{-1}$	Stofftransportkoeffizienten
k_0	-	molekularkinetischer Parameter
k_B	$J K^{-1}$	Boltzmannkonstante
k	-	Gleichgewichtskonstanten
K_{Ges}	$m s^{-1}$	Gesamtstofftransportwiderstand Gas
K	-	Adsorptionskonstanten
$k_{rea i}$	variabel	Reaktionskonstante
l_c	m	Kapillarlänge
L	m	Länge
m	kg	Masse
M	$kg mol^{-1}$	Molmasse
\dot{m}	$kg s^{-1}$	Massenstrom
n	mol	Stoffmenge
N	-	Anzahl
\dot{n}	$mol s^{-1}$	Stoffstrom
PDI	-	Polydispersitätsindex
Pe^w	-	Wandfilm-Peclet-Zahl
p	Pa	Druck
q_1, q_2	-	Parameter
Q	-	Leerrohrgeschwindigkeit
R	$kg m^2 s^{-1} mol^{-1} K^{-1}$	Ideale Gaskonstante
R_0	m	hydraulischer Molekülradius
r	m	Radius
R	Ω	ohmscher Widerstand
Re	-	Reynolds-Zahl
S	-	Selektivität
Sd	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl

St	-	Stokes-Zahl
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
u	m s^{-1}	Geschwindigkeit
U	V	Spannung
V	m^3	Volumen
\dot{V}_l	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumenstrom
We	-	Weber-Zahl
x	m	x-Koordinate
x_P	m	Partikeldurchmesser
X	-	Umsatz
y	m	y-Koordinate
Y	-	Ausbeute
z	m	z-Koordinate
\bar{z}	Ω	komplexer Widerstand

Griechische Symbole

α	-	Aktivität
α_{Seg}	-	Filmanteil am kontinuierlichen Segment
β	Rad	Konuswinkel
γ_{ij}	N m^{-1}	Grenz- / Oberflächenspannung
Γ_1	-	Strömungsformparameter
Γ_2	-	Phasenkontaktparameter
Γ_3	-	Abweichung
δ	m	Diffusivegrenzschicht
ΔG	J	Gibb's Energie
ΔN	m^{-1}	Anzahl pro Meter
Δp	Pa m^{-1}	spezifischer Druckverlust
Δx	m	Nadelabstand
ϵ	-	Lückengrad
η	Pa s	Viskosität
θ_S	Rad	Kontaktwinkel
θ_{SA}	Rad	vorangehender Kontaktwinkel
θ_D	Rad	dynamischer Kontaktwinkel
θ_{SR}	Rad	zurückziehender Kontaktwinkel
Θ	-	dimensionslose Zeit
κ	S m^{-1}	Elektrolytleitfähigkeit
λ	-	Parameter molekularkinetisches Modell
λ^*	-	Korrekturfaktor Druckverlust
$\Lambda_{i,j}$	-	Phasenverhältnis
Λ_i	-	Phasenanteil
μ	-	Fitparameter Simulation
ξ	-	Durchtrittsfaktor
Ξ	-	Sedimentationsanteil
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ	-	Standardabweichung
τ	s^{-1}	Verweilzeit
τ_{ein}	s^{-1}	Einschnürzeit
$\bar{\tau}$	s^{-1}	mittlere Verweilzeit
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
φ_{00}	V	Standard Gleichgewichtspotential
φ_0	V	Gleichgewichtspotential
φ	-	Normalverteilung
Φ	Rad	Phasenwinkel
χ	Rad	Kapillarwinkel
Ψ	-	Stromausbeute
Ω	Pixel	Kapillarabstand

Abkürzungen, Indizes

Anod	Anode	KV	Kristallviolett
avg	Durchschnittlich	L	Flüssig
aus	austretend	LL	Flüssig-Flüssig
C ₄ D	kontaktlose Leitfähigkeitsmessung	Max	Maximal
CO ₂	Kohlendioxid	min	Minimal
CSTR	kontinuierlicher Rührkessel	N ₂	Sickstoff
disp	disperse Phase	Ni	Nickel
ein	eingehend	O	organische Phase
Ele	Elektrolyt	O ₂	Sauerstoff
exp	experimentell	Ox	Oxidation
FEP	Fluorethylenpropylen	P	Partikel
G	Gas / Gasphase	PDI	Polydispersitätsindex
Ges	Gesamt	PEM	Polymerelektrolytmembran
GGW	Gleichgewicht	Pf	Pfropfen
GL	Gas-Flüssig	PFTR	idealer Rohrreaktor
GLL	Gas-Flüssig-Flüssig	PMMA	Polymethylmethacrylat
H ₂	Wasserstoff	PTFE	Polytetrafluorethylen
H ₂ O	Wasser	Red	Reduktion
ID	Innendurchmesser	REM	Rasterelektronenmikroskop
Kap	Kapillare	S	Fest
Kath	Kathode	Seg	Segment
Krit	Kritisch	SL	Fest-Flüssig
konti	kontinuierliche Phase	theo	theoretisch
Konus	Kontaktorkonus	W	wässrige Phase

Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte

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

Kapitel 3:	3.1	In Teilen aus	[b]
	3.2	In Teilen aus	[b]
	3.4.1	In Teilen aus	[b,B]
	3.4.2	In Teilen aus	[c,B]
	3.4.3	In Teilen aus	[c]
Kapitel 4:	4.1	In Teilen aus	[d]
	4.2	In Teilen aus	[d]
	4.3	In Teilen aus	[d]
Kapitel 5:	5.1	In Teilen aus	[e]
	5.2	In Teilen aus	[f,g]
	5.3	In Teilen aus	[h,A]
	5.4	In Teilen aus	[e,i,A]
	5.5	In Teilen aus	[j,k]
Kapitel 6:	6.1	In Teilen aus	[l]
	6.2	In Teilen aus	[m,n]
	6.3	In Teilen aus	[o]
Anhang:	K	In Teilen aus	[p]

Publikationen

[A] Hellmann, D. and Agar, D. W., Modelling of slug velocity and pressure drop in gas-liquid-liquid slug flow, *Chemical Engineering & Technology* 2019, 42(10), 2138 – 2145. DOI:10.1002/ceat.201900087

[B] Hellmann, D., de Oliveira-Goncalves, I. and Agar D. W., Coaxial Flow Contactors as Alternative to Double T-Contactors for Triphasic Slug Flow Generation, *Chemie Ingenieur Technik* 2020, 92(5), 532 – 539. DOI:10.1002/cite.201900143

Datenerhebung im Rahmen studentischer Arbeiten

- [a] Wang S., 2017, „Hydrodynamic Study of Liquid-Liquid-Gas Slug Flow in Capillaries with Fine Suspensions“, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [b] de Oliveirea Gonçalves Í., 2017, „Studies on Generation of Multiphase Slug Flow in Microchannels“, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [c] Rathmann T., 2017, „Einsatz von Wasserelektrolyse in der Mikroverfahrenstechnik zur Bereitstellung von Wasserstoff für eine katalytische Hydrierung in einer Flüssig-Flüssig-Gas-Kapillarströmung“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [d] Thierfelder A., 2018, „Untersuchung der Eignung von Elektrolyseverfahren zur Erzeugung und Steuerung von Gasströmen für die Generierung von Pfropfenströmungen in der Mikroverfahrenstechnik“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [e] Rischen S., 2016, „Hydrodynamische Untersuchungen von gas-flüssig-flüssig Pfropfenströmungen“, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [f] Köster H., 2019, „Mikroskopische Untersuchung des Wandfilmverhaltens in mehrphasigen Kapillarströmungen“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [g] Ohlms K., 2018, „Untersuchung zur Ausbildung des Wandfilms in Gas-Flüssig-Flüssig Pfropfenströmungen“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [h] Krell T., 2018, „Bestimmung der Pfropfengeschwindigkeit und Wandfilmdicke in einer dreiphasigen Pfropfenströmung“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [i] Faulstich M., 2019, „Messung und Modellierung der Druckverlustes in trockenen mehrphasigen Kapillarströmungen“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [j] Ribeiro Maier C. T., 2019, „Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung in einer dreiphasigen Pfropfenströmung“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [k] Volkmer S., 2018, „Bestimmung und Simulation der Verweilzeitverteilung in einer dreiphasigen Pfropfenströmung“, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [l] Helwes L., 2019, „Messung von flüssig-flüssig Stofftransportkoeffizienten in zwei- und dreiphasigen Pfropfenströmungen“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [m] Radziej, P., 2018, „Entwicklung einer Online-Messmethode für Gas-Flüssig-Flüssig-Stofftransportkoeffizienten in Mikrokanälen“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [n] Bonnet J., 2018, „Entwicklung einer Onlinemessmethode zur Messung der Leitfähigkeit in einer Gas-Flüssig-Flüssig-Pfropfenströmung“, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [o] Zerui W., 2017, „Measurement of Liquid-Liquid and Sloid-Liquid mass transfer in Gas-Liquid-Liquid suspension slog flow in microchannels“, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.
- [p] Şahin U., 2019, „Entwicklung einer Online-Messmethode für eine Mikroströmung“, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund.

1. Einleitung

Die zunehmende Produktspezifizierung und die abnehmenden Lifecycle existierender Produkte erfordern eine Anpassung der chemischen Produktionsverfahren im 21. Jahrhundert. Daraus ergibt sich ein zunehmender Bedarf an flexiblen Anlagen mit geringer Kapazität und das Bestreben die Prozessentwicklungszeit zu verkürzen.

Eine Möglichkeit für einen schnellen Übergang vom Laborversuch zur flexiblen, kleinskaligen Anlage bietet die Mikroverfahrenstechnik. Im Labormaßstab konnten durch die Mikroverfahrenstechnik bereits Versuche in kontinuierlicher Fahrweise realisiert werden. Dies ermöglicht ein einfacheres Scale-Up auf eine kontinuierliche Produktionsanlage im späteren Entwicklungsprozess [1, 2]. Bei geringen Produktionsmengen im Bereich weniger Jahrestonnen ist auch eine direkte mikroverfahrenstechnische Produktion möglich. Durch die Verwendung kleinskaliger Bauteile ist die Realisierung eines modularen und damit flexiblen Aufbaus der Anlage mit geringem Aufwand realisierbar [3, 4]. Neben dem modularen Aufbau ist auch ein leichter Transport der Anlage möglich, was weiteres Potential im hoch volatilen Markt des 21. Jahrhunderts eröffnet. Ein Beispiel ist die Speicherung von erneuerbaren Energien in abgelegenen oder nur temporär genutzten Orten durch Power-to-X, wie es beispielsweise von Ineratec realisiert wird [5].

Ein weiterer Vorteil der Mikroverfahrenstechnik sind die genau definierbaren Versuchsbedingungen, wie beispielsweise der hohe Stoff- und Wärmetransport oder die in der Pfropfenströmung genau definierten Strömungsverhältnisse [6]. Dies erleichtert zum einen die computergestützte, numerische Simulation der ablaufenden Prozesse, zum anderen ermöglichte es ein schnelles, kontinuierliches Screening verschiedener Reaktionen und Reaktionsbedingungen [6, 7]. Beides kann genutzt werden, um die Entwicklungszeit im Labor zu verkürzen und das Prozessverständnis zu vertiefen.

Für die heterogen katalysierte Flüssig-Flüssig-Reaktion hat sich die Pfropfenströmung mit suspendiertem Katalysator durch die Kombination aus leichter Katalysatorzugänglichkeit, hohem Stoff- und Wärmetransport, sowie enger Verweilzeitverteilung als vielversprechendes Konzept erwiesen [8]. Eine Übertragung dieses Konzepts auf Gas-Flüssig-Reaktionen ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da sich Probleme aus der komplexen Rückgewinnung des suspendierten Katalysators ergeben. Eine Möglichkeit dieses Problem zu überwinden ist die Einführung einer weiteren, nicht mischbaren, flüssigen Phase, sodass alle Vorteile von Flüssig-Flüssig-Reaktionen auch uneingeschränkt für Gas-Flüssig-Reaktionen gelten. In dieser Arbeit soll die Realisierbarkeit und Leistung dieses neuen Mikroreaktor-konzepts bewertet werden und mit dem bestehenden Konzept verglichen werden. Da suspendierte Mikropartikel nicht in allen Versuchen in der Strömung vorhanden sind und der Einsatz eines homogenen Katalysators ebenfalls denkbar ist, wird eine Gas-Flüssig-Flüssig-Strömung, unabhängig vom Vorhandensein von Partikeln, in dieser Arbeit als dreiphasig und eine Flüssig-Flüssig- oder Gas-Flüssig-Strömung analog als zweiphasig bezeichnet, um Inkonsistenzen zu vermeiden.

Die Untersuchung der dreiphasigen Pfropfenströmung in dieser Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im Stand der Technik wird ein Überblick über den Stand der Forschung auf dem Gebiet der Mikroreaktionstechnik, insbesondere der mehrphasigen Pfropfenströmungen, gegeben und daraus die konkreten Forschungsziele und Bewertungskriterien abgeleitet.

In Kapitel 3 wird die notwendige apparative Entwicklung zur erfolgreichen Erzeugung und Trennung der Strömung näher betrachtet. Der Fokus liegt dabei auf der Erzeugung der dreiphasigen Pfropfenströmung durch geeignete Kontaktoren. Durch experimentelle und theoretische Überlegungen werden die Betriebsgrenzen und erzeugbaren Strömungsformen bestimmt.

Kapitel 4 geht dabei noch einmal gesondert auf ein neu entwickeltes Konzept zur Bereitstellung der Gasphase durch miniaturisierte Elektrolysezellen ein. Neben der apparativen Realisierung werden dabei die Möglichkeiten zur Strömungserzeugung betrachtet. Die Möglichkeiten zur

Regelung der Pfropfenlänge, zum Numbering-Up und zur Gaseinspeisung in mehrphasige Strömungen werden dabei betrachtet.

Kapitel 5 fasst die Untersuchungen zur Fluidodynamik zusammen. Neben der Stabilität und dem Aufbau der Strömung wird die Geschwindigkeit der Pfropfen, der mögliche Verlust des kontinuierlichen Wandfilms, der Druckverlust und die Verweilzeitverteilung der einzelnen Phasen untersucht. Hierbei steht, neben der Erfassung und Beschreibung dieser Größen, der Vergleich zur zweiphasigen Pfropfenströmung im Fokus. Durch die Entwicklung von Berechnungsmethoden für diese Größen wird eine a-priori Auslegung von dreiphasigen Mikroreaktoren ermöglicht. Aus dem Modell der Verweilzeitverteilung wird ein Reaktormodell entwickelt, welches eine Voraussage von Umsatz und Selektivität ermöglicht.

In Kapitel 6 wird anschließend der Stofftransport in der dreiphasigen Strömung näher betrachtet. Auch hier steht neben der Erfassung der dreiphasigen Strömung der Vergleich mit der zweiphasigen Strömung im Fokus, um beide Reaktorkonzepte vergleichen zu können.

Das Fazit in Kapitel 7 fasst die in der Arbeit erreichten Fortschritte noch einmal zusammen und gibt eine abschließende Bewertung des dreiphasigen Pfropfenströmungssystems ab, insbesondere im Vergleich zu den in direkter Konkurrenz stehenden zweiphasigen Pfropfenströmungen. Anschließend erfolgt ein Überblick über mögliche zukünftige Forschungsansätze.

2. Stand der Technik

Um das neue Reaktorkonzept des Gas-Flüssig-Flüssig-Kapillarreaktors (GLL-Kapillarreaktor) zu realisieren und mit bestehenden Konzepten vergleichen zu können, müssen die zugrundeliegenden Prinzipien und bisher realisierten Optionen aus dem Stand der Technik abgeleitet werden.

2.1. Milli- und Mikroreaktoren

Mikroreaktoren besitzen, nach Definition, mindestens eine wesentliche Abmessung in ihrem Aufbau, deren Größenordnung im Mikrometerbereich liegt [6, 9]. Reaktoren deren Abmessungen im Millimeterbereich liegen, müssten demnach korrekterweise als Millireaktoren bezeichnet werden. Da aber Bauteile mit Abmessungen von wenigen Millimetern häufig durch die für Mikrobauerteile typischen Kräfte dominiert werden, wird auch hier die Bezeichnung Mikroreaktor benutzt. Deswegen werden die im Folgenden untersuchten Kapillarreaktoren mit 1 mm Innendurchmesser (ID) als Mikroreaktoren bezeichnet, obwohl sie die formale Definition nicht mehr erfüllen.

Die Erforschung und Entwicklung von Mikroreaktoren erfolgt bereits seit ungefähr 30 Jahren [9]. Mikroreaktoren kombinieren die seit den 1970er Jahren erforschte Mikrofluidik und die Prozessintensivierung [10]. Die Eigenschaften der Mikrofluidik werden dabei genutzt, um die Ziele der Prozessintensivierung zu erreichen. Wichtigstes Charakteristikum ist dabei das hohe Oberflächen zu Volumenverhältnis [11]. Daraus resultieren die folgenden, in vielen Publikationen aufgeführten, Eigenschaften mehrphasiger Mikroreaktoren [6, 9, 11–13]:

- Enge und definierte Verweilzeitverteilung
- Hoher Wärmetransport [11]
- Hoher Stofftransport
- Geringe Vermischungszeiten (ms-Skala [6])
- Geringer Hold-Up (Reduktion kritischer Stoffe)
- Geringe Regelträgeit
- Leichte Kontrolle hoher Drücke
- Geringer Platzbedarf und Mobilität [5]

Neben den Vorteilen, welche eine präzise Kontrolle der Reaktionsbedingungen ermöglicht, ergeben sich auch Nachteile aus den geringen Abmessungen:

- Hoher Druckverlust
- Geringe Durchsätze
- Leichte Blockade durch Feststoffe
- Komplexe Miniaturisierung von Mess- und Regelementen

Aus diesen Vor- und Nachteilen ergeben sich Möglichkeiten, um neue Synthesewege und Prozessfenster zu erschließen [13]. Um den Nachteil der, durch die Dimensionen vorgegebenen, geringen Durchsätze zu überwinden, ist nur die Parallelisierung von mehreren Strängen derselben Größe in einer Anlage (Numbering-Up) anwendbar. Das in der chemischen Industrie übliche Scale-Up würde zu einem Verlust der spezifischen Eigenschaften der Mikrofluidik führen. In vielen Publikationen wird dieses Numbering-Up als unkritisch angesehen, insbesondere bei mehrphasigen Reaktionen entsteht jedoch ein nicht unerheblicher Regel- und Apparateaufwand [14]. Diese Limitierung auf geringe Durchsätze verhindert bisher die industrielle Nutzung. In letzter Zeit wurden erste Anwendungen von Mikroreaktoren in der chemischen Industrie realisiert [15].

Neben der industriellen Anwendung ist auch die Anwendung als Laborwerkzeug möglich [6, 7, 16]. Dadurch ist ein Wechsel von Batch- zu kontinuierlichen Reaktoren im Labormaßstab möglich, was die spätere Prozessauslegung und das Scale-Up vereinfacht [1, 2]. Der in dieser Arbeit entwickelte mehrphasige Mikroreaktor wird deshalb sowohl in Hinblick auf industrielle Kennzahlen als auch auf eine Eignung für die Flow Chemistry hin untersucht.

2.2. Gas-Flüssig-Mikroreaktoren für die heterogene Katalyse

Ein Großteil der katalytischen Prozesse, in der industriellen Anwendung, sind heterogen katalysiert. Der Einsatz von heterogenen Katalysatoren stellt, wegen der geringen Abmessungen der Reaktoren, eine Herausforderung für die Mikroverfahrenstechnik dar. Die meisten in der Literatur beschriebenen Mikroreaktoren sind geringfügig modifizierte Varianten von großtechnischen Apparaten. In der Literatur werden Mikrofestbetten, Mikrowandreaktoren, Mikromembranreaktoren, Mikrofallfilme, sowie Mikrosuspensionsreaktoren beschrieben [7, 11, 17–19]. Dabei stellen Mikroreaktoren, für heterogene Mehrphasenreaktionen, eine relativ neue Entwicklung dar. In Übersichtsartikeln aus den Jahren 2009 und 2011 werden hierzu noch keine Konzepte beschrieben [7, 20]. In Tabelle 2-1 werden die unterschiedlichen Reaktortypen für Gas-Flüssig-Mikroreaktoren (GL-Mikroreaktoren) mit heterogenem Katalysator aufgeführt und qualitativ verglichen.

Tabelle 2-1: Qualitativer Vergleich der verschiedenen Mikroreaktorkonzepte für mehrphasige, heterogen katalysierte Reaktionen.

Reaktorkonzept	Katalysator- oberfläche	Verweilzeit- verteilung	Druckverlust	Stofftransport	Katalysator- zugänglichkeit	Katalysator- recycling	Produkt- abtrennung
GL-Wand- beschichtung	-	+	+	o	-	-	+
Schaumstruktur	-	-	+	+	-	-	+
Festbett	+	-	-	+	-	-	+
L-Membranreaktor	-	-	+	o	-	-	+
GL- Pfropfenströmung	o	+	+	+	+	-	-
GLL- Pfropfenströmung	o	+	+	+/o	+	+	+
LL-Membranreaktor	o	+	+	o	+	+	+

Eine Betrachtung der unterschiedlichen Mikroreaktoren zeigt dabei verschiedene Vor- und Nachteile. Mikrowandreaktoren weisen eine an der Kapillarwand immobilisierte Katalysatorschicht auf, was zu einer geringen Katalysatorbeladung und Problemen beim Katalysatorrecycling führt. Vorteilhaft ist die Möglichkeit eine beliebige, mehrphasige Strömung in der Kapillare zu realisieren. Mit einer GL-Pfropfenströmung ist, aufgrund der segmentierten Strömung, eine gute Verweilzeitverteilung realisierbar. Mikrofestbetten und feste Schaumstrukturen ermöglichen einen hohen Volumenanteil an heterogenem Katalysator von bis zu 60 Vol. % [21, 22]. Nachteilig sind in diesem Konzept, wie im großtechnischen System, die breite Verweilzeitverteilung und der hohe Druckverlust. Die GL-Pfropfenströmung stellt, in Bezug auf die Katalysatorbeladung, einen Mittelweg zwischen den obigen Systemen dar. Problematisch ist in diesem System die Trennung der flüssigen Produktphase und der Katalysatorpartikel im Mikrometerbereich [23]. Membranreaktoren ermöglichen den indirekten Kontakt der reaktiven Phasen, weisen aber Nachteile durch das verwendete Membranmaterial hinsichtlich Druck und chemischer Stabilität auf. Eine Suspendierung des Katalysators im einphasigen

Flüssigphasensystem ist, wegen der einsetzenden Sedimentation, in den meisten Fällen nicht möglich [24] und eine Immobilisierung an der Wand erzeugt die oben beschriebenen Nachteile.

Keine der existierenden Mikroreaktor-Konzepte bietet optimale Eigenschaften für heterogen katalysierte GL-Reaktionen. Die zweiphasige Pfropfenströmung und der Membranreaktor sind, bis auf das komplexe Katalysatorhandling, die flexibelsten Systeme. Zur Überwindung dieses Nachteils bietet es sich an die Flüssig-Flüssig-Pfropfenströmung (LL-Pfropfenströmung) genauer zu betrachten. In diesem System ist eine leichte Trennung von Produkt und des in einer der Phasen suspendierten Katalysators durch eine LL-Phasentrennung möglich [8]. Für beide GL-Systeme kann damit ein einfaches Katalysatorhandling realisiert werden. In der Pfropfenströmung erlaubt ein dreiphasiges GLL-System eine einfache Katalysatorabtrennung durch LL-Phasentrennung, während durch eine LL-Pfropfenströmung der Katalysator in einem Membranreaktor stabil suspendiert werden kann. Die Limitierung der Betriebsbedingungen und des Stoffsystems, aufgrund der chemischen und thermischen Stabilität des Membranmaterials, bleiben allerdings erhalten. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit das Konzept des dreiphasigen Mikrokapillarreaktors als vielversprechende neue Option näher betrachtet. Es ergeben sich folgende Aufgabenfelder für diese Arbeit:

- Erzeugung der gewünschten Strömung und apparative Entwicklung (Kapitel 3 und 4)
- Charakterisierung der Fluidodynamik der Strömung (Kapitel 5)
- Untersuchung und Beurteilung der Stofftransportleistung (Kapitel 6)
- Abschließende Bewertung des entwickelten Mikroreaktor-Konzepts (Kapitel 7)

Dabei kann auf bereits vorliegende Forschungsergebnisse aus den folgenden Bereichen zurückgegriffen werden:

- Suspensionskatalyse in Mikroreaktoren
Die vorangegangenen Arbeiten im Bereich der Mikro-Suspensionskatalyse können grob in drei Bereiche unterteilt werden: Einphasige Suspensionskatalyse, GL-Suspensionskatalyse und LL-Suspensionskatalyse.
Die einphasige Suspensionskatalyse wurde von Dittmeyer und Haas-Santo anhand einer Transferhydrierung von aromatischen Nitroverbindungen untersucht [25]. Zur Vermeidung der Partikelablagerung wurde ein mäanderförmiger Kanal verwendet, in welchem die Partikel, durch die Ausbildung von Dean-Wirbeln, in der Strömung gehalten werden. Für Dean-Zahlen von 11 – 70 konnte dabei eine stabile Suspension der Partikel erreicht werden [25].
Experimentelle Arbeiten zur GL-Suspensionskatalyse fokussieren sich auf die heterogen katalysierte Hydrierung, welche die wichtigste GL-Reaktion in der Feinchemie darstellt [26]. Liedtke et al. haben die GL-Suspensionskatalyse untersucht [23, 27], dabei wurden sowohl Stofftransport als auch Fluidodynamik der Strömung näher betrachtet.
Die Erforschung der LL-Suspensions-Pfropfenströmung erfolgte im Besonderen durch Scheiff et al. [24, 28]. Insbesondere die Untersuchung des Partikelverhaltens und der Stabilität der Suspension leisteten einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Systems. Dabei konnten zwei Mechanismen der Partikelablagerung identifiziert werden, zum einen die gravitationsbedingte Sedimentation großer Partikel, zum anderen eine durch die auf die Partikel wirkende Zentrifugalkraft bestimmte Ablagerung in der Heckkappe des Pfropfens [8, 24]. Eine Bewertung der möglichen Resuspendierungsmaßnahmen zeigt dabei Möglichkeiten auf den Stofftransport der Suspension zu verbessern. Auch Kurup und Basu [29], sowie Olivon und Sarrazin [30] haben die Partikelverteilung in der Suspension untersucht. Ufer et al. [31] und Scheiff et al. [8] haben dabei auch die Eignung für die heterogene Katalyse anhand der Transferhydrierung von m-Nitrotoluol und der Methylformiat Hydrolyse betrachtet. Olivon und Sarrazin [30] hingegen haben eine Eignung für das Katalysatorscreening näher untersucht.
- GLL-Pfropfenströmung
Dreiphasige Pfropfenströmungen bestehend aus einer Gas- und zwei, nicht ineinander mischbaren, Flüssigphasen sind in den letzten zehn Jahren vermehrt in den Fokus der Forschung geraten. Dabei ist die Anzahl der veröffentlichten Beiträge immer noch geringer als für zweiphasige Systeme. Viele Arbeiten legen dabei den Fokus auf die Untersuchung

der entstehenden Strömungsform [32–41]. Neben diversen unregelmäßigen Strömungsformen konnten dabei Doppelemulsionen [36, 41], Kombinationen aus Gaspfropfenströmung und LL-Parallelströmung [41], sowie stabile Strömungen mit zwei direkt aufeinander folgenden Pfropfen der beiden dispersen Phasen [32, 33, 35, 37–40], im Folgenden als Doppelpfropfenströmung bezeichnet, beobachtet werden. Zur Erzeugung werden dabei zwei hintereinander gereihte T-Stücke [33–35, 39–41] oder ein Vierwegebauteil in Kreuzform verwendet [36–38], wobei auch andere Bauformen und Winkel beschrieben werden [32]. Insbesondere die Gruppe um Wang hat dabei die entstehenden Strömungen umfassend untersucht und Regeln für die Entstehung abgeleitet [38–40]. Wang et al. haben dabei neben der Strömungsform auch die Pfropfengrößenverteilung untersucht und somit die Gleichmäßigkeit der Strömung als weitere wichtige Kenngröße betrachtet. Dabei konnten Wang et al. zeigen, dass sich nur für bestimmte Phasenverhältnisse Pfropfenströmungen mit geringer Größenverteilung erzeugen lassen. Der Fokus aller hier genannten Arbeiten liegt dabei auf den Längen der erzeugten Pfropfen, der Reihenfolge der unterschiedlichen Phasen, sowie den Grenzen der unterschiedlichen Strömungsformen zueinander. Eine Arbeit von Wegmann et al. zeigt dabei bereits die Obergrenze des ID für dreiphasige Pfropfenströmungen auf, da in Kapillaren mit 5,6 und 7 mm ID keine stabile Strömung erzeugt werden konnte [42]. Eine tiefgreifende Betrachtung der dreiphasigen Pfropfenströmung, insbesondere eine Erklärung der entstehenden Phasenreihenfolge, ist bisher nicht erfolgt.

Neben der Strömungsform wurde auch der Druckverlust dreiphasiger Strömungen bereits untersucht. Yue et al. haben dabei den Druckverlust in Doppelemulsionen und der Kombination aus Pfropfen- und Parallelströmung gemessen und empirische Korrelation zur Vorhersage entwickelt [41]. Ładosz et al. entwickelten eine Korrelation für Doppelpfropfenströmungen und zeigten, dass es zu einem Verlust des Wandfilms kommen kann [43]. Neben der Hydrodynamik wurde auch die Eignung als System für die Extraktion und Mehrphasenreaktion untersucht [33, 34, 37]. Su und Assmann et al. konnten dabei einen stabilisierenden Effekt der Gasphase nachweisen, welcher eine Intensivierung der Extraktionsleistung erlaubt, insbesondere in Systemen mit instabiler LL-Pfropfenströmung [33, 37]. Assmann untersuchte dabei auch den Stofftransport zwischen den flüssigen Phasen und konnte einen gegenüber dem zweiphasigen System gesteigerten Stofftransport nachweisen, es wurde allerdings nicht untersucht, ob dies aufgrund eines intensiveren Phasenkontaktes oder einer größeren spezifischen Austauschfläche erfolgt [33]. Chech et al. untersuchten die enzymkatalysierte Hydrolyse von Sojaöl und konnten ebenfalls positive Einflüsse nachweisen [34]. Eine nähere Betrachtung des Wandfilmverlustes, sowie des Stofftransportes, insbesondere des GL-Stofftransportes ist, nach Kenntnis des Autors, bisher nicht erfolgt.

Insbesondere zur Partikelsuspension existieren bereits umfangreiche Vorarbeiten auf die in dieser Arbeit zurückgegriffen werden kann. Auch die dreiphasige Pfropfenströmung ist bereits in der Literatur beschrieben worden, allerdings fehlen hier viele Teilaspekte. Der Fokus dieser Arbeit liegt somit auf einer möglichst umfassenden Erarbeitung der Hydrodynamik und des Stofftransportes in der dreiphasigen Pfropfenströmung, insbesondere:

- Der Erzeugung der Pfropfenströmung mit geeigneten Kontaktoren über einen weiten Bereich von Phasenverhältnissen.
- Der Voraussage der entstehenden Pfropfenreihenfolge und Pfropfenlänge, sowie der Wandfilmbildung.
- Der mittleren Verweilzeit und Verweilzeitverteilung der einzelnen Phasen, sowie die Modellierung dieses Verhaltens.
- Dem Stofftransport zur Katalysatorphase.

2.3. Pfropfenströmung in Kapillaren

Die Pfropfenströmung bietet viele Eigenschaften, welche für Reaktions- und Extraktionsprozesse vorteilhaft sind. Dies kann auch an der umfangreichen Literatur zur Hydrodynamik [44–49] und der praktischen Anwendung [47, 50–54] erkannt werden. In der Literatur werden dabei verschiedene Anwendungsbereiche für die Pfropfenströmung beschrieben. Neben der Extraktion [47] und der Anwendung bei stark exothermen Reaktionen [50], wurde auch die Synthese von

monodispersen Nanopartikeln [53, 54] und die Kristallisation untersucht [55–57]. Auch Laboranwendungen abseits der industriell relevanten Synthesewege sind bereits in der Literatur beschrieben worden, beispielsweise für Lab-on-a-Chip [51] und *Highthroughput*-Screenings [52]. Für die Entwicklung des dreiphasigen Suspensionsmikroreaktors sind die Eigenschaften der Pfropfenströmung von zentraler Bedeutung.

2.3.1. Grundsätzlicher Aufbau und Eigenschaften der Pfropfenströmung

Als Pfropfenströmung oder segmentierte Strömung wird eine regelmäßige Strömung bezeichnet, bei der sich Segmente von mindestens zwei nicht mischbaren Fluiden, in einer festen Reihenfolge abwechseln (Abbildung 2-1). In zweiphasigen Strömungen kommt es somit zu einer alternierenden Abfolge der Phasen. Dabei ist die Länge der Pfropfen größer als der ID der Kapillare [58]. In den meisten Fällen bildet dabei die Phase, die die Kapillarwand bevorzugt benetzt, einen kontinuierlichen Film an der Kapillarwand aus. Diese Phase wird als kontinuierliche Phase bezeichnet, während die Phasen ohne Wandkontakt als dispers bezeichnet werden. Für GL-Pfropfenströmungen kann, aufgrund von unzureichender Benetzung durch die Flüssigphase, die Ausbildung des Wandfilms auch ausbleiben [59, 60]. In dieser Arbeit wird eine solche Strömung als Blockströmung oder wandfilmfreie, segmentierte Strömung bezeichnet. Eine Strömung mit Wandfilm wird analog zur Literatur als Pfropfenströmung oder segmentierte Strömung mit Wandfilm bezeichnet. Die Segmentierung der einzelnen Phasen führt zusammen mit der Wandreibung zur Ausbildung einer internen Zirkulation in jedem Segment.

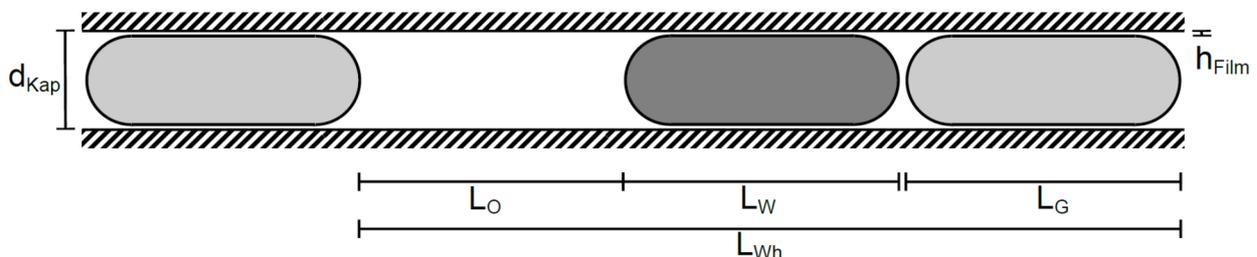


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der dreiphasigen Pfropfenströmung mit den Längen L_i der einzelnen Phasen und der Länge der Wiederholungseinheit L_{Wh} aus der sich die Strömung im gesamten Reaktor zusammensetzt.

Die, durch die Wandreibung induzierte, Zirkulation führt zu einer Verbesserung des Stofftransports durch einen zusätzlichen, grenzflächennahen, konvektiven Stofftransport, welcher den diffusiven Transport durch die Grenzfläche intensiviert [47]. Für zweiphasige Pfropfenströmungen werden Stofftransportkoeffizienten im Bereich von $k_G a = 0,2 - 0,8 \text{ s}^{-1}$ für die GL-Pfropfenströmung [61] und $k_L a = 0,02 - 1,5 \text{ s}^{-1}$ für die LL-Pfropfenströmung [44] angegeben, welche über den üblichen Werten konventioneller Apparate liegen [62]. Die Zeitskala für die interne Durchmischung liegt dabei im Sekunden- oder Millisekundenbereich [45, 62–65] und benötigt um Größenordnungen geringere Energieeinträge als konventionelle Apparate [45, 62–65]. Die gut aufklärbare und regelmäßige Struktur der Segmente erlaubt eine exakte Bestimmung der Phasengrenzfläche und ermöglicht somit einen tiefergehenden Einblick in den Stofftransport.

Aufgrund des Wandfilms ergibt sich in der Pfropfenströmung eine gegenüber konventionellen Apparaten mit ca. $1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ [46] erhöhte spezifische Grenzfläche ($3000\text{-}4000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) [44]. Die spezifische Grenzfläche von Blockströmungen ohne Wandfilm liegt in der gleichen Größenordnung von konventionellen Apparaten. Blockströmungen weisen, aufgrund der vollständigen Trennung der einzelnen Phasen, dafür eine exakt definierte Verweilzeit auf. Unter Vernachlässigung des möglichen Stofftransports zwischen den Phasen entspricht diese dem Pulssignal eines idealen Rohrreaktors. In der Pfropfenströmung kommt es, durch den Wandfilm, zu einem Austausch zwischen den einzelnen kontinuierlichen Segmenten, so dass hier kein ideales Pulssignal mehr vorliegt. Die Existenz des Wandfilms hat somit grundlegenden Einfluss auf die Eigenschaften der segmentierten Strömung.

Für die industrielle oder analytische Nutzung der Pfropfenströmung ist es wichtig, die Betriebsgrenzen und den Übergang zu anderen Strömungsformen zu bestimmen. Für zweiphasige Systeme sind diese Grenzen und deren Einflussgrößen gut dokumentiert [48, 60,

66–70]. Wichtige Kriterien sind hierbei, neben den Stoffeigenschaften, die Länge $L_{Seg,i}$ der einzelnen Segmente, das damit zusammenhängende Phasenverhältnis $\Lambda_{i,j}$ der beliebigen Phasen i und j , sowie die Geschwindigkeit u_{avg} der Strömung und der Pfropfen $u_{Pf,i}$. Zur Beschreibung der Strömung wird die Kapillar- $Ca_{i,j}$ und Weber-Zahl $We_{i,j}$, genutzt. Diese werden mit der Dichte ρ_i , dem Kapillarinndurchmesser d_{Kap} , der Grenzflächenspannung $\gamma_{i,j}$ und der dynamischen Viskosität η_j , gebildet. Dabei bezeichnet i eine disperse und j die kontinuierliche Phase der Strömung.

$$Ca_{i,j} = \frac{u_{Pf,i} \eta_j}{\gamma_{i,j}} \quad (2-1)$$

$$We_{i,j} = \frac{\rho_i u_{Pf,i}^2 d_{Kap}}{\gamma_{i,j}} = Ca_{i,j} Re_j \quad (2-2)$$

$$\Lambda_{i,j} = \frac{\dot{V}_i}{\dot{V}_j} \quad (2-3)$$

Ein geringer Anteil von disperser Phase führt, bei den in den meisten Publikationen verwendeten T-Kontaktoren, zur Ausbildung von dispersen Tröpfchen mit einem Radius kleiner als der ID, welche als Tröpfchen oder Bläschenströmung bezeichnet wird. Zur Ausbildung einer unregelmäßigen Pfropfenströmung kommt es bei einem zu großen Anteil der dispersen Phase [48].

Bei einem Phasenverhältnis von ungefähr eins führt eine zu hohe Geschwindigkeit zur Ausbildung einer Ringströmung, bei der die disperse Phase einen (semi-) kontinuierlichen Kanal in der Kapillarmitte ausbildet. Für den Übergang in diese Strömung wurden verschiedene Kriterien entwickelt, sowie ein Einfluss der Kanalgeometrie als auch der Kontaktorgeometrie nachgewiesen [66]. Cherlo et al. [68] und Zhao et al. [69] identifizierten die Trägheit als relevante Größe und geben $We_{konti} \leq 0,075$ als Grenze der Tröpfchenströmung, sowie $We_{disp} \leq 0,01$ als Übergang zu unregelmäßigen Pfropfenströmung an. Dessimoz et al. [67] nutzen das Verhältnis Ca zu Re , während Khashid et al. [66] mit $\alpha Ca < 0,0007 - 0,001$ ein vom Geometriefaktor α abhängiges, viskositätsbasiertes Kriterium vorschlugen.

Eine geringe Geschwindigkeit kann, bei GL-Strömungen, zu einem Verlust des Wandfilms führen, so dass die Pfropfenströmung in eine Blockströmung übergeht [60, 70]. Für LL-Systeme wurde ein solcher Übergang, nach Kenntnis des Autors dieser Arbeit, bisher nicht beschrieben, ist aber für sehr geringe Geschwindigkeiten ebenfalls plausibel. Die verschiedenen Strömungsformen und dafür relevanten Parameter sind in Abbildung 2-2 zusammengefasst.

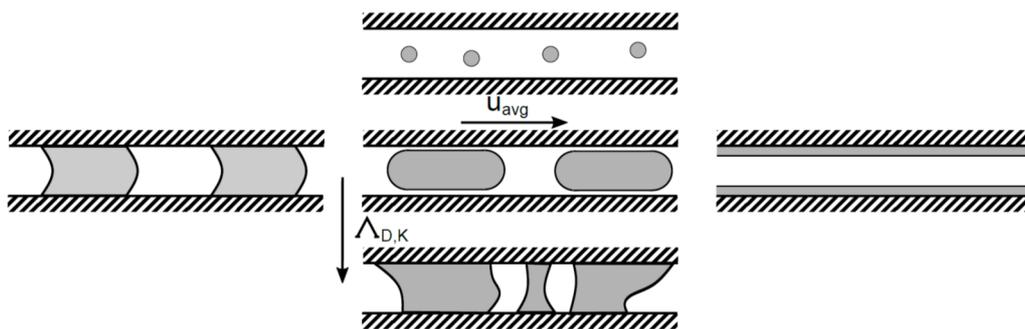


Abbildung 2-2: Verschiedene zweiphasige Strömungsformen in Mikrokanälen, bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten u_{avg} und dispersen Phasenanteilen $\Lambda_{D,K}$. Oben: Tröpfchenströmung. Mitte, von rechts nach links: Blockströmung, Pfropfenströmung und Ringströmung. Unten: Unregelmäßige Pfropfenströmung.

Der Einfluss der Geometrien von Kanal und Kontaktor, der Stoffeigenschaften, sowie der weiteren oben beschriebenen Einflussgrößen ist in der Literatur gut dokumentiert [48, 66–69]. Dabei stimmen die beschriebenen Trends zwar überein, eine allgemein akzeptierte Beschreibung für die Grenzen der Pfropfen- und Blockströmung konnte allerdings noch nicht erarbeitet werden. Für GLL-Strömungen existiert noch bedeutend weniger Literatur, die Einflussgrößen und Trends

sind aber mit den zweiphasigen Strömungen identisch [38–40, 43]. Assmann et al. konnten dabei bereits zeigen, dass eine zusätzliche Gasphase eine LL-Pfropfenströmung bei höheren Geschwindigkeiten stabilisieren kann und somit das Betriebsfenster vergrößert wird [33].

2.3.2. Wandfilm

Unter bestimmten Bedingungen kann es bei GL-Systemen zu einem Ausbleiben der Benetzung kommen. Dies wurde sowohl für planare Oberflächen, als auch Kapillaren untersucht [59, 71–81]. In Kapillaren wurden, nach Kenntnis des Autors, Blockströmungen ohne Wandfilm nur für GL-Strömungen beobachtet, nicht jedoch für LL-Strömungen in Fluorethylenpropylen-Kapillaren (FEP-Kapillaren).

Das Benetzungsverhalten von bewegten Oberflächen stellt eine wichtige Eigenschaft für industrielle Beschichtungsverfahren dar und wurde deshalb bereits gründlich untersucht. Die Oberfläche kann dabei in die Flüssigkeit eintauchen oder aus ihr herausgezogen werden. Dabei stellt der Fall der aus einer Flüssigkeit gezogenen Platte den für Kapillarströmungen relevanten Fall dar, bei der Gas die Flüssigkeit von der festen Oberfläche verdrängt. Landau und Levich [82] haben, mit der aus einem Reservoir gezogenen Platte, den Standardaufbau für experimentelle Untersuchungen als erstes beschrieben. Die Platte kann dabei in einem beliebigen Winkel α zur Flüssigkeit stehen. Eine ausreichende Geschwindigkeit der Platte führt, in ihrem Modell, zur Ausbildung eines kontinuierlichen Films mit der Filmdicke h_l (Gleichung 2-4), wobei l_c die Kapillarlänge bezeichnet, welche das Verhältnis von Oberflächen- zu Gravitationskraft beschreibt (Gleichung 2-5).

$$h_l = 0,95 l_c Ca^{2/3} \quad (2-4)$$

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (2-5)$$

Gleichung 2-4 ist für Kapillarzahlen $Ca \leq 0,01$ gültig und weist, wie die von Bretherton [83] hergeleitete Korrelation, eine Abhängigkeit von $Ca^{0,67}$ auf. Die Filmbildung erfolgt ab einer bestimmten kritischen Kapillarzahl Ca_{krit} . Ca_{krit} ist dabei abhängig vom statischen Kontaktwinkel θ_s , welcher über die Young-Gleichung aus den Oberflächenspannungen am Tripelpunkt berechnet werden kann (Gleichung 2-6).

$$\gamma_{G,L} \cos\theta = \gamma_{G,S} - \gamma_{L,S} \quad (2-6)$$

Da die Oberflächenspannungen experimentell nur schwer zugänglich sind, muss θ_s in den meisten Fällen experimentell bestimmt werden. Durch die Oberflächenrauigkeit kommt es im Experiment zu weiteren Abweichungen von der Young-Gleichung, welche nur für perfekte Oberflächen anwendbar ist. Diese Oberflächenstrukturen führen zu einer Hysterese des statischen Kontaktwinkels, welche in Abbildung 2-3 dargestellt ist. Abhängig davon, ob der Tripelpunkt sich in Gasrichtung (advancing) oder in Flüssigkeitsrichtung (receding) bewegt, ergibt sich ein anderer statischer Kontaktwinkel θ_{sa} beziehungsweise θ_{sr} . Der Winkel θ_s kann dabei Werte zwischen den beiden Grenzen annehmen [84].

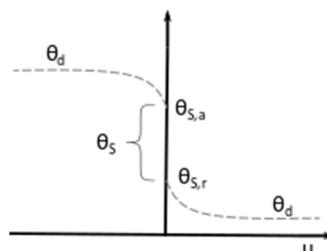


Abbildung 2-3: Verhalten des dynamischen und statischen Kontaktwinkels θ auf einer nicht idealen Oberfläche. Die Geschwindigkeit u des Tripelpunktes ist in dieser Darstellung in Flüssigkeitsrichtung positiv.

Abbildung 2-3 zeigt ebenfalls, dass sich für einen bewegten Tripelpunkt ein dynamischer Kontaktwinkel θ_d ergibt, welcher sich von dem statischen Kontaktwinkel unterscheidet. Zur Vorhersage des dynamischen Kontaktwinkels in Kapillaren wurden von Blake et al. mehrere Modelle entwickelt. Das Modell von Blake [85] beruht dabei auf einem hydrodynamischen Ansatz

und erfordert die experimentelle Bestimmung der Längen L_{ma} und L_{mi} zur Berechnung des dynamischen Winkels (Gleichung 2-7). Blake et al. [86] entwickelten auch einen molekular-kinetischen Ansatz, basierend auf der statistischen Bewegung der Moleküle am Trippelpunkt (Gleichung 2-8). Auch dieses Modell erfordert die Bestimmung zweier Parameter λ und k^0 .

$$\theta_d^3 - \theta_s^3 = \frac{9 \mu u}{\gamma} \ln \left(\frac{L_{ma}}{L_{mi}} \right) \quad (2-7)$$

$$u = 2 k^0 \lambda \sinh \left(\frac{\gamma (\cos \theta_s - \cos \theta_d) \lambda^2}{2 k_B T} \right) \quad (2-8)$$

Eine in der Literatur beispielsweise von Seebergh et al. verwendete empirische Korrelation für die Berechnung des Frontkappenwinkels erlaubt eine Abschätzung des Kontaktwinkels über die Kapillarzahl (Gleichung 2-9) [77, 87–89].

$$\frac{\cos \theta_s - \cos \theta_d}{\cos \theta_s + 1} = a C a^b \quad (2-9)$$

Die wichtigste Größe zur Beschreibung der Filmbildung ist dabei Ca_{Krit} . De Gennes et al. zeigten 1986, dass Ca_{Krit} ungefähr proportional zu θ_s^3 ist [90]. Zur genaueren Beschreibung des Systems haben Cox [91] und Voinov [92] ein hydrodynamisches Modell entwickelt. In diesem Ansatz wird die statische, makroskopische Lösung des Films mit einer mikroskopischen Lösung gekoppelt, welche die Singularität am Kontaktpunkt vermeidet. Dazu wird in vielen Fällen eine Sliplänge l_{slip} eingeführt. Eggers et al. konnten aus diesem Ansatz 2004 eine analytische Lösung für die kritische Kapillarzahl entwickeln (Gleichung 2-10) [74]. $Ai_{(sMax)}$ ist dabei die Airy-Funktion an der Stelle $sMax = -1,0188$. Der mikroskopische Kontaktwinkel wird dabei als der statische Winkel θ_s angenommen, was zur Randbedingung 2-11, an der Position der Kontaktlinie z_{cl} , führt. Dieses Modell und seine Weiterentwicklungen [73, 74, 76, 79] bestätigten die Proportionalität von Ca_{Krit} zu θ_s^3 .

$$Ca_{Krit} = \frac{\theta^3}{9} \left(\ln \left(\frac{Ca_{Krit}^{1/3} \theta}{18^{1/3} \pi Ai_{(sMax)}^2 l_c \theta_{Krit}} \right) \right)^{-1} \quad (2-10)$$

$$h_{(z_{cl})} = -\tan \theta \quad (2-11)$$

Snoeijer et al. entwickelten eine Beschreibung der Filmdicke in Abhängigkeit von der Höhe z über der Flüssigkeit (Gleichung 2-12) [72].

$$h = \tan \theta (z_{cl} - z) - \frac{Ca (1 + (\tan \theta)^2)^{3/2}}{2 l_{slip} \tan \theta} (z_{cl} - z)^2 \ln(z_{cl} - z) + \tilde{c} (z_{cl} - z)^2 \quad (2-12)$$

Nach diesem Modell bildet sich ein Film aus, wenn $\theta_d = 0$ erreicht wird und sich die Flüssigkeit als ideal benetzend verhält [73, 74]. Dieser Übergangspunkt wird durch eine Sattel-Knoten-Bifurkation im z_{cl} über Ca Diagramm beschrieben [72, 79]. Die berechnete Ca_{Krit} , konnte simulativ bestätigt werden [76], liegt jedoch über dem experimentell beobachteten kritischen Wert [71, 93].

Snoeijer et al. konnte diese Diskrepanz durch den Nachweis eines dickeren Films h_r , experimentell aufklären (Abbildung 2-4) [71]. Die Phasengrenzfläche bewegt sich, nach seinen Erkenntnissen, mit einer festen Geschwindigkeit u_{Krit} , welche nicht von der Geschwindigkeit u_P der festen Oberfläche abhängt. Dies führt zu einem Anwachsen dieser Filmregion bei Geschwindigkeiten $u_P > u_{Krit}$. Hinter diesem dickeren Film bildet sich der von Landau-Levich beschriebene Film h_l aus (Gleichung 2-4).

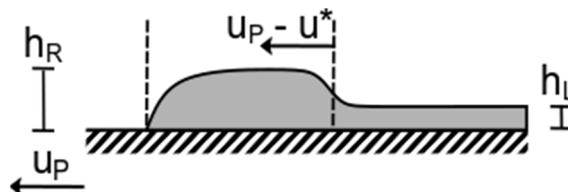


Abbildung 2-4: Ausbildung der Filmregionen mit den Filmdicken h_r und h_l auf einer mit u_P bewegten Platte. Der Tripelpunkt bewegt sich mit der von u_P unabhängigen Geschwindigkeit u_{Krit} .

Aus der Differenz der Geschwindigkeiten u_P und u_{Krit} und der *Lubrication Theory* leitete Snoeijer et al. die folgenden Gleichungen zur Beschreibung des beobachteten Verhaltens her (Gleichung 2-13 bis 2-15) [71]. Hierbei wird ebenfalls angenommen, dass die Randbedingung 2-11 gilt. Die Höhe des entstehenden Films wurde dabei von einem anderen Autor bestimmt (Gleichung 2-16) [72].

$$Ca_{Krit} = (u_P - u_{Krit}) \frac{\eta}{\gamma} = \frac{1}{3} \left(\frac{h_r}{l_c} \right)^2 \quad (2-13)$$

$$u_{Sp} \frac{\eta}{\gamma} = Ca - \frac{h_r^2 + h_r h_l + h_l^2}{3 l_c^2} \quad (2-14)$$

$$h_{(z)} = h_r (1 - a_1 e^{-a_2 z}) \quad (2-15)$$

$$h_r = l_c \sqrt{3 Ca^*} \quad (2-16)$$

Die Entstehung eines wandbenetzenden Films in Kapillaren wird in der Literatur deutlich weniger betrachtet, als die oben beschriebene planare Geometrie. Die Ausbildung eines flüssigen Films, beziehungsweise die Ausbildung eines Gasfingers in der Flüssigkeit, wurde bereits durch Taylor beschrieben, welcher aber noch keine bewegte Kontaktlinie beobachtete [94]. Quéré untersuchte 1991 die Verdrängung einer Flüssigkeit aus einer 1 mm ID Teflonkapillaren (PTFE) durch Gas und beobachtete, in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Versuchen, eine Filmbildung nur oberhalb einer kritischen Kapillarzahl Ca_{Krit} [60]. Callegari et al. untersuchte die bei der Verdrängung der Flüssigkeit entstehende Filmdicke und fand eine zu Landau und Levich sowie Bretherton ähnliche Abhängigkeit von $Ca^{0.6}$ [80]. Wichtiger ist, dass Callegari et al. die Ausbildung einer Wölbung des Films direkt an der Kontaktlinie erkannten (Abbildung 2-5 a-b), dies entspricht den Beobachtungen von Snoeijer et al. 2006 an planaren Geometrien.

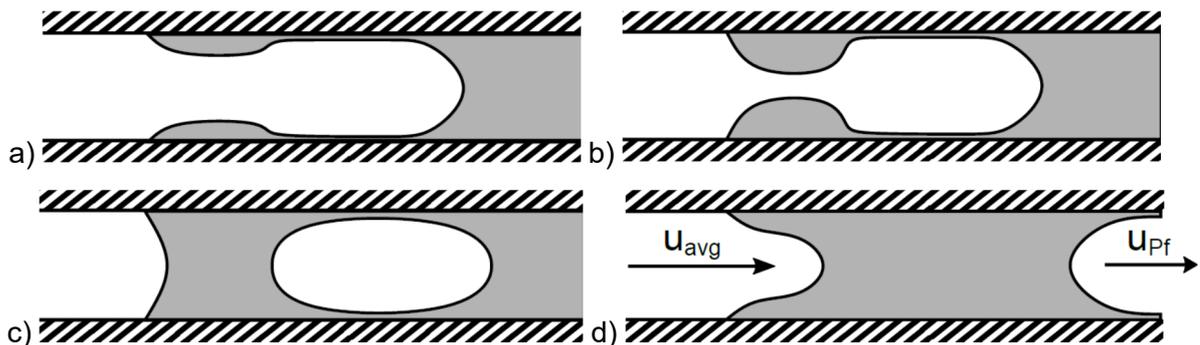


Abbildung 2-5: Ausbildung eines Buckels aus benetzender Phase an der Tripellinie in der Kapillare a) und b), anschließende Abschnürung eines Gaspfropfens nach Anwachsen des Buckels c) und erneutes Ausbilden eines Wandfilms d).

Parallel zu den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, haben auch Zhao et al. 2018 experimentelle Untersuchungen zur Wandfilmbildung durchgeführt und veröffentlicht [59]. Zhao et al. konnten zeigen, dass die von Callegari et al. beschriebenen Wölbungen zu einem Abschnüren einer Gasblase führen, welche danach einen Wandfilm aufweist. Dieser Vorgang kann sich an der neu gebildeten Grenzfläche wiederholen (Abbildung 2-5 a-d). Somit bildet sich langfristig eine GL-Pfropfenströmung aus.

Basierend auf den Ergebnissen von Zhao et al. führten Gao et al. numerische Simulationen der Filmbildung durch. Sie konnten dabei das beobachtete Verhalten in der Simulation nachbilden. Ausgehend von den Überlegungen von Eggers [75] wurde eine analytische Lösung für die kritische Kapillarzahl in Kapillaren hergeleitet (Gleichung 2-17).

$$Ca_{Krit} = \frac{\theta^3}{9} \left(\ln \left(\frac{Ca_{Krit}^{1/3} \theta}{18^{1/3} \pi Ai_{(sMax)}^2 l_c} \right) \right)^{-1} \quad (2-17)$$

Analog zu dem planaren Problem kommt es auch hier bereits bei einer deutlich niedrigeren Kapillarzahl zu einer Ausbildung des Films [59, 76].

Die Ausbildung eines kontinuierlichen Films ist, insbesondere für planare Oberflächen, sowohl experimentell als auch theoretisch bereits gut untersucht. In Kapillaren, wurden bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt, wobei die Aktivitäten in diesem Bereich in letzter Zeit zugenommen haben. In beiden Fällen gibt es eine problematische Diskrepanz zwischen der theoretisch vorhergesagten und experimentell gemessenen Ca_{krit} ab der es zu einer Wandfilmbildung kommt.

2.3.3. Wandfilmdicke und Pfropfengeschwindigkeit

In segmentierten Strömungen kommt es in vielen Fällen zur Ausbildung eines Wandfilms. In diesem Fall bedeckt eine Phase die Kapillarwand und die anderen an der Strömung beteiligten kommen nicht in Kontakt mit der Wand. Die kontinuierliche Phase ist dabei meistens die Phase, welche die besten Benetzungseigenschaften auf dem Wandmaterial aufweist, also die geringste Grenzflächenspannung zur Wand besitzt. Der Wandfilm beeinflusst in einer Pfropfenströmung die Geschwindigkeit der Pfropfen, sowie mittelbar auch die Form der Pfropfenkappen und den Druckverlust.

Durch eine Änderung des Wandmaterials kann ein kontrollierter Wechsel der kontinuierlichen Phase erreicht werden. Dies kann zur Steigerung der Durchmischung und des Stofftransportes genutzt werden [24]. Ein Wechsel des Wandmaterials kann auch zu einer metastabilen Strömung führen, da eine Änderung der Benetzbarkeit die dispersen Phasen nur bei einem Wandkontakt beeinflussen kann.

Gas-Flüssig Pfropfenströmung

Ein erstes analytisches Modell für Pfropfenströmungen wurde von Bretherton 1961 entwickelt [83]. Dabei wurde, unter der Annahme, dass der Wandfilm h_{Film} sehr viel kleiner als der Kapillardurchmesser d_{Kap} ist, eine planare Geometrie angenommen. Weitere Annahmen sind: Konstante Viskosität und Dichte, sowie Re und $Bo \ll 1$. Unter diesen Annahmen berechnete Bretherton die Filmdicke h in Abhängigkeit von Ca (Gleichung 2-18).

$$h_{Film} = d_{Kap} 0,67 Ca^{2/3} \quad (2-18)$$

Die Annahme $h \ll d$ gilt jedoch nur für kleine Kapillarnzahlen, weshalb Aussillous und Quéré ein halbempirisches Modell für größere Kapillarnzahlen entwickelten (Gleichung 2-19) [95].

$$h_{Film} = d_{Kap} \frac{0,67 Ca^{2/3}}{1+0,67 \cdot 5 Ca^{2/3}} \quad (2-19)$$

Eine Berücksichtigung der Trägheit erfolgte 2009 durch Han und Shikazono [96] mit ihrem empirischen Modell (Gleichung 2-20).

$$h_{Film} = d_{Kap} \frac{0,67 Ca^{2/3}}{1+3,13 Ca^{2/3} + 0,504 Ca^{0,672} Re^{0,589} - 0,352 We^{0,629}} \quad (2-20)$$

Das vorgestellte Modell gibt dabei h_{Film} für $Re < 2000$ und Ca im Bereich von $1,5 \cdot 10^{-3}$ bis $0,27$ mit einer Genauigkeit von $\Delta h_{Film} = \pm 15\%$ an.

Flüssig-Flüssig Pfropfenströmung

Für LL-Pfropfenströmungen entwickelten Mac Giolla Eain et al. 2013 ein Modell, basierend auf den Modellen von Bretherton sowie Ausillous und Quéré (Gleichung 2-21) [97].

$$h_{Film} = d_{Kap} \frac{0,67 Ca^{2/3}}{1+0,67 \cdot 3,2 Ca^{2/2}} \quad (2-21)$$

Das Modell gleicht dem von Aussillous und Quéré mit einem angepassten empirischen Koeffizienten. Auf eine Berücksichtigung der Trägheit wurde von den Autoren, aufgrund des in LL Strömungen, im Vergleich zu GL- Strömungen, geringeren Dichteunterschieds, verzichtet.

Pfropfengeschwindigkeit

Die Kapillarnzahl wird in allen Modellen dabei mit der Pfropfengeschwindigkeit u_{Pf} gebildet, welche über Gleichung 2-22 abgeschätzt werden kann [98].

$$u_{pf} = \frac{2 u_{avg}}{1 + \left(\frac{d_{Kap}^{-2} h_{Film}}{d_{Kap}} \right)^2} \quad (2-22)$$

Da in dieser Formel die Filmdicke h vorkommt, muss zur Berechnung der Pfropfengeschwindigkeit und Wandfilmdicke ein iteratives Verfahren genutzt werden. Die Durchschnittsgeschwindigkeit u_{avg} wird dabei über Gleichung 2-23 berechnet.

$$u_{avg} = \frac{\dot{V}_{Ges}}{\pi \left(\frac{d_{Kap}}{2} \right)^2} \quad (2-23)$$

Im Falle mehrerer disperser Phasen in einer Pfropfenströmung besitzt jede disperse Phase eine unterschiedliche Geschwindigkeit und Wandfilmdicke. Eine Untersuchung der daraus resultierenden Effekte auf eine dreiphasige Strömung ist ein Kernelement dieser Arbeit.

2.3.4. Druckverlust

Der Druckverlust in einer Pfropfenströmung kann berechnet werden, indem die verschiedenen laminaren Druckverluste der einzelnen Phasen, sowie zusätzliche Effekte durch die Phasengrenzen und Wirbel innerhalb der Phasen aufsummiert werden. Der Gesamtdruckverlust ergibt sich dabei nach Gleichung 2-24 aus den Druckverlusten der einzelnen Phasen $p_{lam,i}$ und den Druckverlusten p_I an den Phasengrenzflächen [43].

$$p_{Ges} = \sum p_{lam,i} + p_I \quad (2-24)$$

Druckverlust einer Phase

Der laminare Druckverlust einer, von einem inkompressiblen, newtonischen Fluid durchströmten, Kapillare lässt sich durch das Hagen-Poiseuille-Gesetz berechnen (Gleichung 2-25) [99].

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{\pi d_{Kap}^2}{128 \eta} \frac{dp}{dL} \quad (2-25)$$

Durch Umstellen und Integrieren ergibt sich Gleichung 2-26.

$$p_{lam,i} = \frac{128 \eta_i}{\pi d_{Kap}^4} L_{Kap} \dot{V}_{Ges} = \frac{64}{Re_i} \frac{q_i}{2} u_{avg}^2 \frac{L_{Kap}}{d_{Kap}} \quad (2-26)$$

In einer segmentierten Strömung kann der laminare Druckverlust der gesamten Strömung durch Aufsummieren der, mit dem jeweiligen Phasenanteil (Gleichung 2-27) gewichteten, laminaren Druckverluste der einzelnen Phasen berechnet werden (Gleichung 2-28).

$$\Lambda_i = \frac{\dot{V}_i}{\dot{V}_{Ges}} \quad (2-27)$$

$$p_{lam,i} = \Lambda_i \frac{64}{Re_i} \frac{q_i}{2} u_{avg}^2 \frac{L_{Kap}}{d_{Kap}} \quad (2-28)$$

In Strömungen mit Gas- und Flüssiganteil kann der Druckverlust der Gasphase, aufgrund der um zirka drei Größenordnungen kleineren Viskosität, vernachlässigt werden.

Im Falle einer Pfropfenströmung mit Wandfilm kann der Druckverlust für die disperse flüssige Phase nach Jovanovic et al. [46] berechnet werden. Jovanovic et al. entwickelten zwei Modelle für einen stagnierenden und einen mitbewegten Wandfilm, welche beide zu beinahe identischen Ergebnissen führten. Aus diesem Grund wird von den Autoren die Verwendung des mathematisch einfacher zu lösenden Modells für den bewegten Film empfohlen. Unter der Annahme von konstanter Wandfilmdicke, Haftbedingung an der Kapillarwand, laminarem Strömungsprofil, keinem Sprung von Geschwindigkeit und Scherkraft an der Grenzfläche, sowie konstanter Viskosität und Dichte in beiden Phasen, leiteten sie Gleichung 2-29 her.

$$p_{lam,disp} = \Lambda_{disp} \frac{32 L_{Kap} u_{avg}}{(2d^2 - (d - 2h_{Film})^2) \frac{1}{\eta_{konti}} + (d - 2h_{Film})^2 \frac{1}{\eta_{disp}}} \quad (2-29)$$

Die Umlenkungswirbel am Anfang und Ende der Segmente können durch eine Erweiterung des Hagen-Poiseuille-Gesetz berücksichtigt werden. Heravi et al. [84] erweiterten Gleichung 2-28 zu Gleichung 2-30.

$$p_{lam,i} = \Lambda_i \frac{64}{Re_i} \left(1 + \lambda^* \frac{d_{Kap}}{L_i} \left(\frac{Re_i}{Ca_i} \right)^{1/3} \right) \frac{Q_i}{2} u_{avg}^2 \frac{L_{Kap}}{d_{Kap}} \quad (2-30)$$

Die in experimentellen und numerischen Studien ermittelten Korrekturfaktoren λ^* variieren dabei zwischen 0,01, in experimentellen Studien, und 0,225 in numerischen Studien [100–103]. Dieser Korrekturfaktor wurde dabei nur für Strömungen mit Wandfilm ermittelt und kann somit nicht ohne weiteres auf segmentierte Strömungen ohne Wandfilm angewandt werden. In dreiphasigen Strömungen kann es zudem zu unterschiedlichen Grenzflächenspannungen an Front- und Heckkappe kommen, was eine direkte Übertragung dieses Modells weiter erschwert.

Phasengrenzfläche

Zusätzlich zu den laminaren Druckverlustanteilen der verschiedenen Phasen kommt es in mehrphasigen Strömungen zu zusätzlichen Druckverlusten durch die Phasengrenzflächen, dabei muss, wie beim laminaren Anteil auch, zwischen Strömungen mit und ohne Wandfilm unterschieden werden.

Für Strömungen mit Wandfilm entwickelte Bretherton [83] für Gaspfropfen den folgenden Zusammenhang (Gleichung 2-31).

$$p_{l,i} = 14,89 Ca_i^{2/3} \frac{\gamma_{i,j}}{d_{Kap}} \quad (2-31)$$

Warnier et al. [104] passten das Modell mit dem Modell von Aussillous und Quéré an dickere Wandfilme für GL-Strömungen an (Gleichung 2-32).

$$p_{l,i} = 14,89 \frac{Ca_i^{2/3}}{1+0,67 \cdot 5 Ca_i^{2/3}} \frac{\gamma_{i,j}}{d_{Kap}} \quad (2-32)$$

Für LL- Strömung kann analog mit dem Modell von Gioa Eain Gleichung 2-33 hergeleitet werden.

$$p_{l,i} = 14,89 \frac{Ca_i^{2/3}}{1+0,67 \cdot 3,2 Ca_i^{2/3}} \frac{\gamma_{i,j}}{d_{Kap}} \quad (2-33)$$

Die Gleichungen 2-31 bis 2-33 stellen eine alternative Herangehensweise an die, mit Gleichung 2-30 berechneten, Druckverluste durch die Wirbel innerhalb der segmentierten Strömung dar.

Für Strömungen ohne Wandfilm kann der zusätzliche Druckverlust der Phasengrenzflächen nach dem Model von Kashid berechnet werden [98]. Kashid hat dabei einen konstanten Winkel für alle Grenzflächen angenommen. Für eine einzelne Grenzfläche berechnet sich der Druckverlust nach Gleichung 2-34, wobei der zusätzliche Druckverlust durch die Wirbel in der Strömung nicht berücksichtigt wird.

$$p_{l,i} = \frac{4 \gamma_{i,j} \cos \theta_{d,i,j}}{d_{Kap}} \quad (2-34)$$

Für die Berechnung des spezifischen Druckverlustes muss die Anzahl der Pfpfen und damit der Grenzflächen pro Meter bekannt sein. Die Anzahl der Pfpfen kann aus den einzelnen Pfpfenlängen berechnet werden (Gleichung 2-35).

$$N_I = \frac{\sum L_{Seg,i}}{L_{Kap}} \quad (2-35)$$

Durch Multiplikation der Grenzflächentherme (Gleichung 2-31 – 2-34) mit Gleichung 2-35 ergibt der Druckverlustanteil der Grenzflächen.

Gesamtdruckverlust

Der mit den obigen Gleichungen berechnete Druckverlust ist abhängig von der mittleren Geschwindigkeit und dem Gasanteil innerhalb der Strömung. Aufgrund des sich ändernden

Drucks und gegebenenfalls vorhandener Reaktionen, welche Gas erzeugen oder verbrauchen, kommt es entlang der Kapillare zu einer Änderung des Gasanteils und des Gasvolumenstroms. Diese Änderung führt wiederum zu einer Geschwindigkeitsänderung entlang der Kapillare, welche sich auf den Druckverlust auswirkt. Die Änderung des Gasvolumens kann in guter Näherung, unter Vernachlässigung des gelösten Gasanteils, über das ideale Gasgesetz berechnet werden (Gleichung 2-36).

$$pV = nRT \quad (2-36)$$

Die aus der Volumenänderung resultierende Geschwindigkeitsänderung, von Punkt 1 zu Punkt 2 innerhalb der Kapillare, ergibt sich nach Gleichung 2-37 aus der Massenerhaltung und dem idealen Gasgesetz.

$$u_{avg,2} = u_{avg,1} + \frac{\dot{V}_{G,1}}{A_{Kap}} \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right) \quad (2-37)$$

Für den Fall einer ablaufenden Reaktion kann es ebenfalls zu einer Änderung des Gas- oder auch Flüssigkeitsvolumens kommen. Diese Effekte müssen durch entsprechende Erweiterung von Gleichung 2-36 und 2-37 berücksichtigt werden. Aufgrund dieser Effekte ist eine direkte Berechnung des Druckverlustes über die gesamte Kapillare nicht möglich, stattdessen muss der lokale, spezifische Druck entlang der Kapillare berechnet werden.

2.3.5. Verweilzeitverteilung

Allgemein wird die Verweilzeit in Pfropfenströmungen mit der eines idealen Strömungsrohrs gleichgesetzt. Dies ist nur für Blockströmungen exakt, bei der keine Phase einen Wandfilm ausbildet, so dass jedes Segment einem Batchreaktor, mit der durch die Kapillarlänge L_{Kap} und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit u_{avg} bestimmten Verweilzeit τ_{avg} , entspricht. In Pfropfenströmungen gilt diese Annahme nur für die dispersen Phasen, wobei die Verweilzeit in diesem Fall mit der Pfropfengeschwindigkeit u_{pf} bestimmt werden muss. Die kontinuierliche Phase weist, aufgrund des die Segmente verbindenden Wandfilms, ein abweichendes, nicht ideales Verhalten auf. Die veröffentlichten Arbeiten beschränken sich deshalb auf die Bestimmung der Verweilzeitverteilung der kontinuierlichen Phase.

Grundsätzlich werden Verweilzeitverteilungen durch die Messung des Antwortsignals auf Puls- oder Sprungsignale eines Tracers am Reaktoreingang bestimmt [105]. Die ersten experimentellen Untersuchungen der Verweilzeitverteilung einer GL- Pfropfenströmung, in einer runden Kapillare, wurden von Pedersen bereits 1981 vorgenommen [106]. Pedersen konnte dabei zeigen, dass die Verweilzeitverteilung der kontinuierlichen Phase asymmetrisch ist und ein starkes Tailing aufweist. Auch Thulasidas et al. und Patrick et al. konnten dieses asymmetrische Verhalten in GL-Strömungen nachweisen [107, 108]. Die Verteilung in rechteckigen, mäanderförmigen Kanälen, welche im Gegensatz zu den obigen Ergebnissen, eine symmetrische Verteilung aufweisen, wurden von Günther et al. und Trachsel et al. [109, 110] im Jahr 2004 und 2005 untersucht. 2015 veröffentlichten Kurt et al. eine Untersuchung des Verweilzeitverhaltens einer gewickelten und gewinkelten runden Kapillare, ein Reaktorkonzept, welches als Coiled Flow Inverter bezeichnet wird und Dean-Wirbel zur Verbesserung der Durchmischung nutzt [111]. Auch dieser Kapillarreaktor weist ein nahezu symmetrisches Verweilzeitverhalten auf.

Zur Beschreibung dieses Verhaltens wurden, neben numerischen Simulationen der Strömung [112, 113], zwei Modelle entwickelt, welche auf der Verschaltung von idealen Reaktoren beruhen. Die kontinuierliche Phase wird dabei als eine Kaskade aus idealen Rührkesseln dargestellt [107, 114, 115] oder eine Unterscheidung zwischen einem Filmbereich und einem Bulkbereich getroffen (Abbildung 2-6) [106, 108, 116]. Im einfachen Modell ergibt sich die in Gleichung 2-38 gezeigte Massenbilanz in jedem kontinuierlichen Segment. Die Gleichungen 2-39 und 2-40 zeigen die Bilanzen der beiden Teilvolumina in einem Segment des komplexeren Modells. α_{Seg} ist dabei der Anteil des Filmvolumens am gesamten Segmentvolumen.

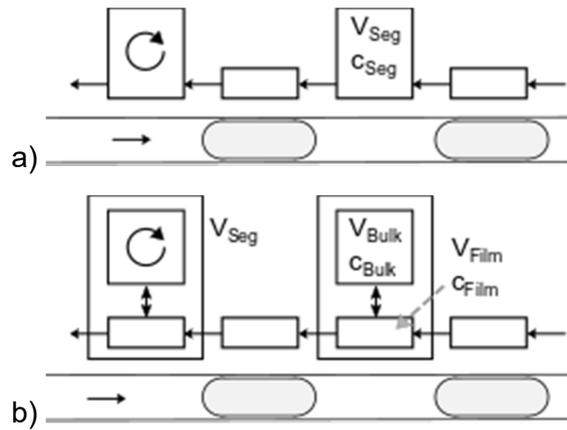


Abbildung 2-6: Modelle aus idealen Reaktoren zur Annäherung des Verhaltens einer Pfropfenströmung. a) einfaches Einzellenmodell, b) Zweizellenmodell mit Unterscheidung zwischen Bulk- und Filmvolumen.

$$V_{Seg} \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}_{Film} (c_{i,n-1} - c_{i,n}) \quad (2-38)$$

$$\alpha_{Seg} V_{Seg} \frac{dc_{i,Film}}{dt} = \dot{V}_{Film} (c_{i,Film,n-1} - c_{i,Film,n}) + A_{Seg} k_{Konti} (c_{i,Film,n} - c_{i,Bulk,n}) \quad (2-39)$$

$$(1 - \alpha_{Seg}) V_{Seg} \frac{dc_{i,Bulk}}{dt} = A_{Seg} k_{Konti} (c_{i,Film,n} - c_{i,Bulk,n}) \quad (2-40)$$

Das Volumen der Segmente V_{Seg} ist durch die Pfropfen vorgegeben, während der Volumenstrom durch den Film aus der Filmdicke h_{Film} und Pfropfengeschwindigkeit u_{pf} bestimmt wird. Die Anzahl der Segmente N_{Seg} ergibt sich aus der Anzahl der Wiederholungseinheiten in der Kapillare. Im komplexeren Modell wird als Übergang zwischen Filmbereich und Bulk der kontinuierlichen Phase die Wandfilmdicke h_{Film} der dispersen Phase angenommen, wodurch die Austauschfläche A_{Seg} und die Volumina von Bulk und Film bestimmt werden können. Der Stoffübergangsparameter k_{Konti} kann über Experimente abgeschätzt werden [117], wird aber bei Tourvieille et al. und Pederson als Fitparameter genutzt. Damit erreichen sie eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Theorie.

Für dreiphasige Strömungen existieren, nach Kenntnis des Autors, noch keine Untersuchungen der Verweilzeitverteilung. Für andere GL-Mikroreaktor-konzepte mit heterogenem Katalysator existieren aber bereits Ergebnisse, welche als wichtiger Benchmark zur Beurteilung der dreiphasigen Strömung genutzt werden können. Tourvieille et al., sowie Serres et al. publizierten Ergebnisse zur Verweilzeitverteilung in festen Mikroschaumstrukturen, welche als Katalysatorträger genutzt werden können [118, 119]. Serres et al. untersuchten zusätzlich auch das Verweilzeitverhalten von Mikrofestbetten. Die Ergebnisse zeigen eine symmetrische Verweilzeitverteilung, ähnlich den Ergebnissen von Trachsel und Günther et al. [109, 110]. Zur Beschreibung wird auch hier das in Abbildung 2-6b gezeigte Modell verwendet, welches eine gute Übereinstimmung zeigt. Für Festkörperstrukturen sind die Parameter V_{Seg} , α_{Seg} und N_{Seg} allerdings nicht durch die Strömung vorgegeben und stellen zusätzliche Freiheitsgrade dar. Eine Blasensäule mit 1,15 cm ID wurde von Bittante et al. untersucht, sodass auch für kleinskalige Blasensäulen Daten zur Verweilzeitverteilung vorliegen [120].

2.3.6. Apparative Realisierung

Zur Erzeugung von GLL-Strömungen werden in der Literatur drei unterschiedliche Kontaktortypen eingesetzt: Doppel-T-Kontaktoren, bestehend aus zwei T-Stücken, Kreuzkontaktoren sowie, hauptsächlich zur Erzeugung von Doppelemulsionen verwendete, doppelte konzentrische Kontaktoren [16, 33, 38–40, 43].

An die erzeugte dreiphasige Pfropfenströmung werden für die Nutzung als Reaktor oder Extraktionsunit zwei Anforderungen gestellt:

- **Regelmäßigkeit.** Eine regelmäßige segmentierte Strömung weist feste Wiederholungseinheiten, bestehend aus mindestens einem Segment jeder Phase, auf, welche sich innerhalb der gesamten Strömung in der Kapillare wiederholen. Die

einfachste denkbare Wiederholungseinheit besteht dabei aus einem Segment jeder Phase. Eine unregelmäßige Strömung weist somit keine Struktur in der Anordnung der einzelnen Segmente auf. Dadurch kann nur noch eine statistisch gemittelte Aussage über den Stofftransport und die Reaktion im Reaktor getroffen werden, was die Vorteile der Pfropfenströmung negiert. Für den Stofftransport sind einfache Wiederholungseinheiten optimal, bei der jede Phase in nur einem Segment vorkommt. Komplexere Wiederholungseinheiten können Teile einer Phase durch zusätzliche Segmente von den anderen Phasen separieren.

- Gleichmäßigkeit. Als eine gleichmäßige Strömung wird in dieser Arbeit eine Strömung mit geringen Schwankungen in der Pfropfenlänge bezeichnet. Schwankungen in der Pfropfenlänge führen zu zwischen den einzelnen Wiederholungseinheiten schwankenden Phasenverhältnissen und spezifischen Oberflächen. Daraus können Schwankungen der Extraktionsleistung und des Umsatzes, sowie der Selektivität resultieren, welche die Vorteile der Pfropfenströmung, die sich aus der uniformen Verweilzeit und definierten Oberfläche ergeben, negiert. Zur Beschreibung der Längenverteilung wird die Polydispersität (PDI) verwendet (Gleichung 2-41) [38, 40].

$$PDI_i = 100 \% \cdot \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (L_{Seg,i} - L_{Seg,i,avg})^2}}{L_{Seg,i,avg}} \quad (2-41)$$

Ein PDI < 5 % wird als monodispers angesehen, Strömungen mit einem PDI > 5 % werden als polydispers betrachtet [40].

Die häufigste, in der Literatur beschriebene Bauart sind die Doppel-T-Kontaktoren [33, 39, 40, 43]. In dieser Bauart werden die kontinuierliche Phase und eine disperse Phase im ersten T-Kontaktor zusammengeführt. Die daraus resultierende Strömung wird im zweiten T-Kontaktor mit der zweiten dispersen Phase zusammengeführt (Abbildung 2-7a).

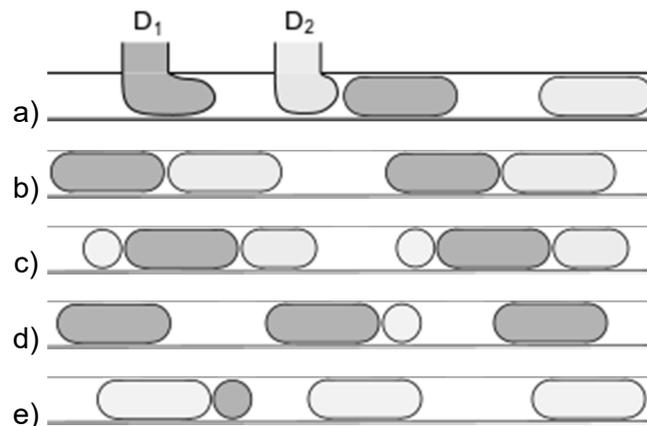


Abbildung 2-7: Aufbau und Phasenreihenfolge eines Doppel-T-Kontaktors a) und resultierende Strömung bei, b) regelmäßigem Abtrennen der zweiten dispersen Phase durch die erste disperse Phase, c) Zerschneiden der ersten dispersen Phase durch die zweite disperse Phase oder zu hohem d) oder zu niedrigem e) Phasenanteil der zweiten dispersen Phase.

Dabei kann es im zweiten Kontaktor abhängig von den Phasenverhältnissen zu unterschiedlichen Effekten kommen. Die erste disperse Phase kann die zweite disperse Phase von der Kontaktstelle Abtrennen, was zu einer regelmäßigen und gleichmäßigen Strömung führen kann. Eine Zerteilung der ersten dispersen Phase durch die zweite führt zu einem hohen PDI. Ein zu großes oder zu kleines Phasenverhältnis zwischen den dispersen Phasen führt zu den unregelmäßigen Strömungen in Abbildung 2-7 d) und e). Hierbei kommt es zwischen zwei Elementen der einen dispersen Phase nicht immer zur Bildung eines Segments der anderen dispersen Phase. Der sich daraus ergebende regelmäßige und gleichmäßige Bereich wurde von Wang et al. ermittelt und ist in Abbildung 2-8 gezeigt, sowie der Bereich der sich durch einen Tausch der ersten und zweiten dispersen Phase ergeben würde [40].

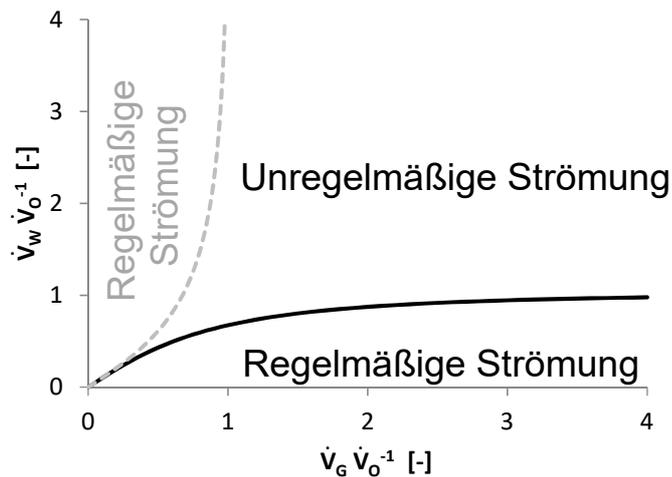


Abbildung 2-8: Regelmäßige Strömungsbereiche — mit einem PDI < 5 % in einem Doppel-T-Kontaktor nach Wang et al. [40] und nach den Angaben theoretisch entstehender regelmäßiger Bereich - - bei Vertauschung der dispersen Phasen an den Kontaktstellen.

Die Kapillarströmung kann nach der Erzeugung in runden Kapillaren oder rechteckigen Kanälen vorliegen, dabei bilden runde Kapillaren aus Stahl oder Polymeren eine vielseitige und kostengünstige Alternative zu, mit Mikrostrukturverfahren gefertigten, Rechteckkanälen. Runde Kanäle vereinfachen durch den radialsymmetrischen Aufbau zudem die Beschreibung der Strömung, beispielsweise des Wandfilms, welcher in rechteckigen Kanälen keine über den Querschnitt konstante Dicke aufweist [121]. Zudem stellt eine kostengünstige und großtechnische Fertigungsmöglichkeit eine wichtige Grundlage für industrielle Anwendungen dar. Deshalb wird in dieser Arbeit im Weiteren nur mit runden Kapillaren gearbeitet.

Die Trennung mehrphasiger Pfropfen- oder Blockströmungen kann durch verschiedene, in der Literatur beschriebene, Trennapparate erfolgen. Diese wurden alle für zweiphasige Systeme entwickelt und an ihnen getestet. Trennsysteme, welche speziell für GLL-Systeme entwickelt wurden, sind bislang noch nicht beschrieben worden. Auf die Eignung der verschiedenen Trennmethode für partikelhaltige Strömungen wird im Abschnitt 2.4.3 näher eingegangen. Alle beschriebenen Trennapparate beruhen auf zwei grundlegenden Trennprinzipien, zum einen der Dichtedifferenz zwischen den Phasen, zum anderen den unterschiedlichen Benetzungseigenschaften beziehungsweise dem Kapillardruck der Phasen:

- Auf dem ersten Trennprinzip beruhen Mikrodekanter [122], Mikro-Mixer-Settler [123–125] und Mikro-Hydrozyklone [126–130]. Diese Trennapparate weisen meist vergleichsweise große Volumina und damit hohe Verweilzeiten auf, beispielsweise 1,2 ml mit 30 – 40 s Verweilzeit [125]. Dies kann die vorteilhaften Strömungseigenschaften einer Pfropfenströmung wieder negieren, indem eine nicht genau definierte Austauschfläche und Reaktionszeit bereitgestellt wird, welche in der Größenordnung des Kapillarreaktors liegen kann [8].
- Auf den Benetzungseigenschaften beruhen Membranseparatoren [122, 131], Schlitz-Separatoren [132], Porenkämme [133], Koaleszenzplatten [122, 134] und diverse Bauformen von Nadelseparatoren [62, 122, 135–137] (Abbildung 2-9). Die Ausnutzung der Benetzungseigenschaften erlaubt eine schnelle Trennung der unterschiedlichen Phasen. Porenkämme nutzen die für ein Eindringen in die Porenstruktur notwendige Erhöhung des Kapillardrucks aus, um die kontinuierliche Phase zu separieren [133]. Membranseparatoren beruhen, bei porösen Membranen, auf dem gleichen Trennprinzip [131]. Koaleszenzplatten und Nadelseparatoren nutzen die unterschiedlichen Benetzbarkeiten verschiedener Materialien aus, beispielsweise Stahl für die wässrige und FEP für die organische Phase. Eine vollständige Phasentrennung ist dabei von den Druckverlusten und damit Volumenströmen in den beiden Auslasskapillaren abhängig. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine nahezu vollständige und instantane Trennung der Phasen, bei einem ähnlichen Phasenverhältnis und moderaten Geschwindigkeiten, realisiert werden kann [62, 136, 137].

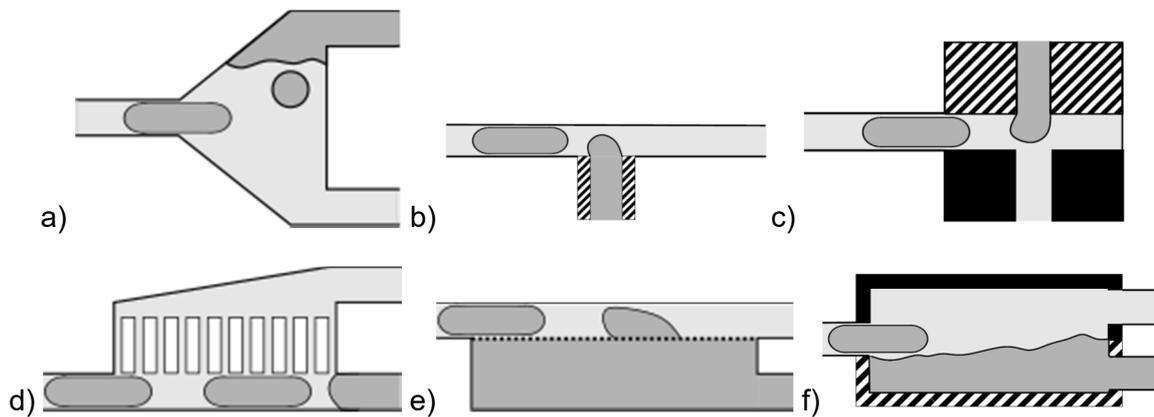


Abbildung 2-9: Bauformen der unterschiedlichen Phasentrenner: a) Mikrodekanter, b) Nadelseparator, c) Schlitz Separator, d) Porenkamm, e) Membranseparator und f) Koaleszenzplatten.

2.4. Mikropartikel in Kapillaren

Feststoffe stellen gegenüber Fluiden eine größere technische Herausforderung dar. Das Verhalten der Partikel wird stark durch Oberflächeneigenschaften und komplexe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln bestimmt, was eine kontinuumsmechanische Betrachtung erschwert und die Beachtung von Eigenschaften wie Korngrößenverteilung und Form erfordert. In der Mikroverfahrenstechnik können die geringen Abmessungen zu zusätzlichen Herausforderungen führen.

2.4.1. Einbringen der Partikel

Bereits das Einbringen von Mikropartikeln in den Reaktor stellt eine Herausforderung dar, da eine über die Zeit konstante Partikelkonzentration erreicht werden muss. Eine direkte Dosierung von Mikropartikeln in die Strömung durch piezoelektrische Systeme oder Ultraschall sind noch in der Entwicklung [138, 139], während konventionelle Apparate nicht die erforderlichen geringen Massenströme realisieren können. Scheiff et al. und andere entwickelten deshalb eine auf dem Verdrängerprinzip basierende Suspensionsvorlage [8, 30, 31]. Durch einen integrierten Rührer kann die Suspension stabil in Schwebelage gehalten werden, wobei es jedoch durch den Rührer zu Abrasion kommen kann, was zu einem steigenden Feinkornanteil in der Suspension führt. Neben der Partikeldosierung stellt auch die Förderung von Suspensionen eine Herausforderung dar. Mikropumpen sind in der Regel nicht abrasionsbeständig [24], weshalb Scheiff die Suspensionsvorlage mit einer dehnbaren Membran ausstattete. Dies erlaubt die Förderung der Suspension durch das Verdrängerprinzip. Scheiff konnte zeigen, dass diese Kombination aus Membranpumpe und gerührter Vorlage eine Förderung der Suspension mit stabilem Partikelgehalt und Volumenstrom ermöglicht.

2.4.2. Partikel in Kapillaren

Suspendierte Feststoffe in Kapillaren können unabhängig von der Strömung zu einer Verstopfung der Kapillare führen. Dies ist nicht nur durch Partikel möglich, welche größer als der Kapillardurchmesser sind, sondern auch durch Brückenbildung und Sedimentation [140–142]. Durch eine Begrenzung des Partikeldurchmessers auf $x_p \leq d_{Kap}/9$ kann eine Brückenbildung vermieden werden. In der Literatur wird aufgrund von möglicher Koagulation und Clusterbildung ein Verhältnis von $x_p \leq d_{Kap}/100$ empfohlen [143]. Daraus folgt für die in dieser Arbeit verwendeten Kapillaren mit 1 mm ID eine Beschränkung des Partikeldurchmessers auf $x_p \leq 100$ bzw. 10 μm .

Zur allgemeinen Beurteilung des Partikelverhaltens in der Strömung können die Stokes-Zahl (Gleichung 2-42) und der Shield-Parameter (Gleichung 2-43) verwendet werden [144].

$$St = \frac{\rho_P u_{Fluid} x_p^2}{18 \eta_{Fluid} d_{Kap}} \quad (2-42)$$

$$Sd = \frac{9 \eta_{Fluid} u_{Fluid}}{\left(\frac{x_p}{2}\right)^2 g (\rho_P - \rho_{Fluid})} \quad (2-43)$$

Unter der Annahme einer wässrigen Strömung mit $u_{avg} = 0,01 - 0,1 \text{ m s}^{-1}$ und einer Partikeldichte von $3,95 \text{ g cm}^3$ (Al_2O_3) [145] ergeben sich für Partikel mit $x_p \leq 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ Stokes-Zahlen unter 10^{-7} und Shields-Parameter über 10^7 , die Partikel weisen somit nahezu ideales Folgeverhalten auf und die Einflüsse der Schwerkraft und Trägheit sind vernachlässigbar. Die Wandliftkraft verhindert in diesem Bereich eine Ablagerung der Partikel in laminaren Strömungen [146]. Für biotechnologische Anwendungen mit ganzen Zellen ($\rho_p = 1,05 \text{ g cm}^3$ [147], $x_p \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$) ergibt sich $St = 10^{-4}$ und $Sd = 10^5$, auch für biotechnologische Anwendungen ergibt sich somit ein nahezu ideales Folgeverhalten. Für große Partikel $x_p = 1 - 100 \text{ }\mu\text{m}$ weisen Stokes-Zahlen im Bereich $10^{-6} - 10^{-1}$ und Shields-Parameter von $10^5 - 10^0$ auf einen nicht zu vernachlässigende Einflüsse von Schwerkraft und Trägheitskräften hin.

In einphasigen Strömungen kann eine Sedimentation der Partikel, bei ausreichenden Dichteunterschied zum Fluid, nur schwer vermieden werden, weshalb eine horizontale Führung der Suspension vermieden werden sollte [8]. In einer vertikalen Kapillare kann eine plötzliche Querschnittsverengung zu Partikelablagerungen und einer Verstopfung der Kapillare führen. Einbauten mit identischem Kapillardurchmesser oder seitlich angeschlossene Kapillaren verursachen hingegen keine Verstopfung der Kapillare, sodass es möglich ist Sensoren in der vertikalen Kapillare zu verbauen [8].

In segmentierten Kapillarströmungen kommt es zur Ausbildung interner Wirbelstrukturen, welche eine stabile Suspendierung der Mikropartikel ermöglichen können. Innerhalb mehrphasiger Pfropfen- oder Blockströmungen, können die Partikel an unterschiedlichen Positionen vorliegen, in der kontinuierlichen Phase, einer flüssigen dispersen Phase oder an der Phasengrenzfläche. Die Position der Partikel wird durch die Benetzungseigenschaften der Partikel kontrolliert, welche durch chemische Modifikation der Oberfläche kontrolliert werden kann [8]. Pieranski wies nach, dass grenzflächenaktive Partikel entstehen, wenn Gleichung 2-44 erfüllt ist, eine Ablagerung der Partikel in der Grenzfläche somit die Oberflächenenergie des Gesamtsystems reduziert [148].

$$|\gamma_{s,konti} - \gamma_{s,disp}| < \gamma_{konti,disp} \quad (2-44)$$

Durch die Grenzflächenspannung der Flüssigkeiten werden in einer Phase suspendierte Partikel stabil in einer Phase gehalten. Scheiff konnte zeigen, dass in den meisten Fällen die Wandliftkraft ausreichend groß ist, um ein Eindringen von Partikeln aus der kontinuierlichen Phase in den Film zu verhindern [8].

Olivon und Sarrazin, sowie Kuroo und Basu entwickelten ein vom Shields-Parameter abhängiges Kriterium zur Beschreibung des Partikelverhaltens in Pfropfenströmungen [29, 30]. Vollständige Segregation der Partikel tritt bei $Sd < 10$ auf, vollständige Suspendierung bei $Sd > 28$, dazwischen kommt es zu einer partiellen Suspendierung im unteren Pfropfenwirbel. Neben der schwerkraftbedingten Sedimentation wies Scheiff für hohe Strömungsgeschwindigkeiten eine zentrifugalkraftbedingte Partikelablagerung im Pfropfenheck nach. Zur Beschreibung des Partikelverhaltens nutzte Scheiff eine Kräftebilanz am Partikel, welche eine gute Übereinstimmung mit von ihm gemessenen Ergebnissen zeigte. Zur Sedimentation der Partikel kommt es, wenn die vertikale Partikelgeschwindigkeit u_{part} im Heck, aufgrund der Differenz von Fluidgeschwindigkeit u_{fluid} und Stokes-Sinkgeschwindigkeit (Gleichung 2-45), negativ wird. Eine positive Zentrifugalkraft F_z (Gleichung 2-46) führt zu einer Partikelablagerung im Pfropfenheck [8].

$$u_{part} = u_{fluid} - \frac{x_p^2(\rho_p - \rho_{fluid})g}{18 \mu_{fluid}} \quad (2-45)$$

$$F_z = \frac{\pi}{6} x_p^2 (\rho_p u_p^2 - \rho_{fluid} u_{fluid}^2) \frac{1}{\gamma_{p,fluid}} \quad (2-46)$$

Eine stabile Suspension von Katalysatorpartikeln ist somit möglich, wenn Gleichung 2-45 positive und 2-46 negative Werte aufweist oder der Partikelradius klein genug ist, um ein ideales Folgeverhalten zu erreichen.

Scheiff beschrieb auch verschiedene Methoden die Partikel zu resuspendieren, dabei erwies sich ein periodischer Wechsel der wandbenetzenden Phase als effektivste Methode, da der

Neuaufbau der Pfropfenströmung an jedem Materialwechsel zu einer Neuverteilung der Partikel führt. Auch eine pulsierende Strömung, mäanderförmige oder gewickelte Kanäle haben einen positiven Einfluss, welcher allerdings geringer ausfällt [8]. Insbesondere die Erkenntnisse von Scheiff ermöglichen eine Voraussage des Partikelverhaltens und der Suspensionsstabilität innerhalb einer segmentierten Strömung.

2.4.3. Abtrennen der Partikelsuspension

Die Abtrennung der Partikelsuspension aus einer mehrphasigen Strömung stellt zusätzliche Herausforderungen an die oben beschriebenen Trennmethode. Eine LL-Trennung ist, wegen der Dichtedifferenz und der parallel erfolgenden SL-Trennung, sowie der damit verbundenen Sedimentation der Partikel, nicht sinnvoll [24]. Porenkämme und Membranseparatoren, sind aufgrund der im Vergleich zu den Partikeln kleinen Kanaldimensionen als kritisch anzusehen, wobei Castell et al. eine Suspension erfolgreich durch einen Porenkamm abgezogen haben und keine Verstopfung der Kanäle beobachten konnten [149]. Nadelseparatoren sind von mehreren Autoren bereits erfolgreich zur Abtrennung von Suspensionen genutzt worden [24]. Aufgrund des vergleichsweise großen Kanaldurchmessers von Nadelseparatoren, kommt es zu keiner Verstopfung. Theoretisch sollten deshalb auch Koaleszenzplatten und Schlitzseparatoren zur Suspensionsabtrennung geeignet sein, allerdings finden sich in der Literatur dazu noch keine Erkenntnisse.

2.5. Stofftransport

Der Stofftransport ist eine wichtige Größe, welche die Effizienz von Extraktionsprozessen und Mehrphasenreaktionen in großem Maße beeinflusst. Der Stofftransport einer mehrphasigen Pfropfenströmung ist dabei besonders komplex. Neben dem Stofftransport stellt auch die Mikrokinetik am Katalysator eine wichtige Einflussgröße dar. Diese ist aber vom für die jeweilige Reaktion notwendigen Katalysator abhängig und kann nicht durch das Design des Reaktors beeinflusst werden, weshalb diese in dieser Arbeit nicht weiter beachtet wird. Treibende Kraft für den Stofftransport ist der Gradient des chemischen Potentials. Vereinfachend kann, anstatt des chemischen Potentials, die Konzentration in der jeweiligen Phase genutzt werden. Zur Kopplung der Konzentrationsänderung in einer Phase mit der treibenden Konzentrationsdifferenz wird der Stofftransportkoeffizient k_i und die volumenbezogene spezifische Oberfläche a_{ij} benötigt.

In der dreiphasigen Suspensionspfropfenströmung existieren mehrere Grenzflächen und der Transport von einer beliebigen Phase A in eine andere Phase B erfordert unter Umständen den Transport der übergehenden Komponente über mehrere Phasengrenzflächen (Abbildung 2-10). Der Transportwiderstand, also der Kehrwert von $k_i \cdot a_{ij}$, kann dabei als Reihenschaltung der einzelnen Transportwiderstände gesehen werden, wenn die einzelnen Phasengrenzflächen nacheinander durchdrungen werden müssen. Dabei wird der Gesamtstofftransportwiderstand durch den größten einzelnen Stofftransportwiderstand maßgeblich beeinflusst. Neben dem Stoffübergang, stellt auch die konvektive Vermischung innerhalb der Phasen einen Transportwiderstand dar, welcher ebenfalls berücksichtigt werden muss.

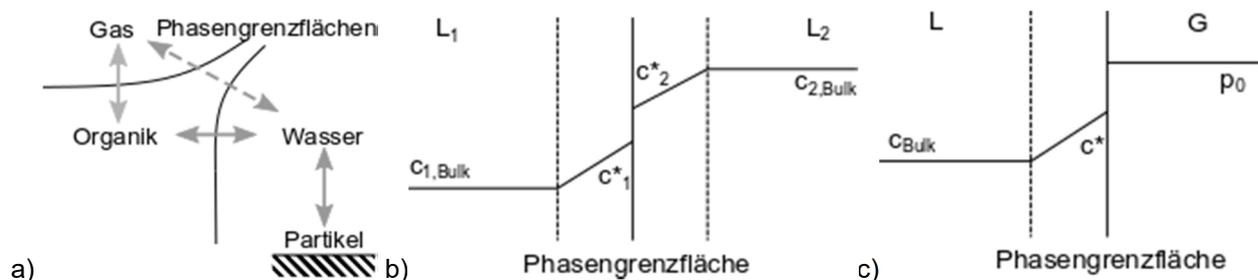


Abbildung 2-10: a) Stofftransportwiderstände in einer dreiphasigen Pfropfenströmung mit kontinuierlicher organischer Phase und im Wasser suspendiertem, heterogenen Katalysator. Stofftransport nach der Filmtheorie im a) LL- und b) GL-System mit aus einem Stoff bestehender Gasphase.

2.5.1. Flüssig-Flüssig

Ein Vorteil der Pfropfenströmung gegenüber konventionellen Apparaten ist die exakte Bestimmbarkeit der zum Stofftransport zur Verfügung stehenden Oberfläche. Die Pfropfenströmung erlaubt eine exakte und voneinander unabhängige Untersuchung von Stofftransportkoeffizient k_j und spezifische Phasengrenzfläche a_{ij} , ohne die sonst notwendige und nur schwer verifizierbare Abschätzung von a_{ij} . Die spezifische Phasengrenzfläche kann mit Bezug auf das Gesamtvolumen einer Wiederholungseinheit und unter der Annahme von halbkugelförmigen Kappen exakt angegeben werden (Gleichung 2-47).

$$a_{i,Ges} = \frac{A_i}{V_{Ges}} = \frac{4\pi\left(\frac{d_{Kap}-2h}{2}\right)^2 + 2\pi(d_{Kap}-2h)(L_{Seg,i}-(d_{Kap}-2h))}{\pi\left(\frac{d_{Kap}}{2}\right)^2 \sum L_{Seg,i}} \quad (2-47)$$

Eine alternative Definition über das Volumen der jeweiligen dispersen Phase ist ebenfalls denkbar, wird aber in dieser Arbeit nicht vorgenommen. Mit der exakten Bestimmung der spezifischen Phasengrenzfläche ist auch der Stofftransportkoeffizient experimentell exakt bestimmbar. Eine Änderung der Oberfläche kann in der Pfropfenströmung durch Variation des Phasenverhältnisses oder der Kontaktorgeometrie erreicht werden (Kapitel 2.3.6), ohne die Fluidynamik maßgeblich zu beeinflussen.

Eine Beschreibung des Stofftransports kann mittels verschiedener Modelle erfolgen: Im Zweifilmmodell wird eine stagnierende Flüssigkeitsschicht der Dicke δ_L angenommen, durch die eine rein diffusive Transport mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{ij} erfolgt. Der Stoffdurchgangskoeffizient ergibt sich dabei aus $k_L a = D_{ij}/\delta$. Eine Strömung in den Phasen senkt in diesem Modell die Filmdicke der stagnierenden Schicht [150]. Eine intensive Flüssigkeitsbewegung innerhalb der Pfropfen steigert somit den Stofftransport zwischen den Phasen. Das Penetrations- und Oberflächenerneuerungsmodell erlaubt eine physikalisch genauere Beschreibung der Vorgänge an der Phasengrenzfläche, für die in dieser Arbeit vorgenommenen Betrachtungen ist jedoch das Zweifilmmodell ausreichend.

Die Konzentrationsänderung der Komponente A in einer Phase kann mittels Gleichung 2-48 berechnet werden.

$$\frac{dc_{A,1}}{dt} = \frac{k_L a}{\Lambda_1} (c_{A,2} - c_{A,1}) \quad (2-48)$$

Der Verteilungskoeffizient K_A der Komponente A beschreibt die Gleichgewichtsverteilung der Komponente in den beiden Phasen (Gleichung 2-49). Λ_1 und Λ_2 sind die Volumenanteile der Phasen 1 und 2 am Gesamtvolumen der Wiederholungseinheit.

$$K_A = \frac{c_{A,1}^{GGW}}{c_{A,2}^{GGW}} \quad (2-49)$$

Bei konstantem Volumenverhältnis kann aus Gleichung 2-47 für beide beteiligten Phasen der Stoffdurchgangskoeffizient $k_L a$ durch Umformen zu Gleichung 2-50 berechnet werden.

$$k_L a = \frac{1}{\Delta t \left(\frac{1}{K_A \Lambda_2} + \frac{1}{1 - \Lambda_2} \right)} \ln \left(\frac{c_{A,2}^{GGW} - c_{A,2}^{ein}}{c_{A,2}^{GGW} - c_{A,2}^{aus}} \right) \quad (2-50)$$

Hierbei bezeichnen c^{ein} und c^{GGW} die Anfangs- und Gleichgewichtskonzentration in Phase 2. c^{aus} ist die Konzentration, welche sich, ausgehend von der Anfangskonzentration c^{ein} , nach der Zeitdauer Δt einstellt. Diese Größen lassen sich experimentell ermitteln und erlauben so eine Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten.

Die theoretisch erwartete Abhängigkeit des Stoffdurchgangskoeffizienten ist von Kashid et al. [48] und vielen weiteren experimentell nachgewiesen worden. Im Gegenzug zur Ringströmung ist in der Pfropfenströmung ein Anstieg des Stoffdurchgangs mit der Strömungsgeschwindigkeit nachweisbar [67]. Zusätzlich, zum durch die stärkere Zirkulation im Pfropfen steigenden Stofftransportkoeffizienten, kommt es in T-Kontaktoren zu einer Verringerung der Pfropfenlänge mit steigender Strömungsgeschwindigkeit [67]. Diese führt zu einer Erhöhung der spezifischen

Oberfläche, was ebenfalls einen Anstieg des Stoffdurchgangs bewirkt. Der Einfluss der Kanalgeometrie wurde ebenfalls von Kashid et al. untersucht [66]. Sotowa 2014, Assmann et al. 2013 und Kashid et al. 2011 haben in Reviews die experimentellen Ergebnisse zum LL-Stoffdurchgang zusammengefasst [151–153]. Die gemessenen Werte liegen dabei im Bereich von $k_L a = 0,01$ bis 1 s^{-1} . Dabei liegt die spezifische Oberfläche im Bereich von $10^3 - 10^5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ und die Stofftransportkoeffizienten zwischen 10^{-5} und 10^{-3} m s^{-1} . Xu et al. bestimmten für $u_{avg} = 0,01 - 0,05 \text{ m s}^{-1}$ in 1 mm ID Polytetrafluorethylen (PTFE) Kapillaren mit $a = 2250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ Stoffdurchgangskoeffizienten $k_L a$ im Bereich von $0,01$ bis $0,07 \text{ s}^{-1}$ [154]. Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen von Fernandes und Sharma für Rührkessel mit $k_L a = 0,048 - 0,083 \text{ s}^{-1}$ mit $a = 32 - 110 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ zeigt, dass in der Pfropfenströmung vergleichbare oder höhere Stoffdurchgangskoeffizienten erreicht werden können [155]. Micelli et al. simulierten die Pfropfenströmung als achsensymmetrisches 2D Modell und konnten durch die CFD-Simulation einen negativen Einfluss ausgeprägter Subwirbel auf den k_L nachweisen [156]. Experimentell konnte Kashid et al. einen Anteil des Wandfilms am Stofftransport, durch Vergleich der Ergebnisse von Xu et al. mit nicht reaktiven Versuchen, nachweisen [157]. Heckmann konnte in CFD Simulationen zeigen, dass der Stofftransport zum größten Teil im Film erfolgt. Für $Pe^W > 1$ beträgt der Anteil des Films am Stofftransport ungefähr 80 %, ab $Pe^W > 10$ limitiert die Diffusion den Stofftransport. Die Film-Peclet-Zahl Pe^W ist dabei wie folgt definiert (Gleichung 2-51). Diese Werte konnten von Heckmann auch experimentell verifiziert werden [158]. Ein ebenfalls untersuchter Einfluss reaktiver Systeme auf den Stofftransport, erwies sich als insignifikant.

$$Pe_i^W = \frac{h(u_{pf} - u_{avg})}{D_{i,j}} \quad (2-51)$$

Neben der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit sind auch weitere Möglichkeiten der Stofftransportintensivierung untersucht worden. Aoki et al. zeigten einen positiven Effekt durch sprunghafte Erweiterung des ID von 1 auf 1,6 mm [159]. Auch durch eine Pulsation der Strömung [160] und das Einbringen einer Gasphase [33] kann eine Intensivierung des Stofftransports erreicht werden. Assmann et al. zeigten zudem, dass eine zusätzliche Gasphase zur besseren Durchmischung von oberem und unterem Hauptwirbel führt [33]. Fries et al. wiesen einen gegenüber geraden Kanälen erhöhten Stofftransport in mäanderförmigen Kanälen nach [161]. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von $0,3 \text{ m s}^{-1}$ wiesen Assmann et al. im GLL-System eine Steigerung des $k_L a$ von 40 % gegenüber dem LL-System nach. Bei Geschwindigkeiten unter $0,08 \text{ m s}^{-1}$ ließ sich keine Intensivierung durch die Gasphase nachweisen [33].

2.5.2. Gas-Flüssig

Analog zu LL-Stofftransport kann auch der GL-Stofftransport über die Filmtheorie beschrieben werden. Es ergeben sich jedoch einige Modifikationen, welche im Folgenden näher betrachtet werden.

Der Stofftransportwiderstand in der Gasphase kann in vielen Fällen vernachlässigt werden, sodass an der Phasengrenzfläche die Bulkkonzentration der Gasphase vorliegt. Diese Vereinfachung gilt insbesondere für reine Gasphasen, die nur aus der übergehenden Komponente bestehen, da hier keine Konzentrationsänderung möglich ist. Anstatt des Verteilungskoeffizienten wird häufig die Gaslöslichkeit, beschrieben über das Henry-Gesetz (Gleichung 2-52), genutzt, um die Grenzflächenkonzentration in der flüssigen Phase zu berechnen.

$$c_A^* = \frac{p_A}{H_A} \quad (2-52)$$

Mit diesen Annahmen ergibt sich für den GL-Stofftransport der folgende Zusammenhang (Gleichung 2-53) analog zu Gleichung 2-50.

$$k_G a = \frac{\Lambda_{liq}}{\Delta t} \ln \left(\frac{c_{A,Liq}^{GGW} - c_{A,Liq}^{ein}}{c_{A,Liq}^{GGW} - c_{A,Liq}^{aus}} \right) \quad (2-53)$$

Wie der LL-Stofftransport ist auch der GL-Stofftransport für zweiphasige Systeme in der Literatur gut dokumentiert. Stoffdurchgangskoeffizienten sind von Irandoust et al., Bercic und Pintar, Krishna und van Baten sowie Yue et al. gemessen worden [162–165]. Typische k_{Ga} liegen für Strömungsgeschwindigkeiten von $0,02$ bis $0,56 \text{ m s}^{-1}$ im Bereich von $0,005$ bis $0,47 \text{ s}^{-1}$. Yue et al. erreichten außergewöhnlich hohe k_{Ga} Werte bis 21 m s^{-1} bei Gasgeschwindigkeiten von bis zu 2 m s^{-1} in rechteckigen Kapillaren mit $0,67 \text{ mm}$ hydraulischem Durchmesser [165].

Pan et al. führten detaillierte Untersuchungen des GL-Stofftransports durch [166]. Sie zeigten am Beispiel der physikalischen Absorption von CO_2 in reinem Wasser einen Einfluss des Abstandes vom Kontaktor auf den Stofftransport. In der Nähe zum Kontaktor kann eine deutliche Erhöhung des Stofftransports, bis zum Zehnfachen des Wertes im hinteren Teil der Kapillare, nachgewiesen werden. Eine getrennte Betrachtung von Pfropfenkappe und Filmregion zeigt zudem einen um bis zu 100% gegenüber den Kappen erhöhten Stoffdurchgangskoeffizienten im Film. Die ebenfalls untersuchte Länge des Gaspfropfens zeigt hingegen keinen signifikanten Einfluss auf den Stofftransport. Kirshna et al schätzen, dass $60 - 80 \%$ des Stofftransports in der Filmregion stattfinden [162], diese Abschätzung deckt sich mit den Erkenntnissen von Heckmann für LL-Pfropfenströmungen und den experimentellen Ergebnissen von Pan et al. [166]. Krieger et al. wiesen eine Stofftransportintensivierung durch die Nutzung gewickelter Kapillaren nach [167], analog zu den Ergebnissen von Fries et al. [161]. Eine Untersuchung des GL-Stofftransports in dreiphasigen Pfropfenströmungen hat, nach Kenntnis des Autors, bisher noch nicht stattgefunden.

2.5.3. Fest-Flüssig

Der Stofftransport am und im Mikropartikel setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Zum einen die Diffusion innerhalb des Partikels zum anderen die Diffusion aus dem Bulk der umgebenden Phase zur Oberfläche des Partikels. Die interne Diffusion kann noch einmal weiter in den Transport in den Katalysatorporen und der Feststoffstruktur unterteilt werden [168, 169]. Diese internen Transporteffekte werden nicht durch das Design oder die Fluidodynamik des Reaktors beeinflusst. Lediglich interne Eigenschaften des Katalysators wie Porosität oder Tortusität, sowie der Partikeldurchmesser sind für den internen Transport relevant. Aus diesem Grund wird der interne Stofftransport in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Die Filmdiffusion, welche den Transport vom Bulk an den Katalysator beschreibt, ist hingegen durch die Fluidodynamik des Reaktors beeinflussbar. Die Dicke des, als stagnierend angenommenen Films, wird durch die Scherkräfte, welche aus der Relativgeschwindigkeit von Partikel und umgebenden Fluid resultieren, beeinflusst. Der Stofftransportkoeffizient k_s zwischen Flüssigkeit und Feststoff wird üblicherweise als der Quotient aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ der transportierten Komponente i im Medium j und der Filmdicke δ_s aufgefasst [170]. Die molekulare Diffusion ist nur durch das gewählte Stoffsystem beeinflussbar und stellt somit keine sinnvolle Größe zur Optimierung des Stofftransports dar. Die Filmdicke ist durch die Relativgeschwindigkeit und damit die Fluidodynamik beeinflussbar, dieser Einfluss wird meistens in Form der Sherwood-Zahl Sh über empirische Korrelation der folgenden Form beschrieben (Gleichung 2-54) [171].

$$Sh = 2 + b_1 Re^{b_2} Sc^{b_3} = \frac{k_s x_p}{D_{i,j}} \quad (2-54)$$

b_1 , b_2 und b_3 stellen dabei experimentell oder simulativ zu bestimmende empirische Koeffizienten dar. Für den Grenzfall einer ruhenden Flüssigkeit ergibt sich eine Filmdicke, welche dem halben Partikeldurchmesser entspricht [8, 172]. In bewegten Flüssigkeiten sinkt die Filmdicke unter diesen Wert.

Zur Bewertung des Filmtransportwiderstandes nutzte Scheiff Daten von Harriot für den Rührkessel. Harriot setzte dabei, gemäß der *slip velocity*-Theorie voraus, dass die Relativgeschwindigkeit zwischen Fluid und Partikel für den Filmwiderstand entscheidend ist [173]. Scheiff konnte durch den Vergleich von Rührkessel und Pfropfenströmung zeigen, dass für kleine Partikel $x_p < 20 \mu\text{m}$ ein mit dem Rührkessel vergleichbarer Transportwiderstand erreicht wird [8]. Größere Partikel $x_p = 60 - 125 \mu\text{m}$ zeigten ein gegenüber dem Rührkessel schlechteres Verhalten. Die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit zeigte dabei keinen signifikanten Einfluss, im

Gegensatz zur, durch die Wahl der Trägerphase beeinflussbaren, internen Zirkulation. Der Stofftransportkoeffizient k_S an DOWEX 50W X8 Ionenaustauscherpartikeln, konnte durch den Wechsel der organischen Phase von Toluol zu Hexanol um das Neunfache auf 10^{-4} m s^{-1} gesteigert werden [8]. Die Wahl des Stoffsystems ist somit ein entscheidender Stellhebel für den Stofftransport. Eine genauere Betrachtung der internen Durchmischung erfolgt im nächsten Abschnitt.

Die Partikelgröße ist ein weiterer Faktor, welcher sich direkt auf den Stofftransportwiderstand auswirkt. Eine Verkleinerung der Partikel führt, bei gleichbleibender massenbezogener Beladung der Suspensionsphase, zu einer Erhöhung der verfügbaren spezifischen Partikeloberfläche a_S . Der Stofftransportkoeffizient k_S ist, nach Gleichung 2-53, proportional zu $1/x_P$, eine Senkung der Korngröße steigert somit, neben der Partikeloberfläche, auch den Stofftransportkoeffizienten. Die Partikelgröße erweist sich dadurch als wirkungsvoller Einflussfaktor auf den SL-Stofftransport.

Die Stabilität der Suspension ist im Suspensions-Kapillarreaktor eine weitere Größe, welche den SL-Stofftransport beeinflusst. In sedimentierten oder im Heck segregierten Partikelschichten ist aufgrund der fehlenden Konvektion der Stofftransport an die Partikel deutlich reduziert, der Stofftransportkoeffizient k_S kann dabei sogar unter den Grenzfall $Sh = 2$ absinken [8]. Die Bedingungen für eine stabile Suspension sind in Kapitel 2.4.2 genauer beschrieben.

2.5.4. Konvektives Mischen

Die konvektive Vermischung in den Pfropfen beschreibt innerhalb welcher Zeiträume sich Konzentrationsgradienten in den Pfropfen ausgleichen. Eine schnelle und homogene Verteilung der über die Grenzfläche diffundierten Komponenten innerhalb der einzelnen Phasen ist für eine effiziente Extraktion und Reaktion notwendig.

Ghaini et al. haben die Vermischung in einer 1 mm ID Kapillaren durch Fluoreszenzquenchen sichtbar gemacht [174]. Die pH-abhängige Fluoreszenzintensität von Fluorescein wird genutzt, um die Verteilung der, aus der organischen Phase extrahierten, Essigsäure im wässrigen Pfropfen zu visualisieren. Die Änderung der Fluoreszenz erlaubt dadurch eine visuelle Beobachtung der internen Vermischung. Die Vermischung im Pfropfen verläuft schnell entlang des Hauptwirbels, allerdings ist die Ausbreitung ins Wirbelinnere von der Phasengrenzfläche aus langsam. Eventuell entstehende sekundäre Wirbel und Kappenwirbel nehmen ebenfalls kaum an der internen Durchmischung teil. Die Geschwindigkeit der internen Vermischung ist somit nicht immer vernachlässigbar klein, was auch durch CFD-Simulationen nachgewiesen wurde [65].

Scheiff hat ebenfalls die Visualisierungsmethode von Ghaini et al. genutzt, um die interne Vermischung in wässrigen Pfropfen in unterschiedlichen organischen Phasen zu untersuchen. Zur Beurteilung der internen Vermischung nutzt Scheiff die Helligkeitsverteilung im Pfropfen. Für Hexanol als organische Phase konnte eine schnelle Vermischung in unter 4 s nachgewiesen werden, während in Toluol erst nach zirka 14 s eine gleichmäßige und konstante Helligkeitsverteilung erreicht wird [8]. Die Wahl des Stoffsystems hat somit erheblichen Einfluss auf die interne Vermischung. Grund dafür sind die unterschiedlichen Viskositätsverhältnisse μ_{disp} zu μ_{konti} und die Grenzflächenspannung. Stoffsysteme mit geringer Grenzflächenspannung weisen dabei eine intensivere Zirkulation auf, was die Beobachtung der intensiveren Vermischung erklärt. Hohe Grenzflächenspannung und geringe Viskositätsverhältnisse $\mu_{disp} \mu_{konti}^{-1}$ führen dabei zu einer Ausbildung von mehreren Subwirbeln in die der Hauptwirbel zerfällt, sowie zu ausgeprägten Kappenwirbeln, was zu einer Verschlechterung der internen Durchmischung führt [8]. Dies entspricht den Voraussagen von Ehrhard und Dittmar, Kurup und Baso, sowie Hodges et al. [175–177]. Im Gegensatz zum komplexen, von Viskositätsverhältnis und Oberflächenspannung abhängigen, Strömungsverhalten im Pfropfen konnte von Scheiff in der kontinuierlichen Phase in allen Versuchen nur ein einzelner Wirbel nachgewiesen werden. Krieger et al. haben mit der zweistufigen Oxidation von Indigokarmin eine Methode entwickelt den lokalen Stofftransport in einer Phase zu visualisieren [167]. Der Farbverlauf der Oxidation von Gelb über Rot nach Blau ermöglicht eine direkte Beobachtung der lokalen Konzentrationen und des lokalen Stofftransports. Die Ergebnisse der Stofftransportmessungen lagen im Bereich der durch andere Experimente ermittelten Ergebnisse.

2.6. Elektrolyse

Die Elektrolyse ist ein elektrochemisches Verfahren, bei dem Substanzen unter Bereitstellung von elektrischer Energie in Redoxreaktionen umgewandelt werden. Dabei zeichnen sich elektrochemische Reaktionen häufig durch eine hohe Selektivität und eine räumliche Trennbarkeit von Reduktions- und Oxidationsschritten aus [178].

Elektrochemische Reaktionen stehen häufig in Konkurrenz zu anderen Reaktionswegen und sind wegen der hohen Stromkosten häufig nicht konkurrenzfähig. Im Zuge der Energiewende werden elektrochemische Verfahren in Zuge von „Power to X“ und der Erzeugung von „grünem Wasserstoff“ wieder häufiger diskutiert [179].

Die Elektrolysezelle in der die Elektrolyse stattfindet ist dabei prinzipiell immer identisch aufgebaut: Zwei Elektroden liefern die elektrische Energie aus einer Gleichstromquelle. An der Kathode läuft dabei der reduktive Anteil der Reaktion ab, während an der Anode der oxidative Teilschritt abläuft, diese Teilbereiche werden als Halbzellen bezeichnet. Durch den, meist flüssigen, Elektrolyten wird eine leitfähige Verbindung, durch gelöste und frei bewegliche Ionen, zwischen den Elektroden hergestellt. Feststoffelektrolyte stellen dabei eine besondere Form der Elektrolyten dar, da sie eine Trennung der beiden Reaktionsräume ermöglichen. Hierdurch kann eine Vermischung der Reaktionsprodukte reduziert werden, sowie die beiden Halbzellen mit unterschiedlichen Drücken betrieben werden [180]. Die in dieser Arbeit genutzte Wasserelektrolyse kann wie folgt beschrieben werden (Gleichung 2-54 - 56).



Beide Halbreaktionen laufen unter Elektronenauf- bzw. abnahme ab, wobei diese Elektronen durch die an den Elektroden bereitgestellte Spannungsquelle geliefert werden. Daraus folgt ein direkter Zusammenhang von Strom I und Reaktionsrate bzw. Stoffmengenänderung dn/dt , über die Ladungszahl z , wie sie mit dem Faraday-Gesetz beschrieben wird (Gleichung 2-57) [178].

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{zF} \quad (2-57)$$

F ist dabei die Faraday-Konstante. Durch Nebenreaktionen oder Kurzschlussströme zwischen den Elektroden steht ein Teil des von der Gleichstromquelle bereitgestellten Stromes nicht für die Reaktion bereit. Diese Effekte werden durch die Stromausbeute Ψ beschrieben, dem Verhältnis von theoretischer Produktmasse m_{theo} und tatsächlich gebildeter Produktmasse m_{exp} (Gleichung 2-58). In industriellen Anwendungen wird eine Stromausbeute von über 0,95 angestrebt [178].

$$\Psi = \frac{m_{theo}}{m_{exp}} \quad (2-58)$$

Durch das Faradaygesetz können Stromfluss und die erzeugte Gasmenge direkt gekoppelt werden und über das ideale Gasgesetz direkt in die zugehörigen Gasvolumenströme umgerechnet werden. Um einen bestimmten Stromfluss in der Elektrolysezelle zu erreichen, muss eine bestimmte Spannung an der Zelle angelegt werden. Aus der Gibbs-Energie ΔG lässt sich die Standard-Gleichgewichtsspannung U_{00} ermitteln, welche die minimale Spannung darstellt, welche für die Reaktion notwendig ist (Gleichung 2-61). Neben dieser Berechnungsmethode können in vielen Fällen auch die Standard-Potentiale φ_{00} der einzelnen Elektrodenreaktionen aus Tabellenwerken entnommen werden und mittel folgender Gleichung zur Standard-Gleichgewichtsspannung umgerechnet werden (Gleichung 2-62).

$$U_{00} = - \frac{\Delta G}{zF} \quad (2-61)$$

$$U_{00} = \varphi_{00,Kath} - \varphi_{00,Anod} \quad (2-62)$$

Diese Zellspannung gilt nur für Standardbedingungen und bei identischem Anolyt und Katholyt, dem Elektrolyten der entsprechenden Halbzellen, solange keine Trennung der Halbzellen existiert. Zur Berechnung des Kathoden- und Anodenpotentials φ_0 bei Bedingungen, welche nicht

den Standardbedingungen entsprechen, kann die Nernst-Gleichung verwendet werden (Gleichung 2-63) [178]. Diese Gleichung korrigiert die Standardpotentiale, indem sie den Einfluss der Temperatur T und der Aktivitäten α_i , mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i , der beteiligten Komponenten berücksichtigt. Statt der Aktivitäten können für Näherungsrechnungen auch die Konzentrationen der Komponenten verwendet werden. Aus den Potentialen kann analog zu Gleichung 2-62 die Gleichgewichtsspannung U_0 berechnet werden (Gleichung 2-64).

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\prod_i^{Ox} \alpha_i^{\nu_i}}{\prod_i^{Red} \alpha_i^{\nu_i}} \right) \quad (2-63)$$

$$U_0 = \varphi_{0,Kath} - \varphi_{0,Anod} \quad (2-64)$$

Die tatsächlich nötige Zellspannung U_{Ges} liegt über der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung, die Differenzspannung ΔU wird dabei auch als Überspannung bezeichnet (Gleichung 2-65). Die Überspannung ist vom Zellstrom I abhängig, wobei der Widerstand R_{Ges} eine starke Abhängigkeit von I aufweisen kann (Gleichung 2-66).

$$U_{Ges} = U_0 + \Delta U \quad (2-65)$$

$$\Delta U_{(I)} = R_{Ges(I)} I \quad (2-66)$$

Der Widerstand setzt sich dabei aus unterschiedlichen Anteilen zusammen: Elektrischer Widerstand der Peripherie, Ionenleitfähigkeit, kinetische Limitierungen und Stofftransportwiderstände.

- Die Peripherie der Zelle besitzt einen elektrischen Widerstand, welcher aus den Zuleitungen und den Elektroden zusammengesetzt ist und mit dem Ohm'schen Gesetz beschrieben werden kann. Zusätzliche elektrische Bauteile wie beispielsweise Leistungstransistoren (MOSFETS) und andere Schaltelektronik können weitere Widerstände erzeugen.
- Die Ionenleitfähigkeit κ_{Ele} der im Elektrolyten gelösten Ionen ist begrenzt und erzeugt somit ebenfalls einen Widerstand. Der Elektrolytwiderstand ist dabei über die folgende Korrelation mit der spezifischen Ionenleitfähigkeit verknüpft (Gleichung 2-67). Dabei wird die Fläche A , welche den Abstand s voneinander haben, der beiden Elektroden als identisch angesehen.

$$R_{Ele} = \frac{1}{\kappa_{Ele}} \frac{s}{A} \quad (2-67)$$

Die spezifische Ionenleitfähigkeit kann durch Störungen im Elektrolyten z.B. Gasblasen reduziert werden. Die Bruggemann-Gleichung berücksichtigt diesen Effekt, indem der durch die Blasen im Elektrolyt hervorgerufene Lückengrad ϵ mit einbezogen wird [178].

$$\kappa_{Ele} = \kappa_0 (1 - \epsilon)^{3/2} \quad (2-68)$$

Für geringe Konzentrationen ist die Leitfähigkeit κ_0 direkt proportional zur Ionenkonzentration im Elektrolyt. Für höhere Konzentrationen, über ca. 1 mol l^{-1} , ergibt sich, durch die gegenseitige Beeinflussung der Ionen, eine Abhängigkeit von der Wurzel der Konzentration, wie sie mit dem Kohlrasch'schen Gesetz beschrieben wird [181]. Die Grenzleitfähigkeit κ_{00} und der Parameter a_4 sind dabei stoffspezifische Werte.

$$\kappa_0 = \kappa_{00} - a_4 \sqrt{c} \quad (2-69)$$

Diese Beziehung gilt nur für starke Ionen. Die molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist charakteristisch für jedes Ion und kann, zusammen mit der Konstanten, aus Tabellenwerken entnommen werden.

- Kinetische Limitierungen an den Elektroden können ebenfalls einen zusätzlichen Widerstand in der Zelle erzeugen. Aufgrund der begrenzten Oberfläche an den Elektroden kann die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion den Stromfluss limitieren. Der fließende Strom ist dabei von der treibenden Kraft der Überspannung $U - U_0$ abhängig.

Für einfache Elektrolysereaktionen nahe dem Gleichgewichtspotential kann dieser Effekt auf den, auf die Elektrodenfläche bezogenen, Strom j über die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 2-71) [178]. Die Austauschstromdichte j_0 ist dabei reaktionsspezifisch, ebenso wie die zusätzlich noch von der Elektrodenform abhängige Durchtrittsfaktor ξ .

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\xi_{Anod} z T (U - U_0)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\xi_{Kath} z T (U - U_0)}{RT}\right) \right) \quad (2-71)$$

- Stofftransportwiderstände in der Zelle können die maximale Stromstärke limitieren. Insbesondere in einem ruhenden Elektrolyten ist der Transport von ungeladenen Teilchen zu den Elektroden rein diffusiv und kann mit dem ersten Fick'schen Gesetz beschrieben werden [182].

$$J = -D_{i,j} \frac{dc_i}{dx} \quad (2-72)$$

Da die Konzentration an der Elektrode maximal auf einen Wert von Null absinken kann ist dc/dx limitiert, was ebenfalls den Stoffstrom J limitiert. Eine weitere Erhöhung der Spannung kann also aufgrund des limitierenden Stofftransports nicht mehr zu einem höheren Ionenstrom und damit einem höheren elektrischen Strom in der Zelle führen.

Diese Teilwiderstände können als Reihenschaltung aufsummiert werden und ergeben den Gesamtwiderstand, der für die Überspannung der Zelle ursächlich ist.

2.6.1. Bauarten von Elektrolysezellen

Dieses Kapitel beschränkt sich auf den Aufbau von Elektrolysezellen mit flüssigem Elektrolyten und geht nicht auf Gaselektrolysezellen ein, da diese für diese Arbeit nicht relevant sind. Der Aufbau einer Elektrolysezelle ist prinzipiell immer ähnlich und in Abbildung 2-11 für einen flüssigen Elektrolyten dargestellt.

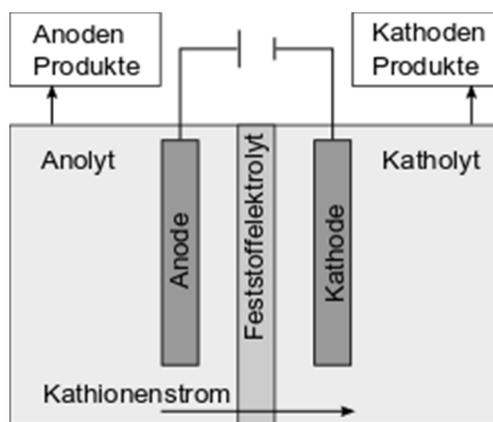


Abbildung 2-11: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle mit flüssigem Elektrolyten und kationenselektivem Feststoffseparator.

Die Trennung von Anoden- und Kathodenraum dient dabei einer Erhöhung der Reinheit der erzeugten Produkte. In vielen Fällen sind die Elektroden direkt auf dem Feststoffelektrolyten angebracht, was als Zero-Gap Konfiguration bezeichnet wird. Für die Wasserelektrolyse wird zur Erhöhung der Leitfähigkeit im sauren oder alkalischen Bereich gearbeitet. Im alkalischen Bereich wird industriell bis zu 40 Gew.% Kalilauge verwendet, da die Überspannungen hier geringfügig unter denen von Natronlauge liegen [183]. Im sauren Bereich kann Schwefelsäure verwendet werden. Andere Säuren können, wie beispielsweise Salzsäure, zur Bildung von Chlor oder anderen Produkten führen. Zur Trennung der Halbzellen kann eine Salzbrücke, ein Diaphragma oder eine ionenselektive Membran verwendet werden. Bei der Salzbrücke handelt es sich um eine konzentrierte Salzlösung, welche in Cellulose, Gelatine o.ä. immobilisiert ist. Dadurch bleibt der Ionentransport zwischen den Halbzellen möglich, während der sonstige Stoffaustausch stark limitiert ist. Diaphragmen reduzieren durch ihre poröse Struktur ebenfalls den konvektiven Stoffaustausch, die Halbzellen stehen trotzdem in direktem Kontakt zueinander. Ionenselektive Membranen bestehen aus einem Polymerrückgrat, in welchem saure oder basische Gruppen

eingebaut sind. Dadurch werden die Membranen für bestimmte Ionen durchlässig, während andere Transportprozesse stark limitiert werden. Bei sauren Gruppen spricht man von Kationenmembranen, ein Beispiel wäre hierfür die Nafionmembran [184], welche aus einem sulfonierten, perfluorierten Polymer besteht. Anionenmembranen besitzen dagegen basische Gruppen, ein Beispiel wäre hier die Zirfon-Perl-Membran von Agfa [185].

Eine besondere Bauform von Membranelektrolysezelle besitzt direkt auf die Nafionmembran aufgepresste netzartige Elektroden. Diese Bauform ermöglicht den Verzicht auf einen Elektrolyten im Kathodenraum, da die elektrochemische Reaktion direkt auf der Membranoberfläche stattfindet. Der entstehende Wasserstoff ist hochrein und bedarf für viele Prozesse keiner weiteren Aufreinigung [186]. Auf der Anodenseite kann reines Wasser als Elektrolyt verwendet werden, da der gesamte Ladungstransport über den Feststoffelektrolyten der Membran stattfindet. Aufgrund der aggressiven chemischen Bedingungen an den Elektroden werden häufig Elemente der Platingruppe als Elektrodenmaterial verwendet [186, 187].

Neben der Bereitstellung von Wasserstoff und Sauerstoff können durch Elektrolyse auch andere Gase erzeugt werden. Halogene können aus wässrigen Salzlösungen gewonnen werden, welche das entsprechende Halogen enthalten [178]. Für die chemische Industrie sind ebenfalls Ammoniak, Kohlenmonoxid und Synthesegas von Bedeutung. Ammoniak kann elektrochemisch, durch Umsetzung von Wasserstoff und Stickstoff, gewonnen werden [188], eine Spaltung von flüssigem Ammoniak in seine Bestandteile wurde dabei ebenfalls realisiert und stellt eine alternative Quelle für Wasserstoff und ggf. auch eine Stickstoffquelle dar [189]. Kohlenmonoxid kann aus Kohlendioxid unter Sauerstoffabspaltung gewonnen werden [190]. Eine Kombination mit einer wasserstofferzeugenden Reaktion bietet so die Möglichkeit Synthesegas mit variabler Zusammensetzung zu gewinnen. Eine direkte Route zum Synthesegas bietet dabei die gleichzeitige Umsetzung von H_2O und CO_2 [191]. Prinzipiell kann somit ein weites Spektrum für die chemische Industrie relevanter Gase elektrochemisch hergestellt werden, allerdings sind viele dieser Prozess gegenüber konventionellen Prozessen, aufgrund höherer Produktionskosten, nicht konkurrenzfähig.

2.6.2. Elektrolyse in der Mikroverfahrenstechnik

Die Elektrochemie hat in den letzten Jahren, insbesondere wegen der Notwendigkeit klimaneutralen Wasserstoff zu produzieren, gesteigerte Aufmerksamkeit erfahren. Eine Kombination der Mikroverfahrenstechnik mit der Elektrochemie erlaubt die Vorteile beider Bereiche zu kombinieren. Die Mikroverfahrenstechnik stellt dabei, aufgrund ihrer inhärenten Baugröße, hohe spezifische Elektrodenoberflächen und geringe Elektrodenabstände sowie genau definierte Reaktionsbedingungen bereit. Die Elektrochemie ermöglicht die Durchführung von hochselektiven Reaktionen und häufig eine Vermeidung von gefährlichen oder toxischen Hilfsstoffen oder Nebenprodukten [192, 193]. Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren vermehrt auf diesem noch relativ neuen Teilgebiet der Mikroverfahrenstechnik geforscht.

Noël et al. untersuchten die einphasige Reaktion von Furfural zu Furfurylalkohol in parallelen Mikrokanälen und konnten dabei, gegenüber einer im Batch durchgeführten Elektrolyse, höhere Ausbeuten und eine bessere Stromausbeute erreichen. Laudadio et al. untersuchten in einem ähnlichen Reaktor die Oxidierung von Sulfiden zu Sulfoxid und Sulfon, sowie die Kopplung aromatischer Verbindungen und konnten in beiden Fällen hohe Selektivitäten erreichen [192]. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch Yoshida. An diversen organischen elektrochemischen wies Yoshida Reaktionen das Potential aus der Verbindung von Mikroverfahrenstechnik und Elektrochemie auf [193]. Contento et al. zeigten, dass durch an verschiedenen Positionen in einem Kanal angebrachten Elektroden der pH-Wert im Kanalbereich zwischen den Elektroden kontrolliert verändert werden kann [188], womit wird eine Anpassung des pH-Wertes entlang des Kanals ermöglicht. Oruc et al., Majasan et al. und Lafsmejani et al. untersuchten die Wasserelektrolyse in Mikrokanälen sowohl in einem Kanal mit durch einen Spacer getrennten Elektroden, als auch in zwei mit einer Membran getrennten Kanälen [194–196]. Die entstehende Strömung erwies sich dabei als stark unregelmäßig. Eine Kombination aus einer externen Elektrolysezelle als Wasserstoffquelle und mit heterogenem Katalysator bestückte Mikrofestbetten bietet die Firma Thales Nano für Anwendungen in der Flow Chemistry an.

Eine Nutzung und Bewertung der Elektrolyse als Gasquelle für zwei- oder dreiphasige Pfropfenströmungen ist, nach Kenntnis des Autors, bisher nicht vorgenommen worden. Diese Lücke soll in dieser Arbeit geschlossen werden. Insbesondere die Nutzung der Elektrolyse zur gesteuerten Pfropfenerzeugung, die Gaseinspeisung in existierende zweiphasige Pfropfenströmungen, sowie die Nutzung zur Parallelisierung von Mikrokanälen stehen dabei im Fokus.

2.7. Zusammenfassung

Die zweiphasige segmentierte Strömung in Kapillaren ist sowohl für den Fall einer LL-Strömung und GL-Strömung bereits gut erforscht worden. Auf der Basis umfassender experimenteller und numerischer Untersuchungen konnte ein umfassendes Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen erarbeitet werden.

Für dreiphasige segmentierte Strömungen existieren, zum Zeitpunkt dieser Arbeit, nur wenige veröffentlichte Untersuchungen. Diese beschränken sich in den meisten Fällen auf die Erzeugung und Stabilitätsbereiche der dreiphasigen Pfropfenströmung oder auf die Untersuchung von Beispielreaktionen als „*proof of concept*“. Eine umfassendere Betrachtung der Fluidodynamik und des Stofftransports ist bisher noch nicht erfolgt. Diese Arbeit soll diese Lücke schließen und eine a priori Voraussage von wichtigen Parametern für die Reaktorauslegung ermöglichen. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei, neben der Strömungserzeugung und der Struktur der erzeugten Strömung, auf dem Druckverlust, der Pfropfenströmungsgeschwindigkeit und Verweilzeitverteilung, sowie der für katalysierte GL-Reaktionen relevanten Stofftransportwege. Ein Vergleich zwischen zwei und dreiphasiger Strömung soll eine Beurteilung der Vor- und Nachteile der dreiphasigen Strömung ermöglichen.

3. Apparativer Aufbau und Prozessdesign

Für die Realisierung der GLL-Pfropfenströmung mit suspendierten Katalysatorpartikeln ist eine Weiterentwicklung der existierenden Methoden und Apparate erforderlich, um den Anforderungen an eine regel- und gleichmäßige Strömung gerecht zu werden. Im Fokus stehen dabei Strömungen mit ähnlichen Phasenanteilen. Zur Förderung der flüssigen Phasen werden Spritzenpumpen von kdScientific (Modell Legato[®]110) und Cetoni (neMESYS) genutzt, welche laut Hersteller Abweichungen $< 1\%$ vom eingestellten Volumenstrom aufweisen. Der Gasmassenstrom wird, falls nicht anders beschrieben, durch Massendurchflussregler (MFC) der Firma Bronkhorst (El-Flow) geregelt.

Als organische Phase wird standardmäßig, wegen der guten konvektiven Durchmischung und der Ausbildung eines einzelnen Hauptwirbels im Pfropfen (Abschnitt 2.5.4) sowie wegen der Vergleichbarkeit der Ergebnissen mit denen von Scheiff [8], Hexanol verwendet. Die Verwendung einer abweichenden, organischen Phase wird an entsprechender Stelle kenntlich gemacht. Die anderen Phasen bestehen, solange nicht anders angegeben, aus bidestilliertem Wasser und Stickstoff. Zur Markierung der Phasen werden verschiedene Farbstoffe genutzt. Sudan III (Sudanrot) und der Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin B für die organische Phase sowie Methylblau und der Fluoreszenzfarbstoff Uranin (Natrium-Fluorescein) für die wässrige Phase. Alle verwendeten Chemikalien sind in Anhang A aufgeführt.

3.1. Suspensionsvorlage

Zur Bereitstellung der Suspension wurde, unter anderem von Scheiff, eine gerührte Vorlage entwickelt. Diese Vorlage basiert auf dem Prinzip einer Verdrängerpumpe und fördert die Suspension, indem eine elastische Membran in den gerührten Raum der Vorlage gedrückt wird und dadurch ein definierter Volumenstrom in die Kapillare gefördert wird (Abbildung 3-1). Scheiff hat nachgewiesen, dass ein stabiler Volumenstrom mit konstanter und der vorgelegten Suspension entsprechenden Partikelkonzentration gefördert werden kann. Allerdings konnte bei der Untersuchung der Größenverteilung der Katalysatorpartikel nach der Suspensionsvorlage ein erhöhter Feinkornanteil nachgewiesen werden [8]. Dies deutet darauf hin, dass in der Vorlage die Partikel durch eine zu hohe Rührgeschwindigkeit zerschlagen werden. Zusätzlich kommt es sowohl im Bereich der Membran als auch auf der gegenüberliegenden Seite gelegentlich zu sichtbaren Partikelablagerungen. Diese Punkte sind für die geplanten Anwendungen der dreiphasigen Suspensionskatalyse nicht akzeptabel. Ein Zerschlagen der Partikel kann zu veränderten katalytischen und hydrodynamischen Eigenschaften der Partikel führen, während eine teilweise Sedimentation der Partikel zu einer sinkenden Partikelkonzentration führt. Deshalb ist eine Evaluierung von alternativen Partikeldosiermethoden und apparatetechnischen Verbesserungen notwendig.

Alternativen zur gerührten Suspensionsvorlage sind Dosiermethoden, bei denen die Partikel direkt in den Kapillarstrom gegeben werden. Dosierungen mittels Ultraschall und piezoelektrischen Aktuatoren sind bislang nicht ausgereift, während kommerzielle Systeme nicht für die geringen Massenströme geeignet sind [138, 139, 197]. Aus diesen Gründen erscheint die Suspensionsvorlage immer noch als die beste Option und es müssen apparatetechnische Verbesserungen am existierenden Design vorgenommen werden, um die beobachteten Einschränkungen zu überwinden.

Zur Vermeidung der Partikelablagerungen wurden die im Design vorhandenen Totzonen beseitigt, indem alle Kanten abgerundet wurden. Zudem wurde die Wölbung der Membran umgekehrt, so wird die Membran im neuen Design zu Anfang nach außen ausgelenkt und beim Fördern der Suspension maximal in eine neutrale Stellung ohne Wölbung bewegt (Abbildung 3-1). Dadurch wird eine Totzone zwischen Membran und Wandung vermieden und der nutzbare Volumenanteil von 28,6 % auf 33,3 % erhöht.

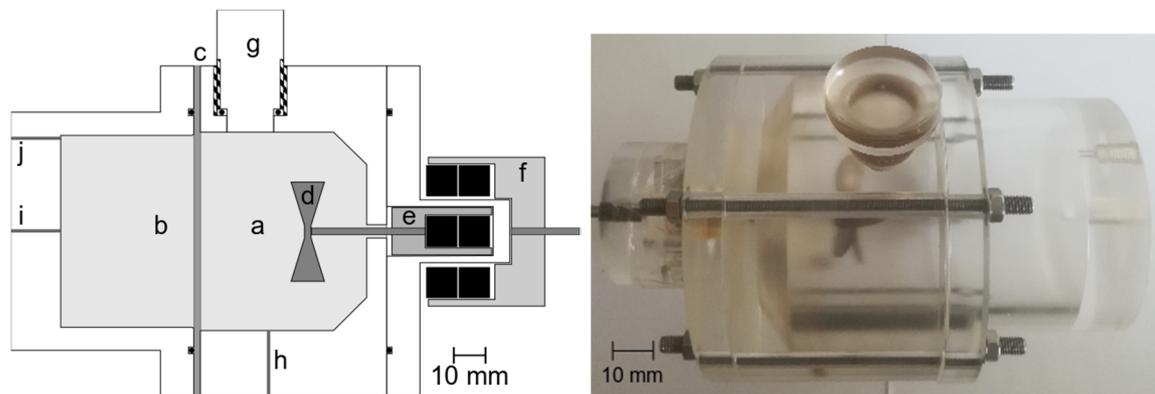


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Suspensionsfeeders. a) Suspensionsvorlage b) Klarwasserseite c) Polynitrilmembran d) Rührer e) Innere Magnetkupplung f) Äußere Magnetkupplung g) Suspensionseinfüllöffnung h) Austrittskapillare i) Pumpenanschluss j) Entlüftungsöffnung

Zusätzlich wurde auf der Klarwasserseite eine Abrundung an der Membranseite eingefügt, wodurch ein Zerschneiden der Membran in ausgelenkter Stellung durch die Kante der Behälterwandung vermieden wird. Diese Maßnahmen konnten die sichtbaren Ablagerungen bei ausreichender Rührleistung vollständig verhindern. Zur Reduktion der Partikelabrasion wurde der Blattrührer des alten Designs durch einen Impellerrührer mit 30 mm Durchmesser ersetzt, sodass ein gleicher Rührenergieeintrag bei deutlich geringerer Drehzahl erfolgt. Die Korngrößenverteilung eines Palladium-Blei-Katalysators auf Calciumcarbonat wurde mit einem Laserdiffraktometer (Beckman Coulter ls 13 320 sw) vor und nach 30 min in der gerührten Suspensionsvorlage (600 rpm) bestimmt, wobei keine signifikante Partikelabrasion nachgewiesen werden konnte (Anhang G).

Zusätzlich zu den bereits aufgeführten Problemen kam es bei der alten und auch bei der neuen Suspensionsvorlage bei Drücken über 1,5 bar zu einer Leckage an der Rührerwelle, welche auf eine unzureichende Druckfestigkeit der Wellendichtung hinweist. Da sich dieses Problem nicht dauerhaft beheben ließ, musste eine Alternative zur direkten Kraftübertragung gefunden werden. Hierzu wurde eine magnetische Kupplung von Rührerwelle und Antriebswelle entworfen, welche eine vollständige Trennung von Suspensionsvorlage und Umgebung erlaubt (Abbildung 3-1). Diese Lösung ist auch im Hinblick auf eine mögliche Verwendung von aggressiven oder toxischen Medien einer Wellendichtung vorzuziehen.

Das verdrängbare Volumen von 60 bis 100 ml erlaubt die Durchführung langfristiger Versuche oder Versuchsreihen ohne die Vorlage austauschen zu müssen. Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse verwenden das im Anhang F beschriebene, auf der Pyknometermethode basierende, Verfahren zur Bestimmung der Partikelkonzentration. Zur Berücksichtigung von statistischen Schwankungen wurde jeder Versuch, bis auf die Messungen der zeitabhängigen Partikelkonzentration, dreimal wiederholt. Zur Überprüfung der Suspensionsvorlage werden die Abhängigkeit zwischen Rührerdrehzahl und Suspensionsgüte, die Variation der Partikelkonzentration bei verändertem Volumenstrom sowie die Stabilität der Partikelkonzentration über die Zeit untersucht.

- Um den Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf die Partikelkonzentration in der ausgetragenen Suspension zu untersuchen, wurden unterschiedliche Partikelgrößen und Rührgeschwindigkeiten untersucht. Nach dem Einfüllen der Suspension wurde 10 min gewartet bevor der Rührer gestartet wurde, wodurch die Partikel am Anfang sedimentieren konnten und alle Versuche somit einen identischen Ausgangszustand aufweisen. Eine Befüllung mit laufendem Rührer ist möglich, führt aber zu erhöhter Spritzgefahr und dem Eintrag von Luftblasen in die gerührte Vorlage. Abbildung 3-2 zeigt die Ergebnisse für Al_2O_3 Partikel mit mittleren Korngrößen von 3, 10, 45 und 70 μm für einen Suspensionsvolumenstrom von 1 ml min^{-1} . Der neue Rührer erreicht bereits bei Drehzahlen von 500 rpm eine uniforme Suspendierung der Partikel und reduziert die notwendige Drehzahl deutlich, somit ist eine Vermeidung der Partikelabrasion möglich. Es ist zu beachten, dass Drehzahlen über 1500 rpm wieder zu einer steigenden

Partikelkonzentration in der geförderten Suspension führen, was auf einen zentrifugalen Effekt zurückzuführen ist.

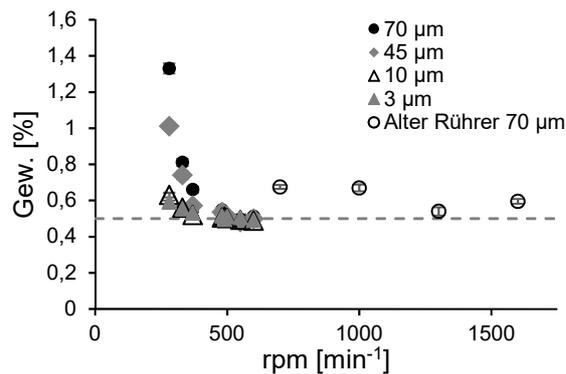


Abbildung 3-2: Partikelkonzentration in der aus der Suspensionsvorlage ausgetragenen Suspension für unterschiedliche Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

- Der Volumenstrom der geförderten Suspension kann ebenfalls einen Einfluss auf die Partikelkonzentration haben, da es durch ein nicht ideales Folgeverhalten der Partikel an der Kapillaröffnung des Suspensionsfeeders zu einem verringerten Partikelaustrag kommen kann. Abbildung 3-3 zeigt die Partikelkonzentration für 3 und 45 µm Al₂O₃ Partikel für Volumenströme von 0,5 bis 2,5 ml min⁻¹ bei 600 rpm. Für 3 µm Partikel zeigt sich kein signifikanter Einfluss des Volumenstroms, während für 45 µm Partikel ein geringes Absinken der Partikelkonzentration, aufgrund eines möglicherweise nicht mehr idealen Folgeverhaltens, erkennbar ist. Für Partikel mit weniger als 10 µm Korngröße, wie sie nach dem Stabilitätskriterium von Sharp et al. in 1 mm ID Kapillaren eingesetzt werden sollten [143], ist somit im untersuchten Bereich kein signifikanter Einfluss des Volumenstroms zu erwarten.

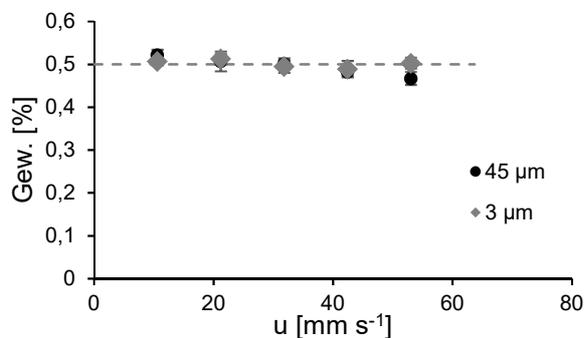


Abbildung 3-3: Partikelkonzentration in der aus der Suspensionsvorlage ausgetragenen Suspension für 3 und 45 µm Partikel in Abhängigkeit vom geförderten Volumenstrom.

- Zum Nachweis einer über die gesamte Förderdauer konstanten Partikelkonzentration werden von einer 3 µm Partikelsuspension (600 rpm, 1 ml min⁻¹, 5 Gew. %) regelmäßig Proben genommen. Abbildung 3-4 zeigt das Ergebnis der zeitlichen Partikelkonzentration, wobei sich kein signifikanter Einfluss erkennen lässt.

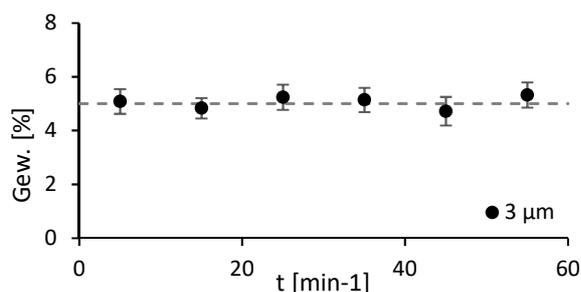


Abbildung 3-4: Zeitabhängige Partikelkonzentration von 3 µm Al₂O₃ Partikeln in der aus der Suspensionsvorlage ausgetragenen Suspension.

Die Ergebnisse belegen die Eignung der Suspensionsvorlage für die Suspensionskatalyse in Kapillarreaktoren. Der Nachweis der zeitlichen Stabilität macht auch ein Wiederauffüllen der Vorlage prinzipiell möglich, da sich die Konzentration in der Vorlage nicht verändert. Dies ist ein wichtiger Schritt hin zu einer kontinuierlichen Förderung. Im Zuge dieser Arbeit wird aber auf eine Wiederauffüllung verzichtet, um Fehlerquellen auszuschließen.

3.2. Partikel in Mikrokapillaren

Neben der Bereitstellung der Suspension ist auch das Handling der Partikel in den Zuleitungen, dem eigentlichen Reaktor und dem Phasentrenner ein nicht triviales Problem, da es durch die geringen Abmessungen schnell zu Ablagerungen und Blockaden kommen kann. Scheiff konnte hierbei, wie auch bei der Suspensionsvorlage, bereits erste Erkenntnisse für das Verhalten in ein- und mehrphasigen Strömungen erzielen. In einphasigen Strömungen wird von Scheiff eine strikt vertikale Ausrichtung der Kapillare sowie eine Förderung in Gravitationsrichtung empfohlen [8]. Diese Einschränkungen erschweren eine kontinuierliche Förderung oder eine Rückführung der Suspension aus dem Kapillarreaktor in die Suspensionsvorlage, weshalb das Partikelverhalten in einphasigen Strömungen in dieser Arbeit noch einmal betrachtet wird. In einer Pfropfenströmung kann eine Sedimentation der Partikel, durch die Zirkulation innerhalb der Pfropfen, vermieden werden. Kriterien dazu wurden bereits von Scheiff erarbeitet, wonach eine Sedimentation kleiner Partikel nicht zu erwarten ist. Die stabile Suspendierung der Partikel ist über eine Geschwindigkeits- und Kräftebilanz am Pfropfenheck abschätzbar (Kapitel 2.4.2). Die Strömung innerhalb der flüssigen Phasen in LL- und GLL-Pfropfenströmungen sind, wie von Assmann et al. gezeigt wurde, ähnlich [33]. Eine grundsätzliche Änderung des Partikelverhaltens in der dreiphasigen Pfropfenströmung ist, aufgrund der ähnlichen Strömungsmuster, nicht zu erwarten und wird in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Partikelablagerungen treten sowohl in horizontalen als auch gekrümmten Kapillaren auf. Die Strömung trennt sich in diesen Fällen in eine untere Phase mit hohem Partikelanteil und eine obere, partikelfreie Phase. Die partikelreiche Phase sedimentiert in horizontalen Kapillaren allerdings nicht vollständig, sondern wird mit einer reduzierten Geschwindigkeit transportiert. Abbildung 3-5 zeigt den Anteil der dichten Phase am Kapillardurchmesser. Es zeigt sich ein zeitlich konstantes Verhalten für alle untersuchten Volumenströme, Partikelgrößen und Partikelkonzentrationen. Die aus der Kapillare austretende Partikelkonzentration zeigt keine signifikanten Schwankungen (Tabelle 3-1). Im untersuchten Bereich ist eine horizontale Förderung der einphasigen Suspension möglich.

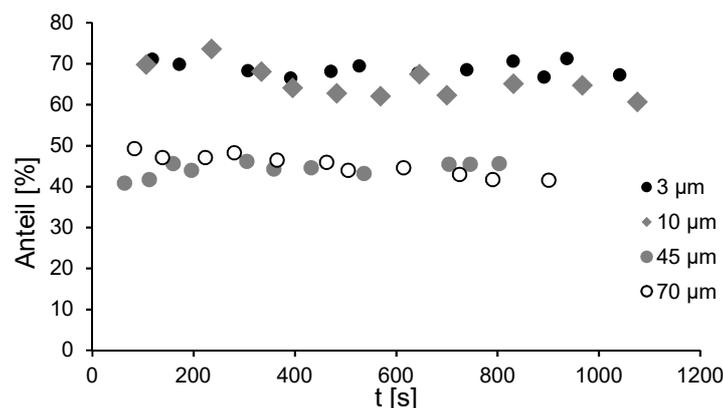


Abbildung 3-5: Prozentualer Anteil der dichten Partikelphase an der Höhe der Kapillare, für verschiedene Partikelgrößen, Partikelkonzentrationen von 1 Gew. % und Strömungsgeschwindigkeiten von $21,2 \text{ mm s}^{-1}$ (1 ml min^{-1}). Ein kontinuierlicher Anstieg des Anteils der dichten Partikelphase mit steigender Partikelgröße ist wahrscheinlich. Die Aufteilung in zwei Bereiche mit ähnlichem Anteil ist vermutlich ein Artefakt der Messmethode.

Krümmungen weisen ein der horizontalen Kapillare ähnliches Verhalten auf, allerdings konnte hier ein minimaler Volumenstrom identifiziert werden, dessen Unterschreitung zu einer Verblockung führt (Tabelle 3-2). Diese Volumenströme liegen allerdings, insbesondere für Partikeldurchmesser $< 10 \text{ µm}$, bei sehr geringen Werten und stellen keine Einschränkung für diese Arbeit dar.

Tabelle 3-1: Partikelkonzentration am Ausgang einer horizontalen Kapillare, für verschiedene Partikelgrößen und Strömungsgeschwindigkeiten, für eine Partikelkonzentration von 0,5 Gew. % in der Vorlage.

u [mm s ⁻¹]	x _P = 3 μm	x _P = 10 μm	x _P = 70 μm
10,6	0,53	0,48	0,51
21,2	0,50	0,50	0,51
31,8	0,49	0,51	0,53
42,4	0,51	0,52	0,48
53,1	0,49	0,51	0,50

Tabelle 3-2: Minimal notwendige Geschwindigkeit in einer Krümmung mit ca. 15 mm Radius, um eine Verblockung zu vermeiden.

x _P [μm]	u [mm s ⁻¹]
3	0,6
10	6,4
45	8,5
70	9,5

Eine Unterbrechung des Volumenstroms führt in Krümmungen und am unteren Ende von vertikalen Kapillaren zur Ausbildung von stabilen Partikelablagerungen, welche die Kapillare komplett verschließen und ein Wiederanfahren der Anlage verhindern. Dies kann durch ein Spülen der Kapillare mit einer partikelfreien Flüssigkeit vor dem Unterbrechen des Volumenstroms verhindert werden oder durch eine Erweiterung des Durchmessers an den entsprechenden Stellen.

Die Nutzung horizontaler und gekrümmter Kapillaren stellt somit für die untersuchten Partikel und Volumenströme kein Problem dar. Eine allgemeine Aussage für andere Partikel kann daraus allerdings nicht abgeleitet werden. Eine Unterbrechung der Förderung führt in horizontalen und gekrümmten Kapillaren aufgrund der Sedimentation zu einer Blockade und muss durch ein Spülen der Kapillaren vermieden werden. Die Nutzung von Ventilen, welche für den Wechsel zwischen mehreren Suspensionsvorlagen und einen kontinuierlichen Betrieb nötig ist, kann nach diesen Erkenntnissen nur durch einen größeren Ventil-ID ermöglicht werden. Eine mögliche Beschädigung des Ventils durch die sedimentierten Partikel ist dabei allerdings zu beachten.

Durch Einschränkungen im Prozess kann es notwendig sein Partikelgröße, Stoffsystem und Strömungsgeschwindigkeiten so zu wählen, dass eine Segregation der Partikel nicht vermieden werden kann. Partikel können sowohl an der Unterseite des Pfropfens als auch in dessen Heck segregieren und müssen durch geeignete Resuspendierungsmaßnahmen wieder im Pfropfen verteilt werden, um einen negativen Einfluss auf die Performance des Reaktors zu unterbinden. Für die LL-Pfropfenströmung hat Scheiff bereits eine Reihe von Methoden untersucht und anhand ihrer Wirksamkeit bewertet [8]. Am wirkungsvollsten erwies sich dabei die Phaseninversion durch alternierende Benetzungseigenschaften des Kapillarmaterials. Eine Pulsation der Strömung sowie eine vertikale Wicklung zeigten nur geringe Effekte. Da das dreiphasige System durch die zusätzliche kompressible Gasphase anders auf die zur Resuspendierung eingebrachten Kräfte reagiert, werden diese Maßnahmen auf eine Eignung für die dreiphasige Strömung getestet. Die Güte der Partikelverteilung wird über eine optische Erfassung bestimmt. Die Helligkeit jedes Pixels wird genutzt, um den Anteil des Pfropfens v_i zu bestimmen, in dem Partikel vorhanden sind. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wird der erreichte Wert nach der Resuspendierung mit dem Wert bei vollständiger Sedimentation normiert (Gleichung 3-1).

$$\Xi_i = \frac{v_{i,Sus}}{v_{i,Sed}} \quad (3-1)$$

In Tabelle 3-3 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Resuspendierungsmaßnahmen für schnell sedimentierende 70 μm Al_2O_3 -Partikel aufgelistet. Es zeigt sich dabei, dass alle von Scheiff untersuchten Maßnahmen die Regel- und Gleichmäßigkeit der Strömung negativ beeinflussen und deshalb für dreiphasige Strömungen nicht geeignet sind. Die erreichte Resuspendierung der Partikel ist ebenfalls nur sehr gering.

Tabelle 3-3: Ergebnisse unterschiedlicher Resuspendierungsmaßnahmen für 70 μm Al_2O_3 -Partikel.

Resuspendierungsmaßnahme	Ξ_i [-]	Probleme
Pulsation	1,06	Gasphase dämpft Pulsation
horizontale Wicklung	1,14	Doppelpfropfen laufen aufeinander auf
Phaseninversion	1,53	Pfropfenstruktur zerfällt unregelmäßig

Um auch in einer dreiphasigen Strömung segregierte Partikel wieder zu resuspendieren sind somit andere Maßnahmen erforderlich. Abhängig von der Art der Segregation muss dazu eine Kraft in Richtung der vorderen Pfropfenkappe oder entgegen der Schwerkraft auf die Partikel wirken ohne die Strömung negativ zu beeinflussen. In dieser Arbeit sind drei unterschiedliche Ansätze dazu verfolgt worden: Erstens, eine abrupte Erweiterung des Durchmessers, durch welche eine schnelle Änderung der Pfropfenform erreicht wird, welche die Partikel aufwirbelt. Zweitens, eine eingebrachte Schwingung, welche die Partikel vom Boden löst. Drittens, magnetische Partikel, welche durch ein externes Magnetfeld gelenkt werden können.

Unstetige Änderungen des Strömungsquerschnitts führen zu abrupten Änderungen in der Strömung, welche die sedimentierten Partikel wieder aufwirbeln könnten. Es wurde sowohl eine Querschnittserweiterung als auch Verengung untersucht. Die Querschnittserweiterung von 1 auf 1,6 mm ID hatte einen negativen Effekt und führte zu einer deutlich stärkeren Ablagerung im Heckbereich, während eine Querschnittsreduzierung von 1,6 auf 1 mm ID einen positiven Effekt hatte. Da allerdings die Suspendierung nach Reduktion auf 1 mm ID ungefähr der Suspensionsgüte für 1 mm ID ohne Eingriff entspricht, resultiert die Verbesserung wahrscheinlich nur auf der erhöhten Geschwindigkeit, welche die interne Zirkulation intensiviert. Querschnittsänderungen sind somit nicht zur Resuspendierung geeignet.

Zur Einbringung der Vibration wurde eine selbst konstruierte Rüttelplatte genutzt, welche die Kapillare in vertikale Schwingungen mit einer Frequenz von 50 Hz versetzt. Optisch kann bei diesem Versuch eine verbesserte Partikelverteilung erkannt werden, die Vibration verhindert allerdings eine optische Auswertung bei aktiver Rüttelplatte. Nach Abschalten der Vibration sedimentieren die Partikel allerdings fast instantan. Eine Resuspendierung von im Pfropfenheck abgelagerten Partikeln ist mit der vertikalen Vibration nicht erreichbar. Ein negativer Einfluss auf die Struktur der Pfropfenströmung konnte nicht beobachtet werden, somit stellt die Vibration eine Möglichkeit dar sedimentierte Partikel in Schwebelage zu halten. Genauere Untersuchungen des Einflusses von Frequenz und Amplitude der Schwingungen müssen noch erfolgen, um eine dadurch erreichbare Verbesserung der Suspendierung und des SL-Stofftransports zu quantifizieren.

Die Herstellung der magnetischen Mikropartikel ist detailliert im Anhang beschrieben (Anhang D). Die Partikel basieren auf DOWEX 50W X8 Ionentauschern, welche einen Durchmesser von 37 bis 74 μm besitzen (200-400 mesh) und weisen, ebenso wie die Al_2O_3 -Partikel, eine schnelle Sedimentation auf. Als Quelle des Magnetfeldes werden würfelförmige Neodym-Eisen-Magnete mit 10 mm Kantenlänge verwendet (Fa Supermagnete). Der Magnet wird im 45° Winkel über der Kapillare angeordnet, so dass das Magnetfeld sowohl eine nach oben als auch in Strömungsrichtung wirkende Kraft auf die Partikel ausübt. Dadurch sollen sowohl sedimentierte als auch im Pfropfenheck segregierte Partikel wieder in die Pfropfenzirkulation getragen werden.

Die paramagnetischen Partikel können durch ein im 45° Winkel zur Strömung ausgerichtetes magnetisches Feld wieder in die Strömung eingebracht werden, allerdings kommt es nach Passieren des Magneten zu einer schnellen Sedimentation der Partikel (Abbildung 3-6a). Der

maximal erreichbare Suspensionsgrad liegt bei 1,83 und verweist somit auf eine gute Suspendierung der Partikel.

Die Verwendung ferromagnetischer Partikel, welche deutlich stärker vom magnetischen Feld beeinflusst werden, führen zu einem unerwünschten Effekt. Die Partikel werden vom Magneten zwar aus ihren segregiertem Zustand gelöst, segregieren allerdings kurz danach im magnetischen Feld und durchbrechen die Phasengrenzfläche (Abbildung 3-6c). Nach Passieren des Magneten weisen die Pfropfen fast keine Partikel mehr auf. Dieser Aufbau eignet sich somit nicht zur Resuspendierung, demonstriert aber eine Möglichkeit Mikropartikel aus der Pfropfenströmung abzutrennen. In einem modifizierten Aufbau wird ein rotierender Magnet verwendet, dessen Rotationsgeschwindigkeit über der Pfropfengeschwindigkeit der Strömung liegt. Durch die Rotation wird ein periodisch auftretendes, sich entlang der Strömung bewegendes Magnetfeld erzeugt, wodurch die Partikel sowohl eine Kraft in Strömungsrichtung als auch in vertikaler Richtung, entgegen der Schwerkraft, erfahren. Durch die periodische Reduzierung der magnetischen Feldstärke wird die vorher auftretende Partikelsegregation am Magneten vermieden. Abbildung 3-6c zeigt die dadurch erreichte Resuspendierung, welche deutlich stabiler ist als bei den paramagnetischen Partikeln und einen maximalen Suspensionsgrad von 2,12 aufweist. Bei paramagnetischen Partikeln konnte, aufgrund des schwächeren Paramagnetismus, keine Resuspendierung mit dem modifizierten Aufbau erreicht werden.

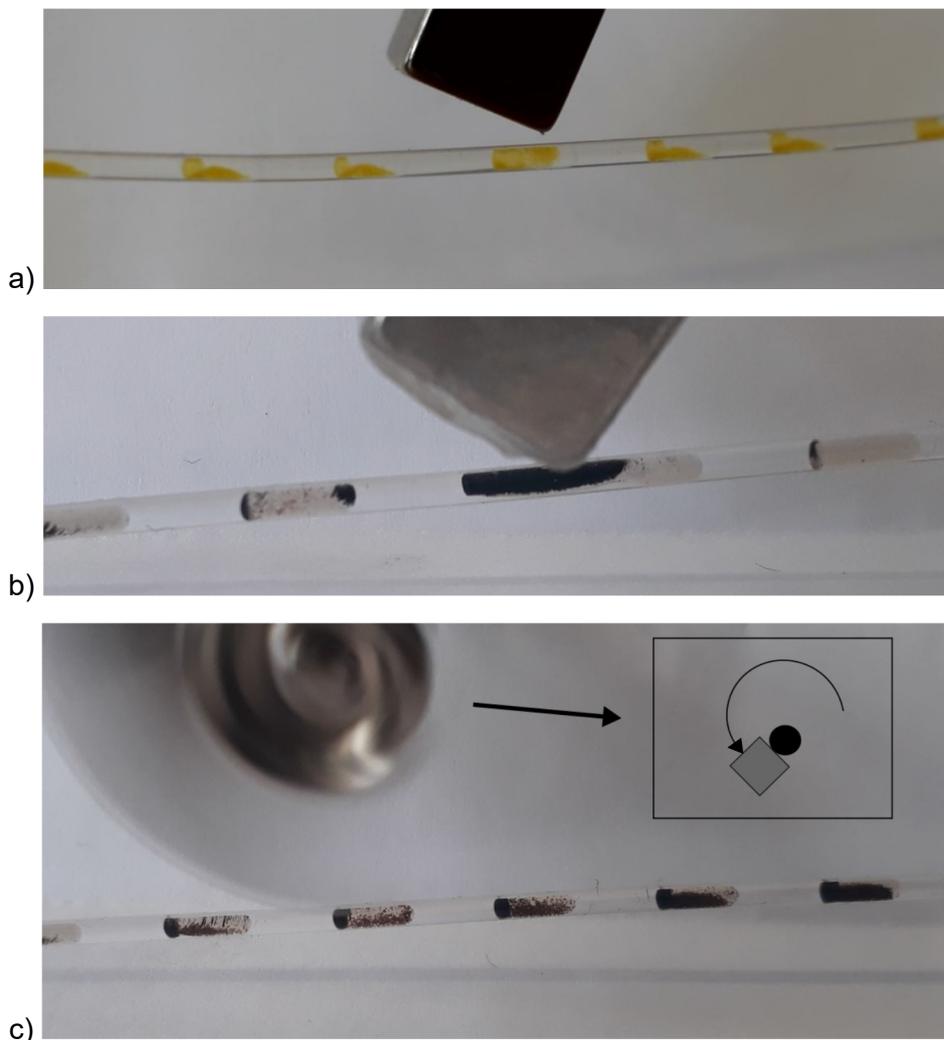


Abbildung 3-6: Ergebnisse der Resuspendierungsversuche für a) paramagnetische Partikel b) ferromagnetische Partikel und c) ferromagnetische Partikel mit rotierendem Permanentmagnet. Insbesondere die Resuspendierung mit einem schneller als die Strömung rotierenden Magnet zeigt, wegen der gleichzeitigen entgegen der Gravitation und in Strömungsrichtung wirkenden Kräfte auf die Partikel, sehr gute Ergebnisse.

Die Nutzung magnetischer Felder zur Resuspendierung segregierter Mikropartikel stellt somit die vielversprechendste Methode für GLL-Pfropfenströmungen dar. Dies erfordert allerdings die Synthese speziell für die Mikrokapillarreaktoren entwickelter Katalysatoren. Neben der Nutzung als Resuspendierungsmethode sind auch andere Anwendungen der magnetischen Mikropartikel denkbar, sowohl zur Verbesserung der Zirkulation innerhalb der Pfropfen, als auch zum Transport von Pfropfen durch die Kapillare.

Ausgehend von den Ergebnissen von Scheiff ist zu erwarten, dass die Aufwirbelung der Partikel durch Vibration oder magnetische Kräfte ausreicht, um eine deutliche Verbesserung des SL-Stofftransports zu erreichen. Es könnten somit Methoden gefunden werden Partikel auch in Gegenwart einer zusätzlichen Gasphase in Suspension zu halten.

3.3. Phasentrennung

Die Trennung der dreiphasigen Strömung ist komplexer als die Trennung von zweiphasigen Strömungen, welche bisher in der Literatur betrachtet werden. Die Trennung in drei reine Phasen kann mit den in der Literatur beschriebenen Trenntechniken nicht in einem Schritt erfolgen ohne größere Volumina in einem Dekanter zu erfordern [131–134, 136, 137]. Dies ist in vielen Fällen allerdings auch nicht notwendig, da es zum Unterbrechen der Reaktion oder Extraktion meist ausreichend ist eine Phase abzutrennen. In dieser Arbeit wird deswegen dieser erste Trennschritt betrachtet.

Die Gasphase kann wegen der gegenüber Flüssigkeiten geringeren Dichte schnell von den anderen Phasen getrennt werden. Dies wurde mittels eines auf 3 mm ID verbreiterten vertikalen Kapillarabschnitts untersucht (Abbildung 3-7a). Durch ein Nadelventil wird der Volumenstrom der oben austretenden Gasphase reguliert und die Flüssigkeitssäule über der Eintrittsöffnung auf ca. 5 - 10 mm eingestellt. Die Trennung eines Hexanol-Wasser-Stickstoff-Systems wurde für gleiche Phasenanteile und Gesamtvolumenströme von 0,75 bis 4,5 ml min⁻¹ getestet. Bis zu einem Gesamtvolumenstrom von 2,25 ml min⁻¹ konnte das Gas rein abgetrennt werden. Höhere Volumenströme führten zu einem Flüssigkeitsmitriss, was durch einen größeren Kanal ID (10 mm) vermieden werden kann. Im unteren Kanal stellt sich nach der Reduzierung des Kanal-ID auf 1 mm wieder eine Pfropfenströmung ein, welche mit den in der Literatur beschriebenen Methoden aufgetrennt werden kann.

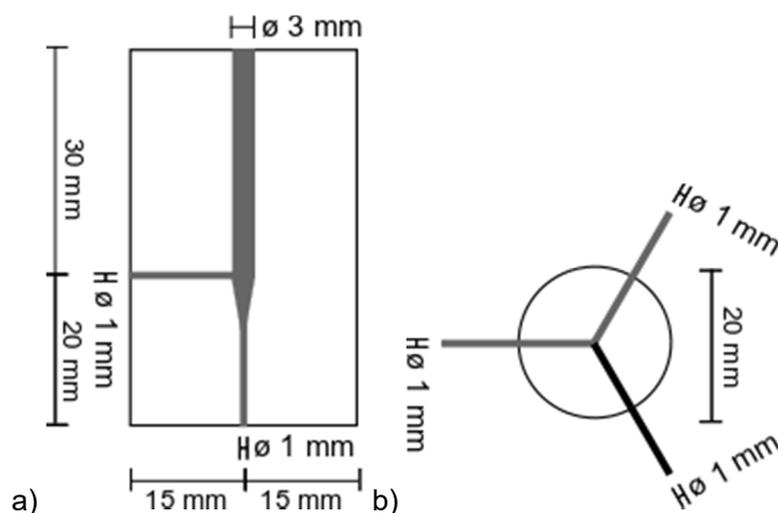


Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau der verwendeten Phasentrenner a) der vertikale Kanal und b) der auf Benetzungseigenschaften basierte Phasentrenner.

Zur Trennung der Flüssigphasen kann die, für LL-Strömungen in der Literatur gut dokumentierte, Trennung durch Ausnutzung der Benetzungseigenschaften genutzt werden. Zur Untersuchung wurde ein am Lehrstuhl vorhandener Trenner genutzt, welcher eine Stahl- und eine Fluorethylenpropylen-Kapillare (FEP-Kapillare) von 100 mm Länge als Ausgänge besitzt (Abbildung 3-7b). Der Winkel zwischen Einlass und den Ausgangskapillaren beträgt jeweils 120°. Das Testsystem und die getesteten Volumenströme sind identisch mit dem vorhergehenden Versuchen zur Gasabtrennung. Die flüssigen Phasen werden an beiden Ausgängen in Messkolben aufgefangen und der Anteil der beiden flüssigen Phasen abgelesen.

Abbildung 3-8 zeigt die Reinheit der beiden Phasen an beiden Ausgängen. An der FEP-Kapillare kann das Hexanol nahezu rein aufgefangen werden, während am anderen Ausgang ein Gemisch aus Wasser und Hexanol austritt. Das hier nicht berücksichtigte Gas tritt nur über die FEP-Kapillare aus. Eine Erklärung für dieses Ergebnis liefert der Druckverlust, welcher in beiden Ausgängen identisch sein muss. Eine Berechnung des Druckverlustes (Kapitel 5.4) ermöglicht eine Abschätzung der theoretischen Aufteilung, welche mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt (Abbildung 3-8a). Durch den Einbau eines Nadelventils an der Stahlkapillare kann der Druckverlust angepasst werden, um eine nahezu reine Abtrennung der wässrigen Phase zu erreichen (Abbildung 3-8b).

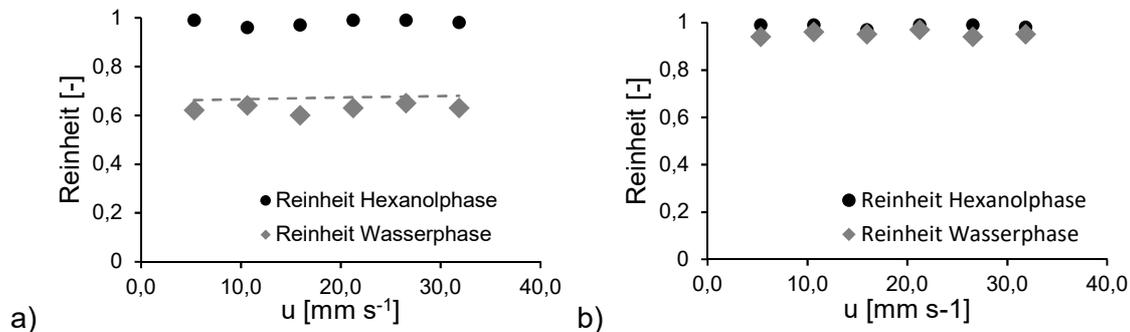


Abbildung 3-8: Reinheiten der flüssigen Phasen a) ohne Nadelventil und b) mit Nadelventil. Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische, aus dem Druckverlust berechnete, Reinheit der Wasserphase.

Beide oben untersuchten Trennmethode erlauben, wegen der großen Dimensionen, auch eine Anwendung bei partikelbeladenen Strömungen. Eine Phasentrennung durch Koaleszenzplatten, Membranen und Porenkämme ist theoretisch ebenfalls denkbar, aufgrund der kleinen Dimensionen sind diese Methoden allerdings normalerweise nicht für Suspensionen geeignet und wurden nicht näher betrachtet. Anzumerken ist jedoch, dass Castell et al. einen Porenkamm zur Abtrennung einer Suspension genutzt haben [149], diese Trenntechniken also in Einzelfällen auch für Suspensionen nutzbar sind, abhängig von den Eigenschaften der Partikel.

Es konnte gezeigt werden, dass die existierenden Trenntechniken für Kapillarströmungen die Trennung einer dreiphasigen Strömung erlauben und je nach Anforderung die Abtrennung einer Flüssig- oder Gasphase im ersten Schritt möglich ist. Die Abtrennung einer reinen Phase erfordert dabei in den durchgeführten Versuchen den Einsatz eines Nadelventils zur aktiven Steuerung des Volumenstroms in einem Ausgang. Die Trennung in zwei zweiphasige Strömungen ist ebenfalls möglich, wobei eine Phase zwischen beiden Strömungen aufgeteilt wird. Diese Trennung ist aufgrund des flexiblen Anteils der aufgeteilten Phase in beiden Auslässen weniger anfällig für Störungen durch schwankende Volumenströme und erfordert keine zusätzliche Kontrolle der austretenden Volumenströme.

3.4. Kontaktordesign

Die Erzeugung der dreiphasigen Pfropfenströmung findet in einem Kontaktor statt, welcher somit von zentraler Bedeutung für die Struktur der Strömung ist. Die Performance der Extraktion oder der Reaktion ist maßgeblich von der erzeugten Strömung abhängig.

3.4.1. Doppel-T- und Kreuzkontaktor

Zur Erzeugung von dreiphasigen Strömungen werden in der Literatur Doppel-T- und Kreuzkontaktoren genutzt, wobei bisher meist rechteckige Kanäle zum Einsatz kamen, welche einen hydraulischen Durchmesser von unter 1 mm besaßen [33, 35, 37, 38, 41]. Die Verwendung von 1mm ID FEP-Kapillaren erweitert somit den Durchmesser gegenüber der Literatur. Beide Kontaktortypen wurden aus PMMA gefertigt, wobei alle Seitenkanäle rechtwinklig zum Hauptkanal angeordnet wurden (Abbildung 3-9).

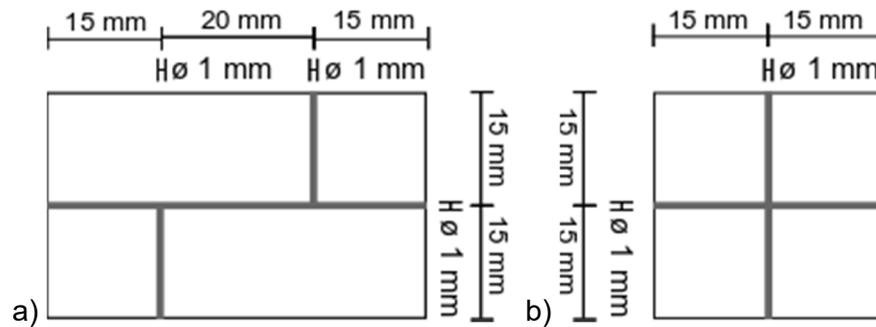


Abbildung 3-9: Schematische Darstellungen der verwendeten a) Doppel-T-Kontaktoren und b) Kreuzkontaktoren.

Die Volumenströme jeder Phase wurden von 0,25 bis 2,5 ml min⁻¹ variiert. Daraus ergeben sich Phasenanteile zwischen 0,047 und 0,83 sowie Strömungsgeschwindigkeiten in der Kapillare von 16 bis 160 mm s⁻¹. Die Präsentation der Ergebnisse wird, aus Gründen der Übersichtlichkeit, auf die Versuche mit identischen Volumenströmen beschränkt, die in diesem Abschnitt abgeleiteten Aussagen gelten jedoch für die gesamten Messergebnisse.

Der PDI der mit dem Doppel-T-Kontaktor erzeugten Strömung liegt im Mittel über alle Versuche bei 18 %, für Strömungen mit identischem Phasenverhältnis liegt der mittlere PDI aller Phasen bei 12,7 % (Abbildung 3-10a). Monodisperse Pfropfen mit einem PDI unter 5 % konnten in keinem Versuch erreicht werden. Die mit einem Kreuzkontaktoren erzeugten Pfropfenströmungen wiesen über alle Versuche einen PDI (siehe Gl. 2-41) von 38 % auf, auch für Strömungen mit identischem Phasenverhältnis liegt der mittlere PDI aller Phasen bei 30,1 % (Abbildung 3-10b). Für ähnliche Phasenanteile entstehen die in Abbildung 3-10 c und d beispielhaft gezeigten Strömungen, bei der beide dispersen Phasen direkt aufeinander folgen und ein im Weiteren als Doppelpfropfen bezeichnetes System bilden.

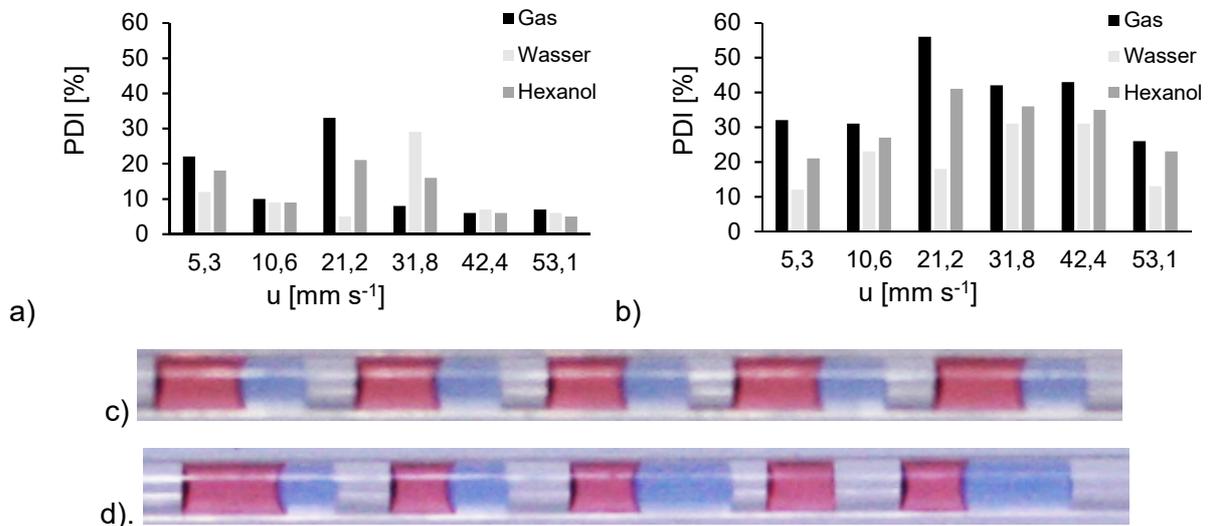


Abbildung 3-10: PDI für gleiche Phasenanteile im a) Doppel-T- und b) Kreuzkontaktoren, sowie Beispielbilder für die im c) Doppel-T- und d) Kreuzkontaktoren erzeugten Strömungen (Hexanol rot, Wasser blau und Gas weiß) in einer Kapillare mit 1 mm ID.

Die für den Doppel-T-Kontaktor und den Kreuzkontaktoren erzielten Ergebnisse zeigen zwar, dass die Erzeugung einer regelmäßigen GLL-Pfropfenströmung möglich ist, allerdings können keine monodispersen Pfropfenlängen erzeugt werden. Die in der Literatur für schmale rechteckige Kanäle erreichten Werte < 5 % konnten in keinem Kontaktoren erzielt werden. Um den Einfluss schwankender Pfropfenlängen auf eine Reaktion zu beurteilen, wurde das dreiphasige Pfropfensystem simuliert (Anhang J). Abbildung 3-11 zeigt den mittleren Umsatz und die mittlere Selektivität für eine kinetisch limitierte, heterogen katalysierte Folgereaktion (A → B → C) in Abhängigkeit vom PDI. Die Pfropfenlängen werden als normalverteilt um den jeweiligen Mittelwert angesehen. Der gezeigte Umsatz X und die Selektivität S werden als gewichtete Mittelung aus der Verteilung bestimmt.

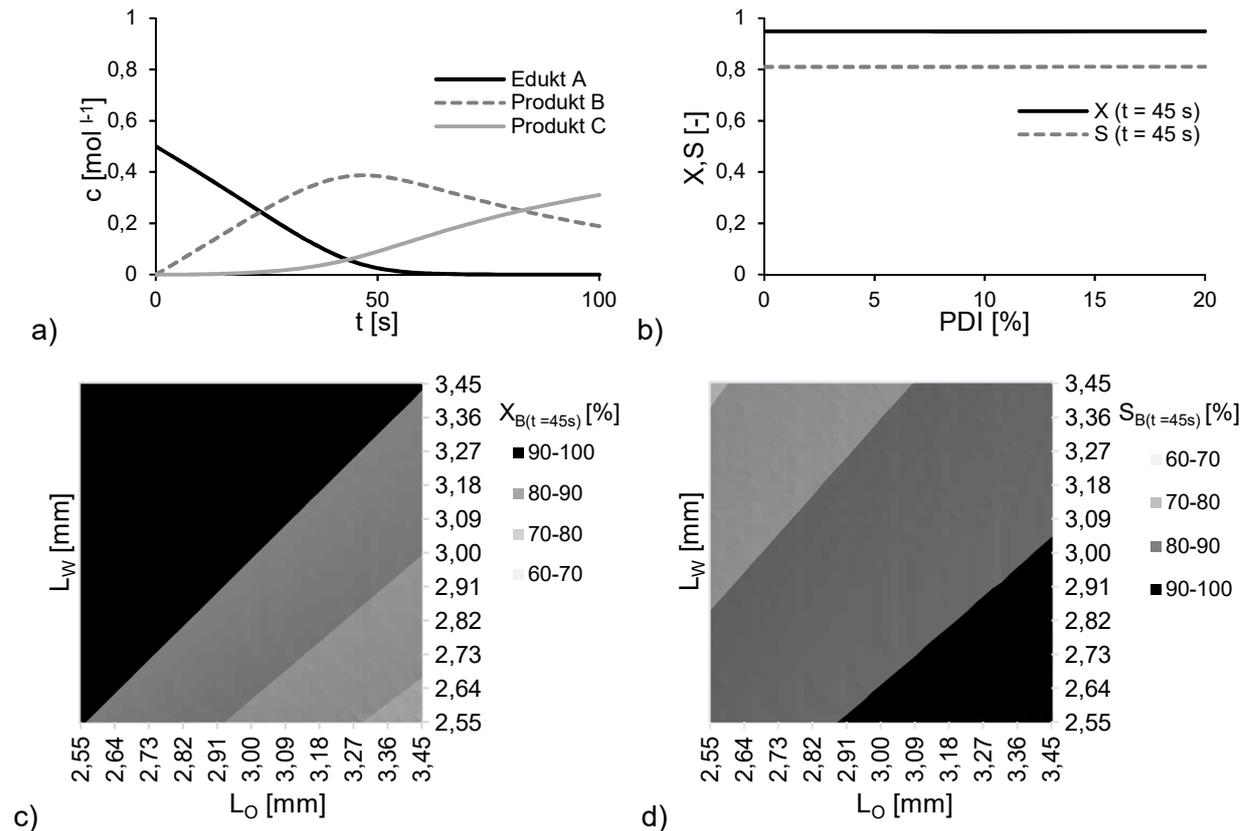


Abbildung 3-11: a) berechneter Konzentrationsverlauf der Beispielreaktion im Batchreaktor, b) mittlerer Umsatz und mittlere Selektivität im Kapillarreaktor bei steigendem PDI, c) Schwankungen des Umsatzes und d) der Selektivität in einer Wiederholungseinheit in Abhängigkeit von den Volumina der einzelnen Phasen.

Ein signifikanter, negativer Einfluss schwankender Pfropfenlängen auf die mittlere Selektivität und Ausbeute ist nicht erkennbar. Eine Verbesserung der Reaktorperformance über eine Änderung des PDI ist in diesem Fall nicht möglich. Abbildung 3-11c und d zeigen jedoch, dass die Selektivität und der Umsatz in einzelnen Wiederholungseinheiten erheblichen Schwankungen unterliegen. Aufgrund der Schwankungen von Umsatz und Selektivitäten in den einzelnen Pfropfen können die mittleren Größen nur über den zeitlichen Mittelwert bestimmt werden, was eine Regelung des Reaktors anhand dieser Größen erschwert. Eine Nutzung in der Flow Chemistry zum Screening verschiedener Reaktionen in einzelnen Wiederholungseinheiten ist wegen der Schwankungen nicht möglich. Es konnte gezeigt werden, dass Reaktionen mit vernachlässigbarem Stofftransport und durch die Katalysatormenge limitierter Reaktionsgeschwindigkeit der PDI keinen signifikanten Einfluss auf den mittleren Umsatz und die mittlere Selektivität einer in einem Kapillarreaktor durchgeführten Reaktion hat. Es kann daraus allerdings keine allgemeine Unabhängigkeit von mittlerer Selektivität, mittlerem Umsatz und PDI hergeleitet werden. Unabhängig vom Einfluss auf die mittlere Reaktorperformance hat der steigende PDI einen negativen Einfluss auf die Regelung des Reaktors. Eine Senkung des PDI ist deshalb, unabhängig vom Einfluss auf Umsatz und Selektivität, wünschenswert. Eine Verbesserung der Pfropfenerzeugung durch ein neues Kontaktorkonzept erscheint somit trotzdem sinnvoll.

Keines der existierenden dreiphasigen Kontaktorkonzepte erlaubt eine vom Volumenstrom unabhängige Anpassung der Pfropfenlänge, welche die Flexibilität des Kapillarreaktors erhöhen würde. Diese, von anderen Parametern unabhängige, Anpassung der Pfropfenlänge würde eine Anpassung der spezifischen Oberfläche der Phasen im Reaktor erlauben. Durch diese Anpassungsmöglichkeit kann der Stofftransport an die individuellen Anforderungen, unterschiedlicher Reaktionen angepasst werden und die Flexibilität des Kapillarreaktors erhöht werden. Der Stofftransportkoeffizient ist durch die chemischen Komponenten und die, über die nötige mittlere Verweilzeit festgelegte, mittlere Strömungsgeschwindigkeit gegeben und kann somit nicht variiert werden. Ein neu entwickelter Kontaktorkonzept zur Erzeugung dreiphasiger Strömungen sollte deshalb eine Anpassung der Pfropfenlänge ermöglichen.

3.4.2. Doppelt koaxialer Kontaktor

Eine Alternative zu T-Kontaktoren, für die Erzeugung zweiphasiger Strömungen, sind koaxiale Kontaktoren (Abbildung 3-12), welche dank einer variablen Geometrie die unabhängige Anpassung der Pfropfenlänge in zweiphasigen Strömungen ermöglichen. Eine Anwendung von koaxialen Kontaktoren zur Erzeugung dreiphasiger Strömungen wurde bisher nicht beschrieben und soll deshalb in dieser Arbeit erfolgen. Dabei soll der Betriebsbereich bestimmt werden in dem eine regelmäßige Pfropfenströmung erzeugt werden kann. Zudem soll der PDI dieser Strömung ermittelt werden und überprüft werden, ob auch in einer dreiphasigen Strömung eine Variation der Pfropfenlänge möglich ist.

Der koaxiale Kontaktor besteht aus einem konischen Bereich, mit der Höhe h_{Konus} , einem Durchmesser d_{Konus} und einer sich in diesem Bereich befindlichen Nadel. Die kontinuierliche Phase wird in den konischen Bereich geleitet, während die disperse Phase durch die axial verschiebbare Nadel, mit dem Abstand Δx zur Kapillare, geleitet wird. Scherkräfte oder Druckdifferenzen führen dabei zu einem regelmäßigen Abtrennen von Pfropfen von der Nadel. Eine Variation des Nadelabstands erlaubt die Variation der Pfropfenlänge.

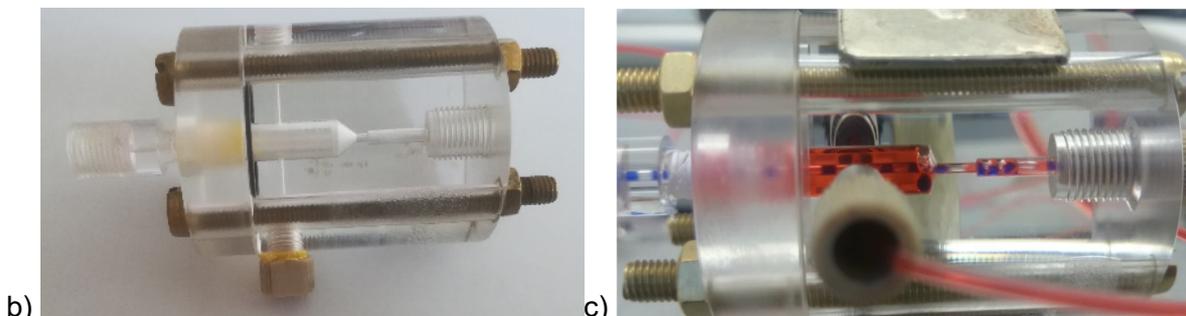
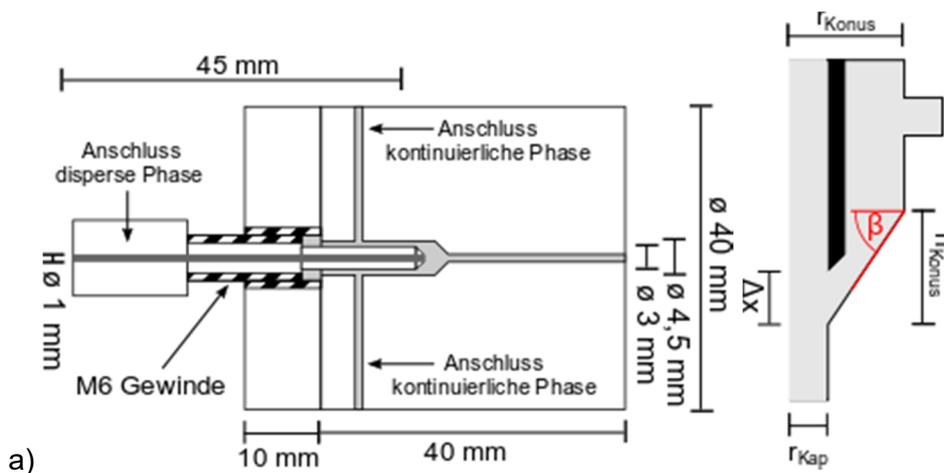


Abbildung 3-12: a) Schematischer Aufbau und b) Bild des verwendeten koaxialen Kontaktors. c) Ansammlung disperser Phasen im Konus des koaxialen Kontaktors mit kleinem Konuswinkel. In Abbildung a) wird links der gesamte Kontaktor und rechts ein um 90° gedrehter Ausschnitt gezeigt. Der Ausschnitt zeigt die Kontaktzone mit Nadelspitze und äußerem Konus. Der Durchmesser des äußeren Flüssigkeitsbereichs beträgt 4,5 mm, der der Kanäle beträgt 1 mm. Die Nadel hat einen Außendurchmesser von 3 mm und eine Gesamtlänge von 45 mm.

Eine Hintereinanderschaltung zweier koaxialer Kontaktoren erlaubt die Erzeugung einer dreiphasigen Strömung, welcher der mit einem Doppel-T-Kontaktor erzeugten Strömung ähnelt. Abweichend zum in der Literatur beschriebenen Doppel-T-Kontaktor werden im doppelten koaxialen Kontaktor zuerst die beiden dispersen Phasen in Kontakt gebracht und die kontinuierliche Phase im zweiten Kontaktor von außen hinzugefügt. Ein ähnliches Design wird für die Erzeugung von Doppelemulsionen genutzt, bei denen eine disperse Phase die andere umschießt. Für diese Arbeit wurden zwei unterschiedliche koaxiale Kontaktortypen, mit $r_{Konus} = 2,25$ mm und unterschiedlichen Konuswinkeln (31° und 60°) aus PMMA gefertigt und untersucht (Abbildung 3-12). Bei den ersten Versuchen zeigte sich, dass es im koaxialen

Kontaktor mit kleinem Konuswinkel zu einer Ansammlung von disperser Phase im Übergang zum Konusbereich kommt (Abbildung 3-12c). Dieser Effekt tritt bei ausreichend großem Konuswinkel nicht auf, weshalb für die weiteren Versuche nur der Kontaktor mit großem Konuswinkel betrachtet wird.

Parallel zu dieser Arbeit untersuchte Arsenjuk die Pfropfenbildung im koaxialen Kontaktor für zweiphasige Strömungen [198]. Arsenjuk konnte dabei zwei Ablösemechanismen im Kontaktor identifizieren. Bei geringen Geschwindigkeiten dominiert ein druckdifferenzgetriebener Mechanismus bei dem die, durch den wachsenden dispersen Pfropfen im konischen Bereich steigende, Druckdifferenz im Kontaktor die Grenzflächenspannung überwindet und der Pfropfen von der Nadel ablöst. Ab Überschreiten einer kritischen Geschwindigkeit kommt es zu einem scherkraftdominierten Ablösevorgang, bei dem sich der Pfropfen erst innerhalb der Kapillare ablöst. Im ersten Fall, kann eine Änderung des Nadelabstands die Pfropfenlänge beeinflussen, während der zweite Mechanismus von der Kontaktorgeometrie unabhängig ist. Die entstehende Pfropfenlänge kann in drei geschwindigkeitsabhängige Bereiche unterteilt werden. Bei niedrigen Geschwindigkeiten sinkt die Pfropfenlänge mit steigender Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase. Bei höheren Geschwindigkeiten erreicht die Pfropfenlänge ein Plateau und ist unabhängig von der Geschwindigkeit. Sobald die Geschwindigkeit den kritischen Wert zum scherkraftdominierten Ablösemechanismus überschreitet, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der PDI und einem ebenfalls sprunghaften Abfall der Pfropfenlänge, welche weiterhin unabhängig von der Geschwindigkeit ist. Auch der Einfluss der Konusform wurde von Arsenjuk betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass eine Vergrößerung des Konuswinkels β die kritische Geschwindigkeit erhöht, den PDI senkt und die maximal erzeugbare Pfropfenlänge reduziert. Ein enger Konus ist somit vorteilhaft für die Strömungserzeugung.

Für den druckdominierten Ablösemechanismus entwickelte Arsenjuk ein Modell zur Berechnung des Pfropfenvolumens, aus dem über eine gegebene Pfropfenform die Pfropfenlänge bestimmt werden kann (Gleichung 3-2 bis 3-7).

$$V_{Pf} = V_{Pf,1} + V_{Pf,2} \quad (3-2)$$

$$V_{Pf,2} = \dot{V}_{Disp} \tau_{Ein} \quad (3-3)$$

$$V_{Pf,1} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} d_{max} \right)^3 \quad (3-4)$$

$$d_{max} = 2 \frac{r_{MP} \tan \beta}{\frac{1}{\cos \beta} + 1} \quad (3-5)$$

$$r_{MP} = \frac{\Delta x r_{Konus}}{h_{Konus} + \frac{\Delta x r_{Kap}}{r_{MP} - r_{Kap}}} \quad (3-6)$$

$$\beta = \arctan \left(\frac{h_{Konus} + \frac{\Delta x}{\frac{2}{r_{Kap}} - 1}}{r_{Konus}} \right) \quad (3-7)$$

Die Einschnürzeit τ_{Ein} , muss simulativ oder experimentell bestimmt werden und beinhaltet die Einflüsse der Stoffeigenschaften und der Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase.

Um das Verhalten des doppelt koaxialen Kontaktors zu bestimmen, werden zunächst der Einfluss der Nadelabstände in beiden Kontaktoren, der Einfluss der Geschwindigkeit sowie der Einfluss der Phasenanteile betrachtet. Abbildung 3-13 zeigt die Ergebnisse für eine Variation des Nadelabstands im ersten bzw. zweiten Kontaktor. Bei der Variation des Nadelabstandes im ersten Kontaktor wurde der Abstand im zweiten Kontaktor so angepasst, dass die erzeugte zweiphasige Strömung nicht nachteilig beeinflusst wird. Die Variation des zweiten Nadelabstands erfolgt bei einem konstanten Nadelabstand von $\sim 0,75$ mm im ersten Kontaktor.

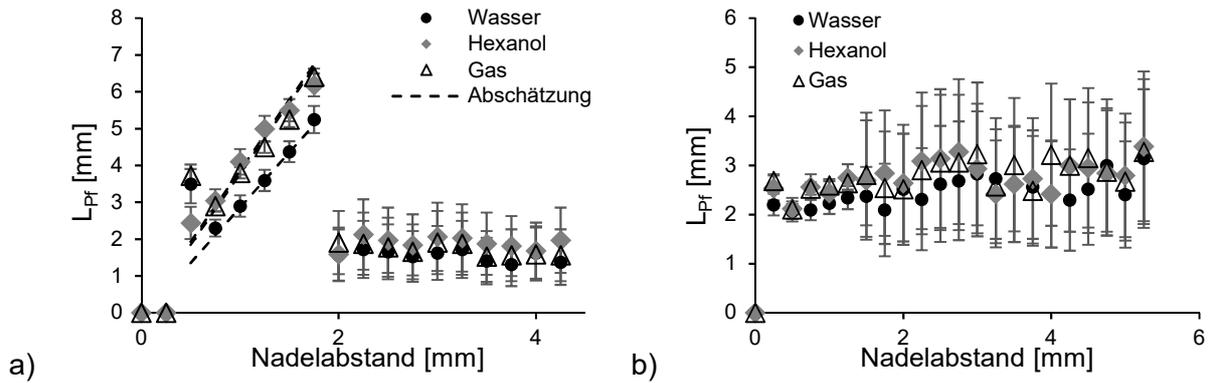


Abbildung 3-13: Pfropfenlängen bei Variation des Nadelabstands im a) ersten und b) zweiten Kontaktor für $0,9 \text{ ml min}^{-1}$ Gas, $0,7 \text{ ml min}^{-1}$ Wasser und $0,9 \text{ ml min}^{-1}$ Hexanol. In Abbildung a) sind die mit Gleichung 3-8 bis 3-10 abgeschätzten Pfropfenlängen dargestellt.

Abbildung 3-13a zeigt, dass es bis zu einem kritischen Nadelabstand ein linearer Zusammenhang zwischen dem Abstand der ersten Nadel und den Pfropfenlängen aller Phasen gibt. In jeder Wiederholungseinheit liegt dabei immer nur ein Segment jeder Phase vor. Aufgrund der festen Phasenanteile in einer Wiederholungseinheit führt eine Festlegung der dispersen Pfropfenlängen im ersten Kontaktor bereits zu einer Festlegung der Länge der dritten Phase. Ein zu großer Abstand führt zu einem Zerfall in eine Schichtenströmung, welche in der Kapillare wieder in eine Pfropfenströmung übergeht. Eine Variation des zweiten Nadelabstands zeigt keinen Einfluss auf die Pfropfenlängen. Eine Überschreitung des kritischen Abstands führt auch im zweiten Kontaktor zu einem Zerfall der Strömung im Konus. Die sich bildende stark fluktuierende Schichtenströmung bildet in der Kapillare wieder eine Pfropfenströmung aus, welche einen hohen PDI aufweist. Die Verwendung des gleichen Nadelabstands im zweiten und ersten Kontaktor vermied in allen Experimenten einen Zerfall im zweiten Kontaktor, solange im ersten kein Zerfall auftrat. Die Einstellung der Pfropfenlängen erfolgt nur durch den ersten Kontaktor, welcher über das Modell von Arsenjuk beschrieben werden kann. Der zweite Kontaktor muss nur variiert werden, um die Geometrien beider Kontaktoren aneinander anzugleichen. Solange es zu keiner Zerteilung der Pfropfen kommt kann der zweite Kontaktor auch durch ein T-Stück ersetzt werden.

Sowohl das Phasenverhältnis als auch der Volumenstrom können einen Einfluss auf die Länge der erzeugten Pfropfen haben, weshalb beide Einflussgrößen im Folgenden untersucht werden. In den Abbildungen 3-14 sind die Pfropfenlängen über den Volumenstrom der wässrigen Phase, welche die kontinuierliche Phase im ersten Kontaktor bildet, und über das Phasenverhältnis der Gas zur Wasserphase abgebildet.

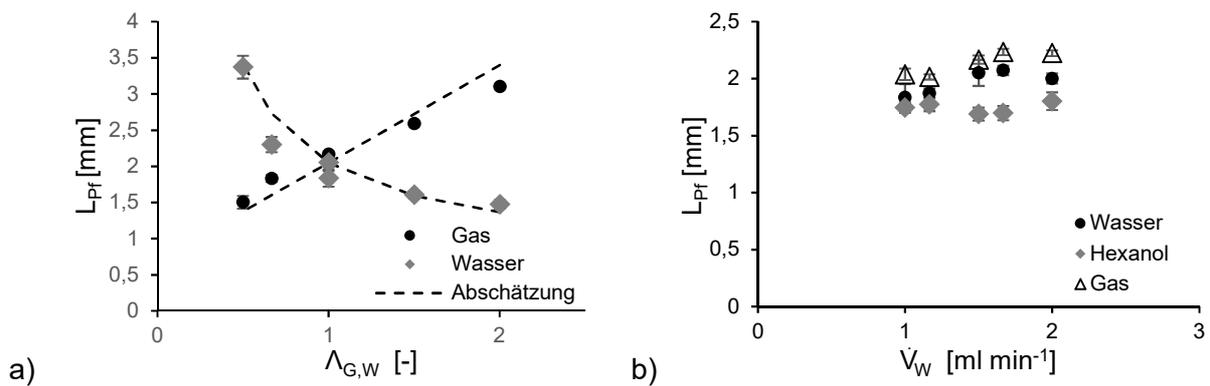


Abbildung 3-14: a) Pfropfenlängen bei variablem Gasphasenanteil und konstantem Gesamtvolumenstrom der dispersen Phasen von 3 ml min^{-1} . b) Pfropfenlängen aller Phasen bei konstantem Phasenverhältnissen und variablem Wasservolumenstrom. In Abbildung a) sind die mit Gleichung 3-8 bis 3-10 abgeschätzten Pfropfenlängen dargestellt.

Es ist klar erkennbar, dass die Pfropfenlängen, bei konstantem Phasenverhältnis, im untersuchten Bereich unabhängig vom Volumenstrom der Wasserphase sind. Der Volumenstrom der Wasserphase entspricht einem u_{avg} von 43 bis 85 mm s^{-1} in der Kapillare nach dem ersten Kontaktor, dies deckt sich mit den für einen ähnlichen Kontaktor von Arsenjuk gefundenen

Bereich von 50 – 110 mm s⁻¹ [198]. Eine Variation des Phasenverhältnisses führt zu einer Änderung der Pfropfenlängen, wobei sich für die disperse Gasphase ein annähernd linearer Anstieg ergibt, was im Einklang zu den experimentellen Ergebnissen von Arsenjuk steht, wonach τ_{Ein} proportional zu $1/V_{konti}$ ist [198]. Die anderen Pfropfenlängen ergeben sich, unter der Annahme halbkugelförmiger Kappen, aus dem Phasenanteilen und der Gaspfropfenlänge (Gleichung 3-8 und 3-9). Die Länge der Gasphase kann durch einen Fit der Parameter d_1 und d_2 auch direkt aus experimentellen Daten abgeleitet werden (Gleichung 3-10).

$$L_O = \frac{2}{3}r_{Kap} + \frac{\dot{V}_O}{\dot{V}_G + \dot{V}_W}(L_G + L_W) \tag{3-8}$$

$$L_W = \frac{L_G + \frac{2}{3}\left(1 - \frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_W}\right)}{\frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_W}} \tag{3-9}$$

$$L_G = d_1 + d_2 \Delta x \frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_W} \tag{3-10}$$

Insgesamt entspricht das Verhalten des doppelt coaxialen Kontaktors dem Verhalten eine einfachen coaxialen Kontaktors, wie er zur Erzeugung zweiphasiger Strömungen verwendet wird. Der erste Kontaktor, in dem die beiden dispersen Phasen in Kontakt gebracht werden, ist dabei maßgeblich für die Struktur der erzeugten Strömung.

Zur Bestimmung des Stabilitätsbereiches des doppelt coaxialen Kontaktors in dem eine regelmäßige Strömung erzeugt werden kann, wurden die Volumenströme aller Phasen, bei konstantem Nadelabstand $\Delta x = 1$ mm, zwischen 0,5 und 2,5 ml min⁻¹ variiert. Strömungen mit mehr einem Segment jeder Phase pro Wiederholungseinheit wurden dabei pauschal als nicht regelmäßig angesehen. Abbildung 3-15 zeigt die Ergebnisse der Experimente mit Hexanol und Silikonöl M20 als organische Phase, aufgetragen über das Gas-Organik- und Wasser-Organik-Verhältnis, während Abbildung 3-16 Beispiele für die generierten Pfropfenströmungen zeigt. Für Gas-Wasser-Phasenverhältnisse zwischen ca. 0,33 und 3 konnte in allen Versuchen eine regelmäßige Pfropfenströmung, mit nur einem Segment jeder Phase pro Wiederholungseinheit, erzeugt werden. Extremere Phasenverhältnisse führen zu einem Zerfall der Pfropfenströmung im zweiten Kontaktor oder Wiederholungseinheiten mit mehr Segmenten. Alle Versuche wiesen einen PDI > 5 % auf, auch mit einem doppelten coaxialen Kontaktor konnten somit keine monodispersen Pfropfen erzeugt werden.

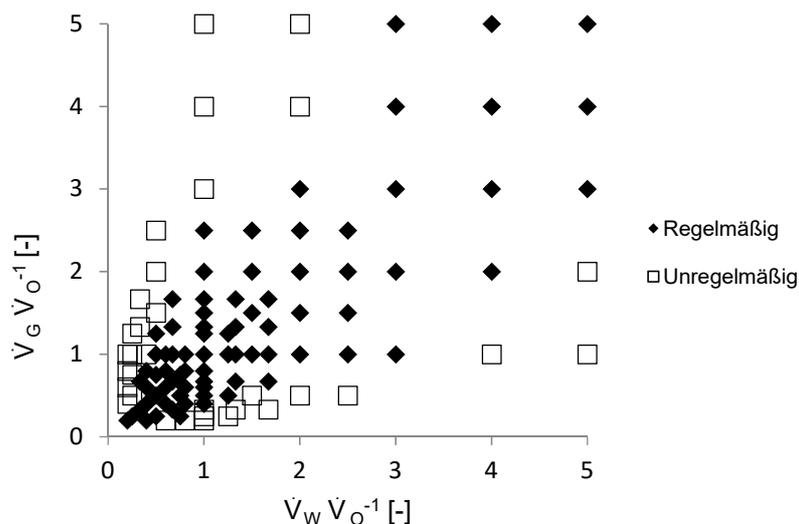


Abbildung 3-15: Regelmäßiger Strömungsbereich der dreiphasigen, in zwei hintereinander angeordneten coaxialen Kontaktoren erzeugten, Pfropfenströmung für verschiedene Wasser-Organik- und Gas-Organik-Verhältnisse und kontinuierlicher organischer Phase.

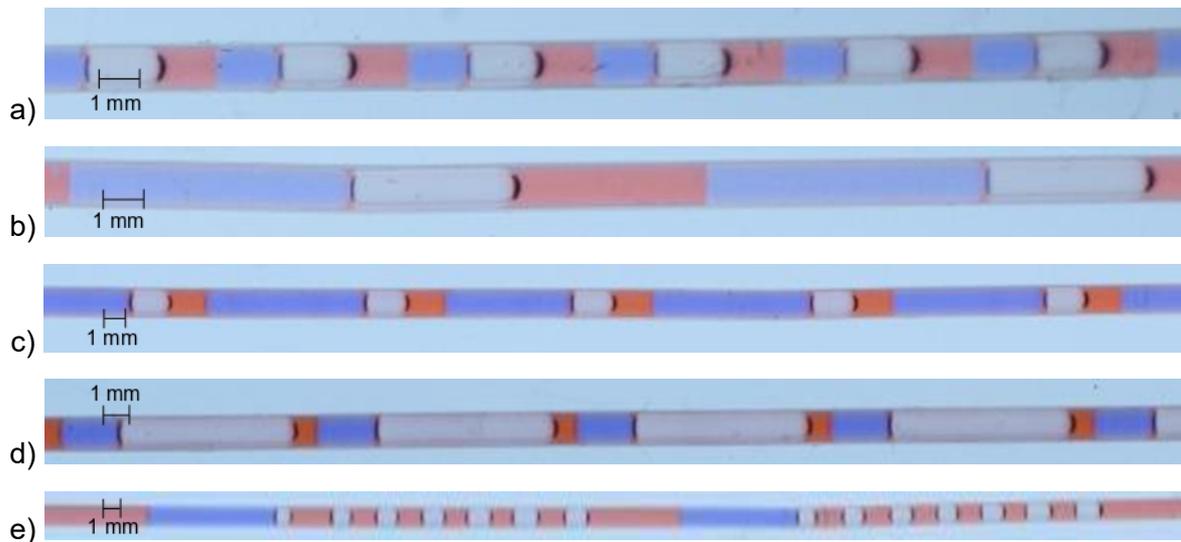


Abbildung 3-16: Beispiele für erzeugbare Strömungen in Kapillaren mit 1mm ID bei einem Gesamtvolumenstrom von 3 ml min⁻¹: a) Kurze Pflöpfen b) Lange Pflöpfen c) Hoher Wasseranteil d) Hoher Gasanteil e) Zerteilte Pflöpfenströmung.

Die Schwankungen der Pflöpfenlängen müssen ihren Ursprung, nach den bisherigen Erkenntnissen, in der Erzeugung der Zweiphasenströmung im ersten coaxialen Kontaktor haben, da der zweite Kontaktor keinen Einfluss auf die erzeugten Pflöpfenlängen hat. Die Ursache der Schwankungen kann somit im Gas- oder Wasservolumenstrom vermutet werden. Da der PDI der Gasphase, im Gegensatz zu dem der Wasserphase, in den durchgeführten Versuchen kaum Schwankungen unterlag, wird der Wasservolumenstrom genauer untersucht. Schwankung des Wasservolumenstroms von mehr als 5 % konnten durch eine Volumenstrommessung ausgeschlossen werden und eine nähere Betrachtung des Einflusses der Gas- und Wasserphase zeigt, dass der PDI der Wasserphase stark vom Gasvolumenstrom abhängt (Abbildung 3-17).

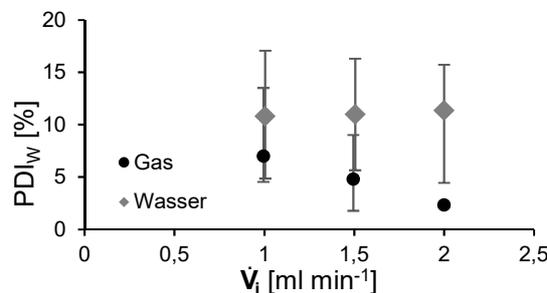


Abbildung 3-17: Einfluss des Gas- und Wasservolumenstromes auf den PDI der Wasserphase.

Aus den Beobachtungen kann geschlossen werden, dass der Gasvolumenstrom die Ursache für den hohen PDI ist. Ein schwankender Gasvolumenstrom führt, aufgrund der Großteils geometrisch festgelegten Gaspflöpfengröße, zu unterschiedlich langen Zeiten bis zum nächsten Pflöpfenabriss, was wiederum zu Schwankungen in der Wasserpflöpfenlänge führt. Die Gaspflöpfengröße bleibt dabei nahezu konstant. Es wird vermutet, dass der interne Regelkreis des MFC die Schwankungen im Gasvolumenstrom verursacht. Die Schwankungen von Druck und Volumenstrom durch die Pflöpfenbildung wirken sich möglicherweise ebenfalls negativ auf die Stabilität der Regelung des MFC aus.

Zur Erzeugung eines konstanten Gasmassenstroms wurde der MFC durch eine eigens konstruierte Wasserelektrolysezelle ersetzt und die in Abbildung 3-15 gezeigten Experimente wiederholt (Abbildung 3-18).

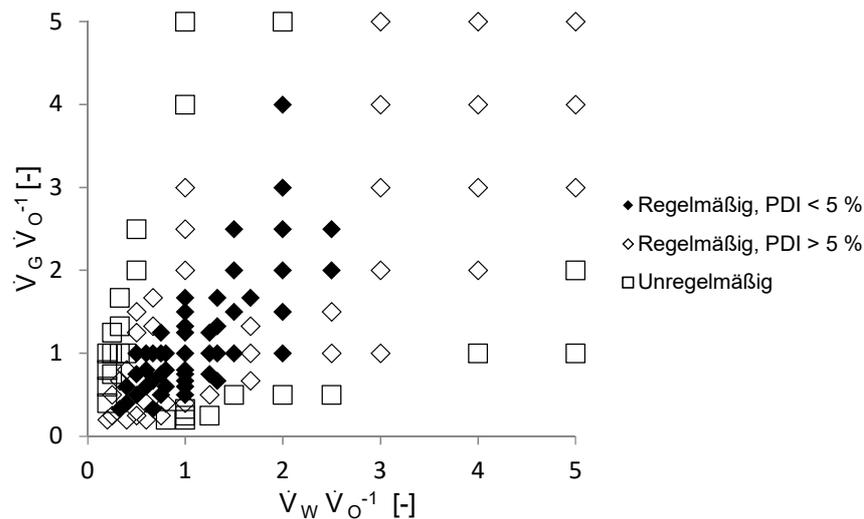


Abbildung 3-18: Regelmäßiger Strömungsbereich der dreiphasigen, in zwei hintereinander angeordneten koaxialen Kontaktoren erzeugten, Pfropfenströmung mit einem PDI < 5 % für verschiedene Wasser-Organik- und Gas-Organik-Verhältnisse, mit einer Elektrolysezelle als Gasquelle und kontinuierlicher organischer Phase.

Für Gas-Wasser-Phasenverhältnisse von ca. 0,5 bis 2 konnte mit der Elektrolysezelle eine regelmäßige, monodisperse Pfropfenströmung mit einem PDI < 5 % erzielt werden, bei der jede Phase nur ein Segment pro Wiederholungseinheit aufweist. Die Vermutung, dass Schwankungen im Gasvolumenstrom ursächlich für den hohen PDI bei Verwendung eines MFC sind, wird dadurch bekräftigt. Der Bereich in dem eine regelmäßige Pfropfenströmung erzeugt werden kann ist gegenüber den Versuchen mit einem MFC nahezu unverändert.

Eine genauere Betrachtung der Pfropfenströmungen mit extremen Gas-Wasser-Phasenverhältnissen zeigt, dass die ausgebildeten Strömungen ebenfalls regelmäßig sind, solange der Nadelabstand des zweiten Kontaktors klein genug ist, um einen Zerfall in eine Parallelströmung zu unterbinden. Es kommt dabei zur Bildung von mehreren Segmenten einer Phase pro Wiederholungseinheit (Abbildung 3-16e). Die zerteilte disperse Phase weist dabei eine gleichbleibende Anzahl an Segmenten mit nahezu konstanter Länge auf. Es kommt nur beim vorderen der beiden Phasen zu einer Zerteilung des Pfropfens, für die hintere Phase kann, unabhängig von der Länge, nur ein Pfropfen in der Kapillare beobachtet werden. Abhängig vom gewählten Stoffsystem kann es sich bei der zerteilten Phase um Gas oder Wasser handeln. Dieser Effekt kann, unter einem Vorgriff auf die Ergebnisse in Abschnitt 5.3 über die Geschwindigkeiten der Pfropfen erklärt werden. Bei der hinteren Phase handelt es sich um die Phase mit der höheren Pfropfengeschwindigkeit. Durch den kleinen Nadelabstand kommt es im zweiten Kontaktor bei Pfropfen, deren Volumen größer ist als das maximal mögliche Pfropfenvolumen nach dem Modell von Arsenjuk, zu einer Zerteilung in mehrere Pfropfen mit dem durch den Nadelabstand gegebenen Volumen und einem letzten Pfropfen mit dem restlichen Volumen der Phase. Dies ist auch in Abbildung 3-16 e erkennbar. Die schnellere disperse Phase schließt unmittelbar hinter dem Kontaktor zur langsameren dispersen Phase auf und koalesziert wieder zu einem langen Pfropfen, dieser Effekt kann in manchen Fällen im Kontaktor beobachtet werden. Da die langsamere Phase ihre Pfropfengeschwindigkeit näherungsweise beibehält, unabhängig davon ob sich ein Pfropfen der schnelleren dispersen Phase hinter ihr befindet, kommt es zu keiner Koaleszenz der schnelleren Phase. Somit kann, obwohl die Zerteilung für beide disperse Phasen auftreten kann, diese nur für die langsamere Phase in der Kapillare beobachtet werden.

In Abbildung 3-19 ist die Pfropfenlängenverteilung einer Pfropfenströmung dargestellt, welche jeweils ein Segment jeder Phase pro Wiederholungseinheit aufweist. Die Pfropfenlänge kann mit guter Näherung als normalverteilt um ihren Mittelwert angesehen werden. Die in Anhang J getroffene Annahme einer symmetrischen Zufallsverteilung um die mittlere Pfropfenlänge kann für den doppelten koaxialen Kontaktor experimentell verifiziert werden.

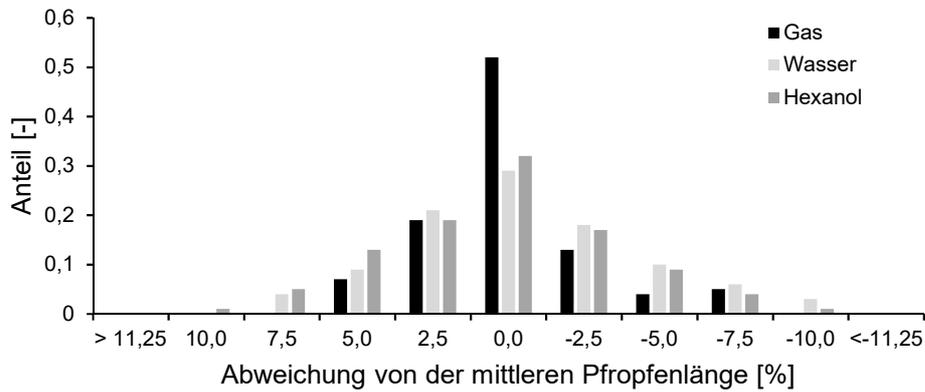


Abbildung 3-19: Pfropfenlängenverteilung einer Strömung mit gleichen Phasenanteilen und einem Gesamtvolumenstrom von 1,5 ml min⁻¹ und einer Elektrolysezelle als Gasquelle.

Für die Nutzung des koaxialen Kontaktors in der heterogenen Suspensionskatalyse stellt eine mögliche Partikelsedimentation im Kontaktor ein kritisches Problem dar. Im doppelt koaxialen Kontaktor werden beide flüssigen Phasen über den äußeren Ringspalt zugeführt, weshalb eine mögliche Sedimentation in der Nadel nicht betrachtet werden muss. Zur Abschätzung der Partikelsedimentation im koaxialen Kontaktor muss zum einen die Sedimentation im Ringspalt, vom Einlass der äußeren Phase bis zum Beginn des Konus, zum anderen die Sedimentation im Konus selbst betrachtet werden. Die Sinkgeschwindigkeit runder Partikel kann dafür, im laminaren Fall mit $Re_p < 0,5$, über die Stokes-Gleichung berechnet werden (Gleichung 3-11).

$$u_{Sink} = \frac{1}{9} \frac{x_p^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\eta_f} \tag{3-11}$$

Für den Ringspalt kann die Distanz, die die Partikel absinken, während sie durch den Ringspalt strömen, mit der Spaltweite verglichen werden, um abzuschätzen ob es zur einer signifikanten Partikelsedimentation kommen kann. Für den Konusbereich erlaubt ein Vergleich von mittlerer, vertikaler Strömungsgeschwindigkeit und Sinkgeschwindigkeit am Beginn des Konus ebenfalls eine Abschätzung der Sedimentation. In Abbildung 3-20 sind beispielhaft die Ergebnisse für beide Abschätzungen mit Al₂O₃-Partikeln in Wasser im Konus mit 60° Konuswinkel gezeigt. Für geringe Partikeldurchmesser zeigt sich, dass die Sinkgeschwindigkeit keinen relevanten Einfluss besitzt. Für größere Partikel, von 10 µm Durchmesser, kann bei niedrigen Geschwindigkeiten eine Sedimentation nicht mehr vollständig ausgeschlossen werden. Dies zeigt, wie auch die Erkenntnisse zur Sedimentation, Suspensionsstabilität und nutzbaren Katalysatoroberfläche, dass in der suspendierten Pfropfenströmung möglichst kleine Partikel vorteilhaft sind.

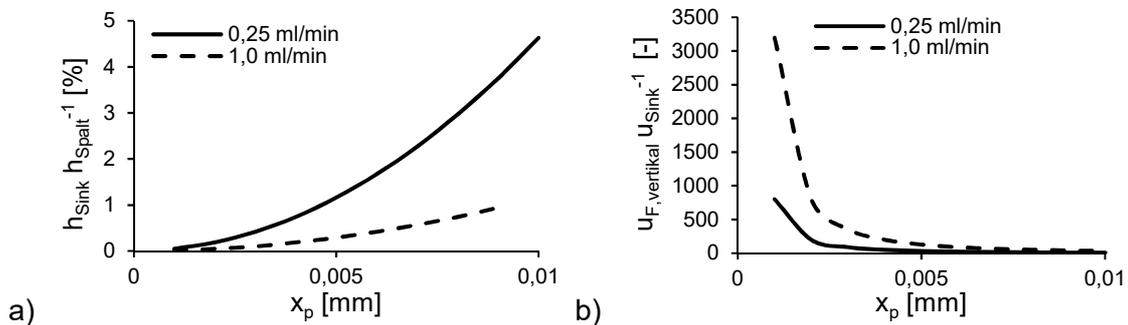


Abbildung 3-20: Anteil der Sinkstrecke an der Spaltbreite (a) und den Verhältnis von Sinkgeschwindigkeit zur mittleren, vertikalen Strömungsgeschwindigkeit am Anfang des Konus (b) für Al₂O₃-Partikel in Wasser bei unterschiedlichen Volumenströmen.

3.4.3. Phaseninversion und Partikeloberflächenmodifikation

In den bisherigen Versuchen wurde immer die organische Phase als kontinuierliche Phase betrachtet und die Phase in der Partikel suspendiert sind nicht festgelegt. Durch die richtige Wahl oder Modifikation der Benetzungseigenschaften des Kapillarmaterials und der Partikeloberfläche

sollte es möglich sein die kontinuierliche Phase und die Position der Partikel an die Anforderungen der Reaktion anzupassen.

Durch Modifikation der Partikeloberfläche können die Partikel wahlweise in der wässrigen oder organischen Phase sowie als grenzflächenaktive Partikel vorliegen. Einige, bereits in LL-Pfropfenströmungen realisierte, Methoden zur Modifikation gängiger Katalysatorträger sind im Anhang C zusammengefasst. Die für LL-Pfropfenströmungen beschriebenen Modifikationen sind, da kein Einfluss der Gasphase zu erwarten ist, auch für GLL-Pfropfenströmungen möglich und werden deshalb in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Eine Änderung der Oberflächeneigenschaften des Wandmaterials konnte in LL-Pfropfenströmungen bereits erfolgreich für eine Phaseninversion, also einen Wechsel der kontinuierlichen Phase, realisiert werden [8]. Da ein Einfluss der Gasphase auf die, bei geänderter kontinuierlicher Phase, entstehende Strömung nicht ausgeschlossen werden kann, wird dies experimentell untersucht. Das hydrophile Wandmaterial muss, damit eine Beobachtung der Strömung möglich ist, eine ausreichende Transparenz besitzen. Für die Experimente werden Kapillaren aus Borosilikatglas und hydrophil beschichtetem PMMA verwendet (Anhang B). Die, aus einem in der Literatur für Polycarbonat beschriebenen Verfahren modifizierte, hydrophile Beschichtung von PMMA ermöglicht es auch die konstruierten coaxialen Kontaktoren zu verwenden und den bisherigen Aufbau exakt zu duplizieren. Hexanol und Stickstoff werden dabei im ersten Kontaktor zusammengeführt und Wasser im zweiten, hydrophil beschichteten Kontaktor hinzugegeben. Die erzeugte dreiphasige Strömung ist in Abbildung 3-21 gezeigt. Neben der dargestellten Strömung bilden sich auch instabile Doppel-emulsionen, bei welchen der Gaspfropfen den organischen Pfropfen in Strömungsrichtung durchläuft, und komplett instabile Strömungen. Die kontinuierliche Wasserphase zeigt, dass die Kapillare ausreichend hydrophil ist und die entstehende Strömung nicht durch unzureichenden Benetzungseigenschaften entsteht.

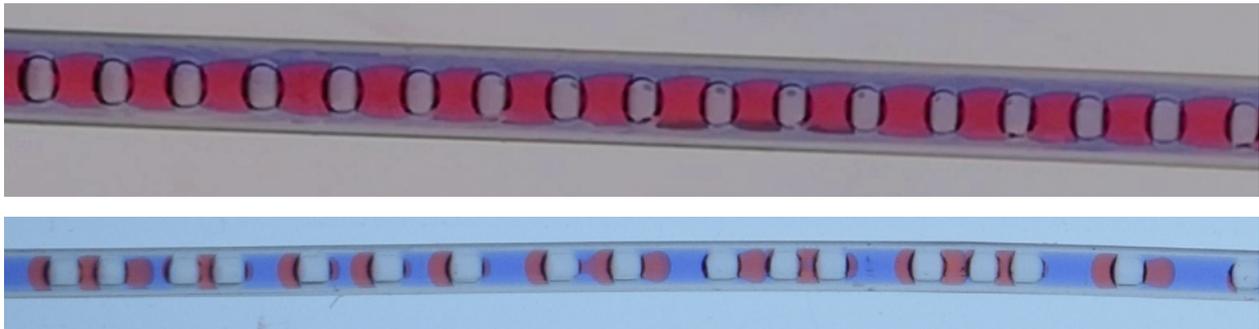


Abbildung 3-21: Beispiele für die entstehenden Strömungen mit Wasser als kontinuierlicher und Hexanol als flüssiger, disperser Phase in einer hydrophil beschichteten PMMA-Kapillare mit 1 mm ID.

Da die Erzeugung einer stabilen LL-Pfropfenströmung mit dem hydrophilen, coaxialen Kontaktor möglich ist, muss die Ursache für die instabile dreiphasige Strömung die Gasphase sein. Nach dem ersten Kontaktor kann eine stabile Gas-Hexanol-Pfropfenströmung beobachtet werden, was die Ursache für die instabile Strömung auf den zweiten Kontaktor beschränkt. Die Ausbildung der instabilen Strömung im zweiten Kontaktor kann durch eine Betrachtung der Grenzflächenspannungen erklärt werden. Die Grenzflächenspannung von Hexanol zu Luft ist mit $0,025 \text{ N m}^{-1}$ deutlich geringer als die von Wasser zu Luft mit $0,072 \text{ N m}^{-1}$, weshalb die Gasphase bestrebt ist in der organischen Phase zu verbleiben. Das Verhältnis der Grenzflächenspannungen ist somit ein zusätzliches Stabilitätskriterium für dreiphasige Pfropfenströmungen (Gleichung 3-12).

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma_{G,L1}}{\gamma_{G,L2}} \quad (3-12)$$

Die Grenzflächenspannung $\gamma_{G,L1}$ bezeichnet in dieser Gleichung die Grenzflächenspannung der im ersten coaxialen Kontaktor zugegebenen Phase. Ein Wert von $\Gamma_1 > 1$ weist auf die Bildung einer stabilen Pfropfenströmung hin, während ein Wert kleiner eins zu einer instabilen Strömung, der beobachteten Ring-Pfropfenströmung oder zur Bildung einer stabilen Doppel-emulsion führt, wie sie von Yue et al. in rechteckigen Kanälen mit Kantenlängen unter einem Millimeter

beobachtet wurde [41]. Das Kriterium wurde mit den in Tabelle 3-4 aufgelisteten organischen Stoffen überprüft. In allen Fällen konnte keine stabile Strömung mit einer kontinuierlichen Wasserphase erzeugt werden. Bei einer kontinuierlichen organischen Phase konnte eine stabile Pfropfenströmung beobachtet werden, was der mit dem Kriterium vorausgesagten Strömung entspricht.

Tabelle 3-4: Resultierende Strömungsform für verschiedene organische Phasen bei kontinuierlicher organischer Phase.

Flüssige Phasen	Γ_1 [-]
Toluol Wasser	2,6
Butanol Wasser	2,9
Hexanol Wasser	2,8
Silikonöl Wasser	3,4
Decan Wasser	3,9

Durch Änderung der Benetzungseigenschaften kann auch in einer GLL-Strömung die kontinuierliche Phase frei gewählt werden, dies hat aber Einfluss auf die sich ausbildende Strömungsform. Eine Änderung der kontinuierlichen Phase ohne Änderung der Strömungsform ist somit im Gegensatz zur LL-Strömung nicht möglich.

3.5. Zusammenfassung

Zur Bereitstellung der Suspension wurde die bereits existierende Suspensionsvorlage optimiert und die Stabilität der erzeugten Suspension nachgewiesen. Das Suspensionshandling wurde noch einmal näher betrachtet und die Grundlagen für einen geschlossenen Suspensionskreislauf in einer kontinuierlich betriebenen Anlage geschaffen. Bei der Phasentrennung wurden, unter der Berücksichtigung suspendierter Partikel in einer flüssigen Phase, Konzepte zur schnellen Abtrennung der Gasphase oder der Trennung der beiden flüssigen Phasen realisiert. Die Trennung der flüssigen Phasen war im genutzten Testsystem nur unter Verwendung einer Druckregelung möglich.

Zur Erzeugung der dreiphasigen Pfropfenströmung wurde, basierend auf einem parallel zu dieser Arbeit am Lehrstuhl CVT untersuchten Zweiphasenkontaktorsystem, ein neues Kontaktorsystem für dreiphasige Strömungen entwickelt. Dieses System erlaubt die Erzeugung regelmäßiger dreiphasiger Pfropfenströmungen mit im Vergleich zu anderen untersuchten Kontaktoren niedrigem PDI und einer von den anderen Strömungsparametern unabhängig einstellbaren Pfropfenlänge. Dadurch kann der Stoffstrom zwischen den Phasen, dank der anpassbaren Pfropfenoberfläche, an die Anforderungen des Reaktionssystems angepasst werden. Durch eine Modifikation des Kapillarmaterials wurde die Möglichkeit überprüft, ob die kontinuierliche Phase frei wählbar ist. Es zeigte sich, dass durch eine Änderung der kontinuierlichen Phase auch eine Änderung der Strömungsform eintritt.

4. Elektrolyse zur Gaserzeugung

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel gezeigt, bietet die Wasserelektrolyse eine Möglichkeit Mikroreaktoren mit einem konstanten Gasstrom zu versorgen. Dadurch können Schwingungen im System vermieden werden, welche durch äußere Einflüsse und den Regelkreis eines MFC erzeugt werden. Ausgehend von diesen positiven Ergebnissen soll in diesem Kapitel genauer betrachtet werden, welche Vor- und Nachteile die Elektrolyse gegenüber anderen Gasquellen in der Mikroverfahrenstechnik besitzt.

Generelle Vorteile der Elektrolyse sind der bereits gezeigte konstante Massenstrom, die direkte Regelung über den Stromfluss sowie der geringe apparative Aufwand, welcher neben der Zelle nur noch eine geregelte Stromquelle umfassen muss. Für die Anwendung in der Mikroverfahrenstechnik ist allerdings nachteilig, dass entweder das entstehende Gasgemisch, Wasserstoff und Sauerstoff im Falle der in dieser Arbeit betrachteten Wasserelektrolyse, genutzt werden muss oder ein zweiter Gasauslass benötigt wird. Da viele Reaktionen eine reine Wasserstoffphase benötigen und manche Katalysatoren durch Sauerstoff deaktiviert werden, ist eine Verwendung des Gasgemisches nicht immer möglich. Der zweite Gasauslass stellt allerdings ein strömungstechnisches Problem dar, da vermieden werden muss, dass ein Teil des Volumenstroms des Reaktors über diesen zweiten Auslass ausgetragen wird. Eine Angleichung des Drucks im Gasauslass an den Druck im Kapillarreaktor kann, ohne externe Regelung, durch einen Differenzdruckregler erfolgen. Herkömmliche Differenzdruckregler weisen allerdings eine minimale Druckdifferenz um 50 mbar auf [199], was für die Anwendung im Kapillarreaktor zu groß ist, da der Druck in den Gaszuleitungen im Bereich weniger mbar liegt (Abschnitt 5.4). Die verbleibende Druckdifferenz muss durch den Aufbau der Zelle kompensiert werden, weshalb die Halbzellen hydraulisch voneinander getrennt werden müssen. Polymermembranen bieten eine einfache und leicht skalierbare Möglichkeit dies zu erreichen.

In dieser Arbeit wurde die Druckstabilität für zwei kommerziell verfügbare Elektrolytmembranen getestet und in Bezug auf die Verwendbarkeit in der Mikroverfahrenstechnik bewertet. Es wurden die Kationentauschermembran Nafion N115 (Dupont) und die Anionentauschermembran Zirfon Perl (Agfa) auf ihre hydraulische Stabilität hin untersucht. Ein jeweils 78 cm² großes Stück beider Membranen wurde mit einer 0,1 und 0,2 m Wassersäule, entsprechend einem Druck von 0,01 und 0,02 bar, beaufschlagt und die durchtretende Wassermenge bestimmt. Im Falle der Zirfon Perl Membran ergab sich eine unzureichende hydraulische Stabilität, während bei der Nafion Membran ein durchtretender Wasserstrom > 1,0 ml h⁻¹ bei beiden Differenzdrücken festgestellt werden konnte. Duan et al. haben ebenfalls den Wasservolumenstrom durch Nafion N115 Membranen untersucht und bestimmten den mit der Temperatur ansteigenden Volumenstrom zu 0,07 µl min⁻¹ cm⁻² bei 40° und 0,2 bar Druckdifferenz [200]. Unter der Annahme von industriell üblichen Stromdichten von 1 – 2,5 A cm⁻² in Membranelektrolyseuren [178] und der konservativen Annahme eines hohen Drucks von 100 bar, wie er in der heterogenen Katalyse möglich ist, können 0,075 – 0,188 ml min⁻¹ cm⁻² Wasserstoff erzeugt werden. Für den maximalen, in dieser Arbeit verwendeten, Gasvolumenstrom von 2,5 ml min⁻¹ sind somit Membranflächen von 13 – 33 cm² nötig, bei 1 bar ergeben sich daraus Flächen von weniger als 0,5 cm². Der Volumenstrom durch die Membran liegt selbst bei großen Membranflächen von 100 cm² und 0,2 bar Differenzdruck unter 1 % des minimalen, in dieser Arbeit betrachteten, Gesamtvolumenstroms von 0,75 ml min⁻¹ und ist somit vernachlässigbar klein. Die Nafion N115 Membran ist also für die Anwendung, als hydraulisch dichte Ionentauschermembran, in der Mikroverfahrenstechnik geeignet und wird deshalb im Weiteren für alle Versuche verwendet.

Die Elektrolysezelle kann auf zwei prinzipiell unterschiedliche Arten in den Kapillarreaktor integriert werden, zum einen als externe Zelle, hier wird eine konventionell aufgebaute Zelle mit der Gaszuleitung der Kontaktoren verbunden (Abschnitt 3.4.2), zum anderen als interne Zelle bei der die Elektroden in den Kanal des Kapillarreaktors integriert werden. Das Konzept der internen Zelle beruht auf den Eigenschaften der eintretenden zweiphasigen LL-Strömung. Die wässrigen Pfropfen bilden den Elektrolyten, welcher die Elektroden in den Kapillarwänden verbindet. Die sich an den Elektroden bildenden Gasblasen sollen vom auf den Wasserpfropfen folgenden Organikpfropfen von der Wand gelöst werden und sich im Heck des Wasserpfropfens sammeln und zu einem Gaspfropfen akkumulieren. Ob diese Gasbildung und Akkumulation zu einer

regelmäßigen Strömung führt soll im Folgenden untersucht werden. Wichtige Voraussetzung ist hierbei die Wandbenetzung der Elektroden mit der wässrigen Elektrolytphase, da bereits ein organischer Wandfilm, wie er in FEP-Kapillaren vorliegt, zu hohen zusätzlichen Widerständen führt. Die Nickelelektroden besitzen, wie fast alle metallischen Oberflächen, bereits eine gute Benetzbarkeit für die wässrige Phase und die Phaseninversion beim Übergang von FEP-Kapillaren zu metallischen Oberflächen wurde bereits erfolgreich realisiert [8]. Um eine Beobachtung der Gasbildung und Strömungsentwicklung zu ermöglichen, ist es aber notwendig eine hydrophile Glas- oder Polymeroberfläche zu erzeugen. Aufgrund der Fertigungsmöglichkeiten der Werkstätten der Universität, musste Glas als Material ausgeschlossen werden. Für Polycarbonat konnte ein Beschichtungsmethode gefunden und für das in dieser Arbeit genutzte PMMA modifiziert werden (Anhang B) [201, 202].

4.1. Aufbau der Elektrolysezellen

Um die Nutzungsmöglichkeiten der Elektrolyse genauer zu betrachten, wurden fünf verschiedene Zellen konstruiert. Diese teilen sich in zwei große Kategorien auf: Interne Zellen, bei denen die Elektroden innerhalb des Kapillarreaktors verbaut wurden, sowie externe Zellen, bei denen die Gaserzeugung außerhalb der Kapillare stattfindet und über eine Zuleitung in den Kapillarreaktor geleitet werden. In allen Zellen bestehen die Elektroden aus Nickel oder vernickeltem Stahl (Anhang E), welcher mit Epoxidharz im PMMA Gehäuse verklebt wurde, um eine dichte Verbindung zu erreichen. Die einzelnen Zellen werden nachfolgend näher beschrieben.

Zelle Nummer eins stellt die größte externe Zelle dar. Die Zelle kann zur getrennten Erzeugung der Gase mit einer Nafionmembran ausgestattet werden, welche durch ein zusätzliches Stützelement stabilisiert wird. Ohne Stützelement und Membran kann mit der Zelle ein Knallgasgemisch erzeugt werden. In dieser Konfiguration wurde diese Zelle für die Experimente in Kapitel 3 verwendet. Jede Halbzelle besitzt einen Elektrodenraum mit 65 mm Durchmesser und 25 mm Tiefe. Die Elektroden bestehen aus 1 mm dicken und 10 mm breitem Nickelblech. Im Betrieb werden die Halbzellen mit 60 ml Elektrolyt befüllt, so dass ein Gasvolumen von ca. 23 ml pro Halbzelle verbleibt (Abbildung 4-1).

Zelle Nummer zwei stellt eine stark miniaturisierte Version der ersten Zelle dar, allerdings ist keine Trennung der Gase möglich. Der Gasaustritt (Abbildung 4-1) ist bereits im Bauteil mit einem, ebenfalls im Bauteil integrierten T-Mischer (Abbildung 4-1) verbunden. Die Zelle hat innere Abmessungen von 15,5 mm Höhe, 3 mm Breite und 5 mm Tiefe. Die Nickelelektroden werden direkt auf die PMMA-Kammerwände geklebt. Das Zellenvolumen beträgt ca. 0,23 ml, wobei das Gasvolumen im Betrieb zwischen 0,005 und 0,02 ml liegt, abhängig vom momentanen Füllstand der Zelle. Mit einer Füllung der Zelle können bis zu 120 ml Gas erzeugt werden, was für die geplanten Versuche ausreichend ist.

Zelle Nummer drei ist eine Variation der Zelle Nummer zwei, durch eine geänderte Elektrodenanordnung und zusätzliche Befüll- und Gasöffnungen kann eine Nafionmembran eingebaut werden, was eine Gastrennung erlaubt. Der restliche Aufbau, inklusive der im Bauteil integrierten T-Mischer, entspricht weitgehend dem von Zelle Nummer zwei. Die Abmessungen der Halbzellen liegen, mit 16 mal 5 mal 3 mm, einer Elektrodenfläche von 0,8 cm² und ca. 0,24 ml Volumen pro Halbzelle, nah an denen von Zelle Nummer 2 (Abbildung 4-1).

Zelle Nummer vier ist eine von zwei Zellen mit einer internen, also in die Kapillare integrierten, Gaserzeugung. Der 200 mm lange Kanal innerhalb der Zelle besitzt einen quadratischen Durchmesser mit 1 mm Seitenlänge. Die Nickelelektroden bilden zwei der Kanalseiten, zur Beobachtung der Gaserzeugung und der sich ausbildenden Strömung wurden die Ober- und Unterseite aus PMMA gefertigt. Für den Übergang in die FEP-Kapillare wurden an beiden Enden Übergangsstücke aufgesetzt (Abbildung 4-2).

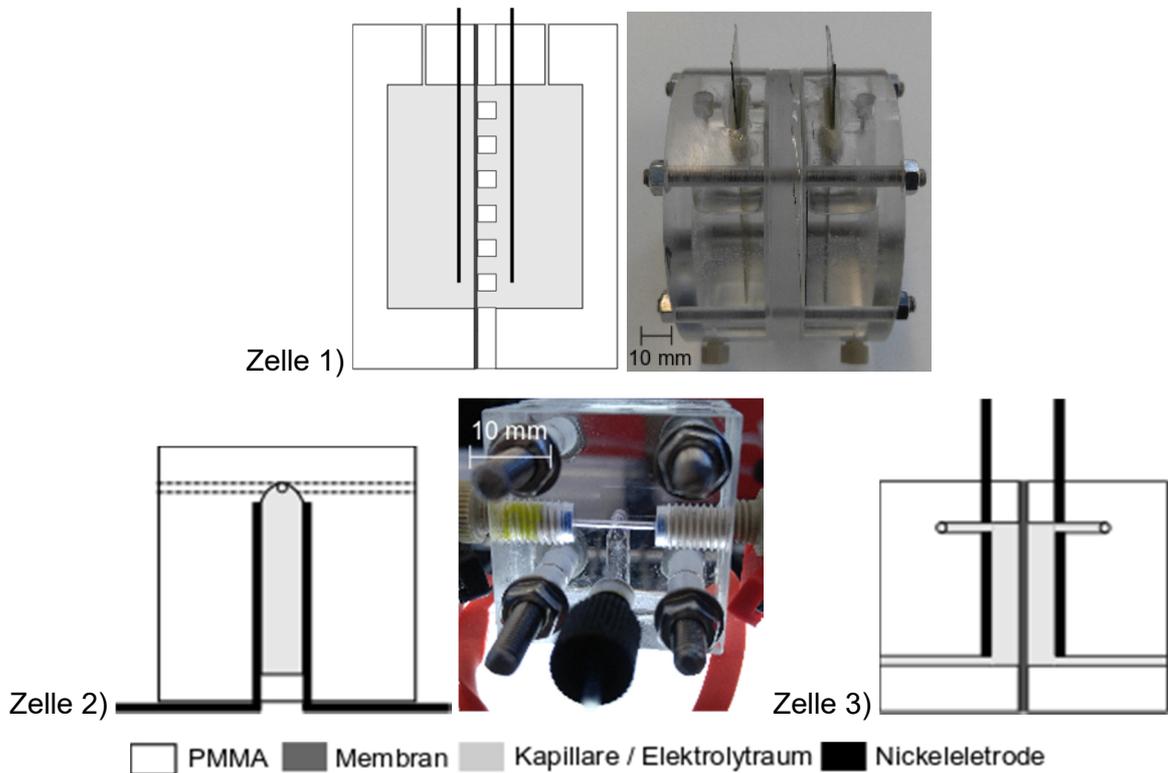


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau, sowie die gefertigten Bauteile, der externen Zellen 1, 2 und 3.

Zelle Nummer fünf ermöglicht die Gastrennung mittels einer Nafionmembran in einer internen Zellenkonstruktion. Der obere quadratische Kanal, mit 200 mm Länge und 1 mm Seitenfläche, besteht aus den Elektrodenseitenflächen und einer PMMA-Oberseite zur Beobachtung. Die Unterseite bildet die Nafionmembran, welche die beiden Kanäle und Elektroden trennt. Die Übergänge in die FEP-Kapillare erfolgen wie bei Zelle Nummer vier. Der untere Kanal besitzt einen abweichenden Aufbau. Die Anschlüsse des Kanals befinden sich im unteren PMMA-Element, welches dadurch deutlich dicker ausfällt (Abbildung 4-2).

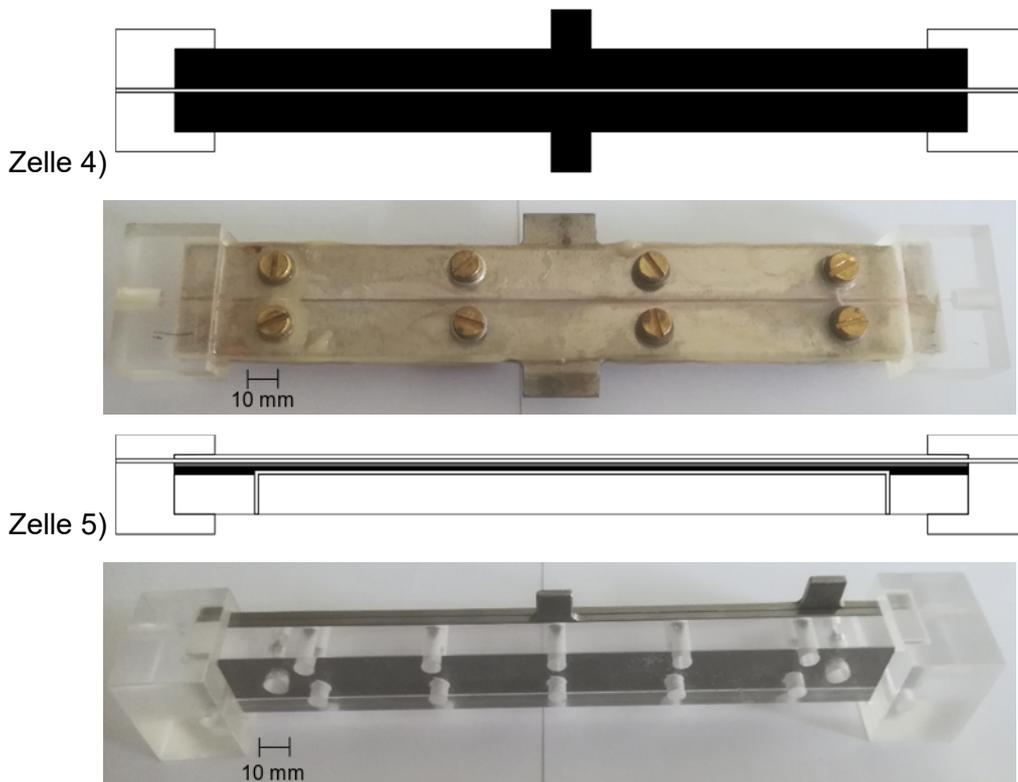


Abbildung 4-2: Schematischer Aufbau der internen Zellen 4 und 5, sowie die gefertigten Bauteile.

4.2. Interne Elektrolysezelle

In den ersten Versuchen wird Zelle Nummer vier eine zweiphasige Strömung aus Natronlauge und Silikonöl M20 zugeführt. Zur besseren Visualisierung der Strömung wurde die Zelle von hinten mit einem LED-Panel angestrahlt. Allerdings konnte kein stabiler Kontakt zwischen Elektroden und wässrigem Elektrolyten hergestellt werden. Das System bildete eine Art Parallelströmung aus, bei dem die Natronlauge beide Elektroden benetzte und das Silikonöl eine Lamelle zwischen den PMMA-Elementen bildete (Abbildung 4-3). Die durchgeführte Beschichtung (Anhang B) konnte somit keine ausreichende Hydrophilisierung des PMMA erreichen. Kurze Lücken in der Silikonöllumelle führten zu lokaler Gasbildung, welche zu starker Schaumbildung führte. Ansonsten konnte kein messbarer Stromfluss realisiert werden. Da die Optionen zur Oberflächenbehandlung ausgeschöpft waren, musste die chemische Zusammensetzung des zweiphasigen Systems modifiziert werden. Die Zugabe von 20 % Isopropanol, führte zu einer Stabilisierung der Strömung und einer kontinuierlichen Wasserphase und dispersen Silikonölpfropfen. Für zukünftige interne Zellen sind die PMMA-Elemente nicht notwendig, wenn die Strömung nicht beobachtet werden soll. Auf eine Isopropanolzugabe kann dann verzichtet werden. Die Elektroden besitzen eine ausreichend hydrophile Oberfläche für eine Phaseninversion. Dieses Problem macht die Notwendigkeit einer Beobachtung deutlich, da ohne die PMMA-Elemente, obwohl sie die Störung in diesem Fall erst verursacht haben, keine Aufklärung des Problems möglich gewesen wäre.

Mit der Zelle wurden, nachdem eine stabile und regelmäßige Strömung eingestellt werden konnte, mehrere Versuche bei unterschiedlichen Stromstärken durchgeführt, um die Gasbildung zu untersuchen. Die Volumenströme wurden konstant bei $0,3 \text{ ml min}^{-1}$ Silikonöl und $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ Natronlauge-Isopropanolgemisch gehalten. Abbildung 4-3 zeigt die in der Zelle entstandene Strömung. Es ist klar zu erkennen, dass Gasblasen an den Elektrodenflächen entstehen, diese sammeln sich aber nicht wie erwartet im Heck des Wasserpfropfens, sondern gehen in den Silikonölpfropfen über, indem sie dann verbleiben. Zudem ist zu erkennen, dass es zu keiner bzw. zu einer unzureichenden Akkumulation der Gasblasen kommt. Anstatt einen Gaspfropfen zu formen, sammeln sich mehrere kleine Gasbläschen im Heck des Silikonölpfropfens. Mit zunehmender Menge der Gasbläschen wird der Pfropfen immer mehr ausgefüllt, bis keine neuen Gasblasen mehr eintreten können und sich diese im Heck des vorauslaufenden Wasserpfropfens sammeln.

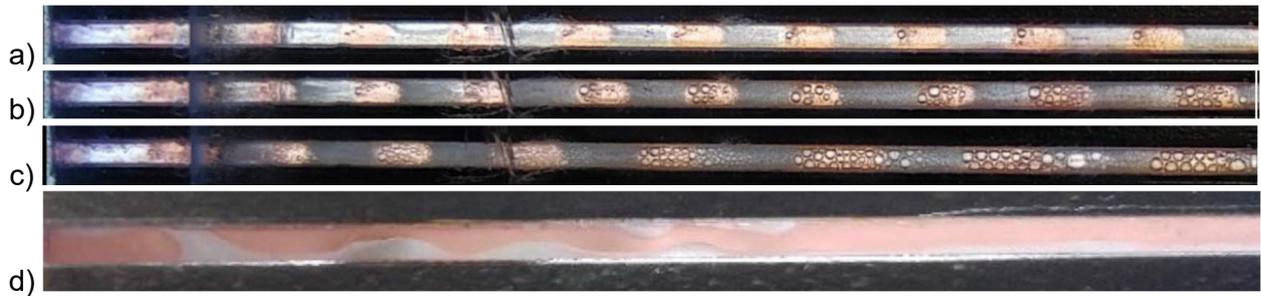


Abbildung 4-3: Entstehende Strömungen in der internen Elektrolysezelle mit Isopropanolzugabe und Stromfluss a) und bei 0,005 A b), 0,04 A c) sowie 0,105 A d) ohne Isopropanolanteil in der wässrigen Phase.

Dieses unerwartete Ergebnis kann leicht durch eine Betrachtung der Grenzflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten zur Gasphase erklärt werden: Silikonöl weist eine Grenzflächenspannung von $21,4 \text{ mN m}^{-1}$ zur Gasphase auf, während Isopropanol und Wasser Grenzflächenspannungen von $23,0$ und $72,75 \text{ mN m}^{-1}$ bei 20 °C besitzen. Die Grenzflächenspannung des wässrigen Gemisches liegt also über dem des Silikonöls, somit ist es für die gebildeten Gasblasen energetisch günstiger in das Silikonöl zu wechseln, sobald die Blase die LL-Phasengrenzfläche berührt. Dieser Effekt stellt kein Problem für das Konzept dar, da es nur von untergeordneter Bedeutung ist in welcher Phase sich das Gas sammelt. Auswirkungen auf den Stofftransport können erst einmal vernachlässigt werden, solange nicht bestimmt wurde in welcher Phase die Reaktion stattfindet und welche Auswirkungen eine andere Anordnung der Phasen auf den Transport hat (Kapitel 6). Problematisch ist allerdings die ungenügende Koaleszenz der Gasphasen, welche die Pfropfenströmung in eine schaumartige Struktur umwandelt. Dies reduziert die interne Zirkulation in den Pfropfen, was sowohl den Stofftransport

senkt als auch die Suspendierung von Partikeln erschwert. Der Übergang vom quadratischen Kanal in die runde FEP-Kapillare führt zwar zu einer Bildung dezidierter Gaspfropfen. Die Strömung büßt beim parallel stattfindenden Wechsel der benetzenden Phase auch ihre regelmäßige Struktur ein, wie es auch bei den Experimenten zur Partikelresuspendierung beobachtet werden konnte (Kapitel 3.2).

Um die gleichmäßige Verteilung des erzeugten Gases in den einzelnen Pfpfenelementen zu überprüfen, wurden zwei verschiedene Methoden angewandt. Der Längenzuwachs der Silikonölpfropfen wurde an bestimmten Punkten innerhalb der Zelle gemessen und die Standardabweichung dieses Zuwachses bestimmt. Aufgrund der erzeugten Gasmenge konnte mit dieser Methode nur Versuch 2 (0,04A) ausgewertet werden. Die Standardabweichung der Länge der Silikonölpfropfen betrug am Ende der Zelle 3 % und liegt damit im Bereich der Standardabweichung der in die Zelle eintretenden Strömung von 2,8 %. Der geringe Zuwachs lässt auf eine gleichmäßige Gasverteilung schließen. Zusätzlich wurden die Gasblasen mit einem Matlab Skript erfasst und darüber das Gasvolumen direkt bestimmt. Dabei wird auch der unterschiedliche Radius und daraus resultierende Druck der Gasblasen berücksichtigt. Alle Gasvolumina werden auf den Druck in einer Blase mit 0,5 mm Radius umgerechnet. Diese Methode konnte auf die Versuche 1 und 2 angewandt werden und ergab Standardabweichungen von unter 10 % bzw. 20 % für das Gasvolumen pro Pfpfen. Obwohl sich keine Gaspfropfen ausbilden, kann trotzdem eine gleichmäßige Verteilung des Gases auf die einzelnen Elemente der Strömung erreicht und nachgewiesen werden.

Die gemessene Gasmenge kann zudem mit der theoretischen Gasmenge verglichen werden, welche sich aus dem Faraday-Gesetz und dem idealen Gasgesetz herleiten, um die Vorhersagekraft des Modells zu prüfen (Abbildung 4-4). Das Modell kann die gebildeten Gasmengen mit guter Genauigkeit voraussagen.

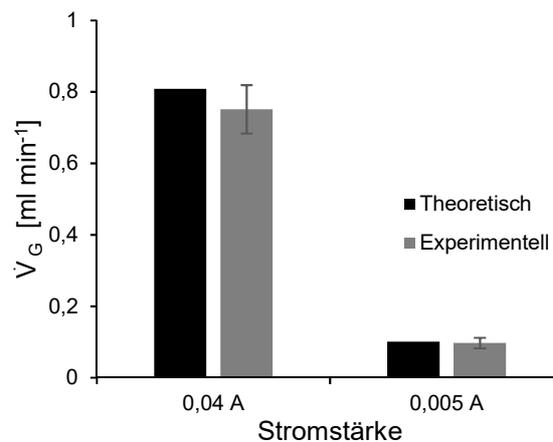


Abbildung 4-4 Vergleich der nach dem Faraday-Gesetz berechneten und in der internen Zelle gemessenen Gasmengen pro Wiederholungseinheit der Pfpfenströmung.

Mit Zelle Nummer fünf wurden anschließend Versuche zur getrennten Erzeugung von H₂ und O₂ durchgeführt. Aufgrund der anderen Bauform war die optische Beobachtung nur noch schwer möglich, da der Kanal nicht mehr von hinten mit einer Lichtquelle durchleuchtet werden konnte. Die erzeugten Fotos erwiesen sich, wegen des unzureichenden Kontrastes, als nicht verwendbar. Mit dem Auge konnte allerdings eine zu Zelle vier ähnliche Strömung erahnt werden. Zur Überprüfung der Trennung von wässriger Anoden- und Kathodenphase wurde, in je einem Experiment, die Wasserstoff- oder Sauerstoffseite mit Natriumfluorescein versetzt und der Flüssigkeitsstrom aus der anderen Halbzelle auf Verfärbungen überprüft. Die Farbstoffkonzentration von 1 g l⁻¹ ist noch in 100-facher Verdünnung optisch gut zu erkennen. In keinem Versuch konnte eine Verfärbung beobachtet werden. Zusätzlich wurden die aus der Zelle austretenden Volumenströme beider Seiten gravimetrisch bestimmt und mit der Förderleistung der Pumpen verglichen. Die Abweichungen lagen ebenfalls in der Größenordnung der Messgenauigkeit. Eine Trennung der beiden Halbzellen ist somit möglich.

4.3. Externe Zelle

In ersten Experimenten wurde an Zelle Nummer eins und zwei überprüft, ob die Strom-Spannungs-Kurven und die entstehenden Gasmengen den theoretischen Erwartungen, wie sie sich aus den Faradaygesetz und Nernst'schen Gesetz ergeben, entsprechen. Diese Ergebnisse finden sich in Anhang H. Nach dieser grundsätzlichen Validierung des Zellverhaltens und der damit nachgewiesenen Regelbarkeit der Gasmenge über den eingestellten Stromfluss, wurde im nächsten Schritt der Einfluss und der Einbau einer Membran in Zelle Nummer eins untersucht.

Dazu wurde zunächst der Strom-Spannungs-Verlauf ohne Membran und mit Nafion- oder Zirfon-Perl-Membran aufgenommen, um die Auswirkungen auf das Zellverhalten zu bestimmen. Das Ergebnis, welches in Abbildung 4-5a dargestellt ist, zeigt einen zu vernachlässigen Einfluss der Membran auf das Gesamtverhalten der Zelle. In diesen Versuchen wurde die Membran noch ohne zusätzliches Stützelement verbaut. Es zeigte sich allerdings, dass die mechanische Stabilität der Membranen nicht hoch genug war, wodurch es häufig zu Verformungen der Membran kam. Aus diesem Grund wurde das bereits beschriebene Stützelement verbaut. In Abbildung 4-5b sind die Strom-Spannungs-Kurven für Zelle Nummer eins mit Stützelement und Nafionmembran dargestellt. Es ist erkennbar, dass es zu einer deutlichen Erhöhung der Zellwiderstände kommt, welche durch eine Verdopplung der Natronlaugenkonzentration näherungsweise ausgeglichen werden kann. Durch eine Optimierung des Stützelements, insbesondere durch Erhöhung der freien Membranfläche, ist eine Reduktion des Zellwiderstands möglich. Allerdings ist dies für die Versuche im Zuge dieser Arbeit nicht relevant, sodass darauf verzichtet wurde. Die erzeugten Gasmengen, der membranbestückten Zelle, wurden ermittelt und sind in Anhang H aufgeführt.

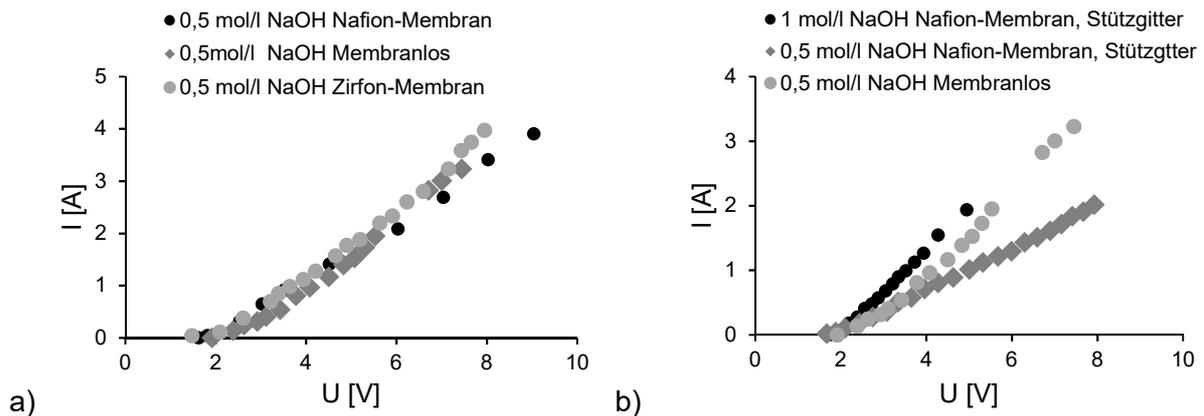


Abbildung 4-5: Strom-Spannungs-Kurven für verschiedene Membranen und Natronlaugenkonzentrationen in Zelle Nummer eins.

Nachdem der Zusammenhang zwischen erzeugter Gasmenge und Stromstärke für alle Zellen bestimmt wurde, wird im nächsten Versuch mit Zelle Nummer eins und zwei eine kontinuierliche zweiphasige Strömung erzeugt. Zelle Nummer eins ist dabei mit Nafionmembran und Stützelement ausgestattet. Für die Strömungserzeugung werden T-Mischer verwendet, bei Zelle Nummer eins wird ein Mischer mit einem seitlichen Kanaldurchmesser von 0,5 mm verwendet, in Zelle Nummer zwei wird der integrierte T-Mischer mit 1 mm ID des seitlichen Gaseintrittskanals verwendet. In Abbildung 4-6 sind die erzeugten Pfropfenlängen für Gas und Silikonöl sowie die Länge der Einheitszelle der Strömung über variierte Phasenverhältnisse aufgetragen. Die Volumenströme wurden bei Zelle Nummer zwei, für beide Phasen zwischen 0,1 und 0,5 ml min⁻¹ variiert. In Zelle Nummer eins wurde der Flüssigkeitsstrom bis auf 1,0 ml min⁻¹ erhöht. Als Flüssigkeit wurde Silikonöl M20 und Sudan III als Farbstoff verwendet, damit ein Natronlaugenaustrag aus der Zelle oder ein Eintrag von Silikonöl in die Zelle nachgewiesen werden konnte. Abbildung 4-7 zeigen die PDI sowohl von Gas- als auch Silikonpfropfen. Die Länge der Gaspfropfen steigt dabei linear mit dem Phasenverhältnis, die Silikonölpfropfen zeigen das dazu passende reziproke Verhalten (Kapitel 3.4.2). Die Gesamtlänge der Einheitszelle besitzt dabei ein Minimum bei einem Phasenverhältnis von eins zu eins. Bemerkenswert ist, dass alle Strömungen mit Zelle zwei einen PDI von unter 5 % in beiden Phasen aufweisen, damit kann die Strömung als monodispers angesehen werden. Bei Zelle Nummer eins kommt es besonders bei

geringen Phasenverhältnissen zu hohen Schwankungen in der Siliconölpfropfenlänge. Während die Gaspfropfen mit durchschnittlich 4,1 % und 5,9 % im Maximum nur geringe Schwankungen aufweisen, liegen die Schwankungen im Siliconöl meist bei ca. 5 - 10 %, womit die Strömung nur noch als eingeschränkt gleichmäßig bezeichnet werden kann. Nach diesen Ergebnissen ist es erforderlich eine Erklärung für die teilweise hohen Schwankungen zu finden, um die Eignung der Elektrolyse zur Strömungserzeugung zu beurteilen.

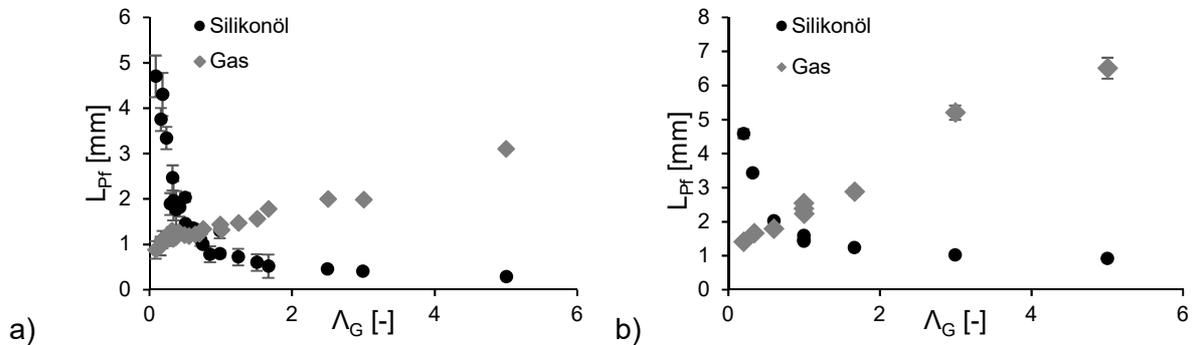


Abbildung 4-6: Pfpfropfenlängen in a) Zelle 1 und b) Zelle 2 für verschiedene Gas-Silikonöl-Phasenverhältnisse.

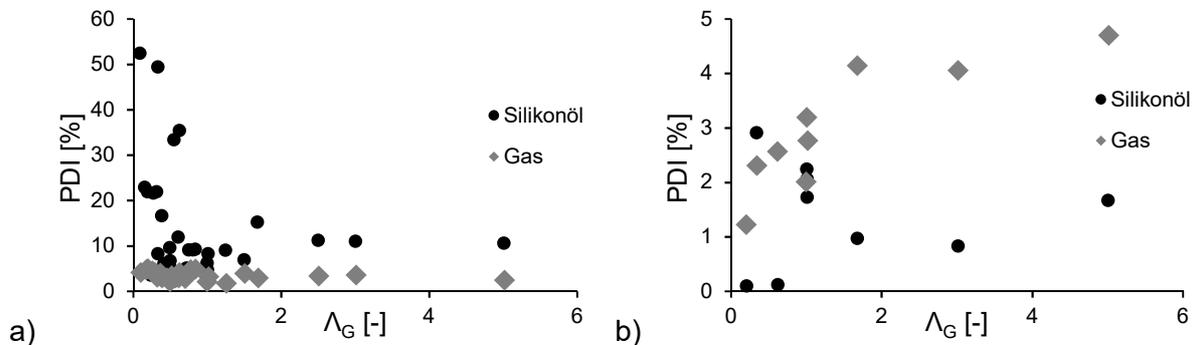


Abbildung 4-7: PDI in a) Zelle 1 und b) Zelle 2 für verschiedene Gas-Silikonöl-Phasenverhältnisse.

In Abbildung 4-8 ist eine Strömung mit hohem PDI dargestellt. Bei den Versuchen war erkennbar, dass einzelne Gaspfropfen zum Teil höhere Geschwindigkeiten aufweisen und die Pfropfenlänge des Gases bei ca. 1 mm lag. Dies deutet darauf hin, dass hier die Strömung von einer Pfropfenströmung in eine Tröpfchenströmung übergeht und verschiedene Tröpfchen mit Durchmessern von unter 1 mm unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen. In Abbildung 4-9 ist dies gut zu erkennen, die mittlere Pfropfenlänge von über 1 mm ist Folge einer teilweise stattfindenden Akkumulation vor der Messstrecke. Somit kann gezeigt werden, dass mittels Elektrolyse und T-Kontaktor Strömungen gleichmäßige oder eingeschränkt gleichmäßige Strömungen erzeugt werden können und hohe Schwankungen in den Pfropfenlängen erst durch den Übergang zur Tröpfchenströmung entstehen. Durch Nutzung einer Elektrolysezelle als Gasquelle, sowie Erzeugung einer zweiphasigen Strömung aus den beiden im dreiphasigen dispersen Phasen, konnte auch im Doppel-T-Kontaktor ein PDI < 5 % für ähnliche Volumenströme aller Phasen erreicht werden.



Abbildung 4-8: Unregelmäßiges Strömungsbild in einer 1 mm ID Kapillare mit einem PDI von 52,8 % und einem Gas zu Siliconölverhältnis von 0,1, bei einem Gesamtvolumenstrom von 1,1 ml min⁻¹.

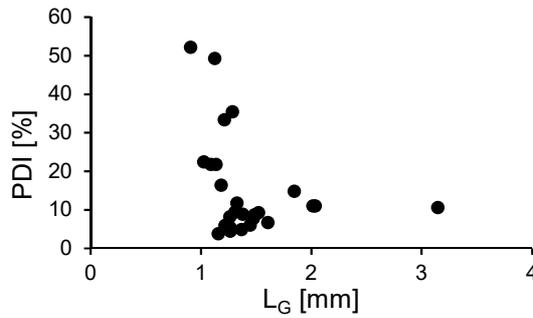


Abbildung 4-9: PDI der Silikonölphase in Zelle 1 für verschiedene Gaspfropfenlängen.

Die Länge der Gaspfropfen und damit auch die Länge der flüssigen Phase können, wie in Abbildung 4-10 gezeigt wird, mit dem Modell von Garstecki et al. (Gleichung 4-1 und 4-2) berechnet werden [203].

$$L_G = d_{Kap} \left(1 + \frac{d_{Kap,Seite}}{d_{Kap}} \frac{\dot{V}_{konti}}{\dot{V}_{Ges}} \right) \tag{4-1}$$

$$L_L = L_G \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_G} \tag{4-2}$$

Versuche mit Wasser als flüssiger Phase zeigten für Zelle Nummer zwei Ergebnisse, welche mit Silikonöl vergleichbar sind (Abbildung 4-11).

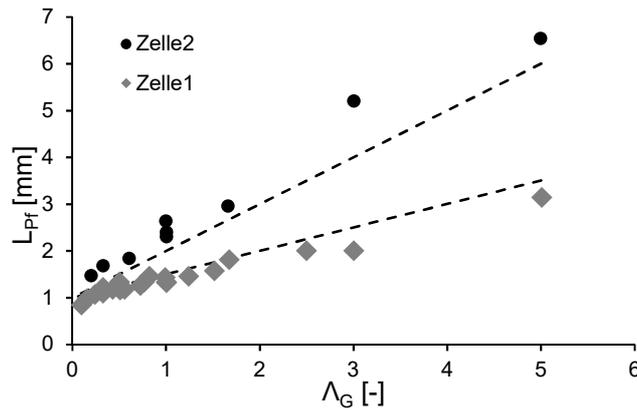


Abbildung 4-10: Experimentell bestimmte und nach dem Modell von Garstecki et al. berechnete Pfropfenlängen für Zelle 1 und Zelle 2.

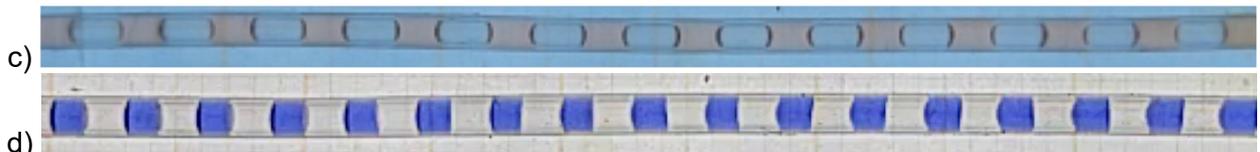
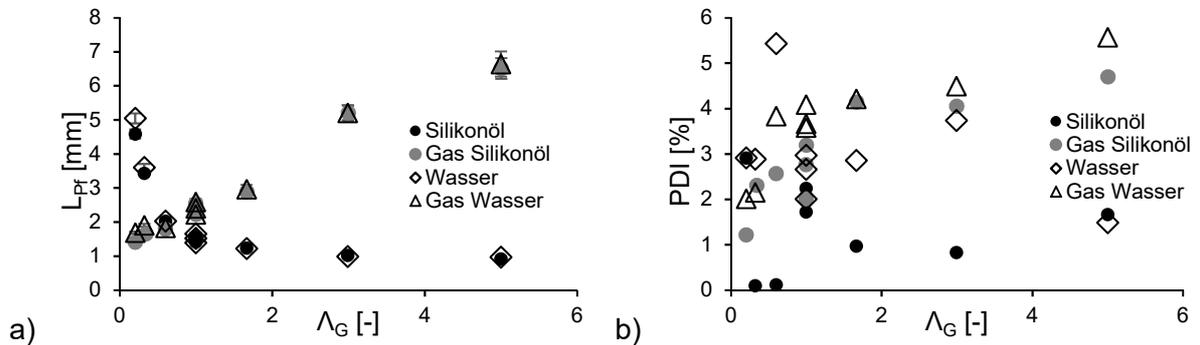


Abbildung 4-11: a) Pfropfenlänge aller Phasen für Wasser und Silikonöl als flüssige Phase, b) PDI der in a) dargestellten Wasser-Gas-Versuche, c) Gas-Silikonöl- und d) Gas-Wasser-Pfropfenströmung bei einem Verhältnis von 1 zu 1 und einem Gesamtvolumenstrom von 0,6 ml min⁻¹.

Zelle Nummer eins zeigte bei den Versuchen ein träges Verhalten. Nach Einschalten des Stromflusses stieg der Gasvolumenstrom über mehrere Minuten auf den zu erwartenden Volumenstrom an, während nach dem Abschalten noch minutenlang ein Gasstrom aus der Zelle austrat (Abbildung 4-12). Zur Erklärung dieses Verhaltens muss die Erzeugung der Gaspfropfen genauer betrachtet werden. Zur Pfropfenbildung muss ein geringer Überdruck gegenüber dem Umgebungsluftdruck vorliegen. Dieser resultiert zum einen aus dem Druckverlust der Kapillare und zum anderen aus der Krümmung der Grenzfläche an der Gaskapillare. Aufgrund des Gasvolumens von 23 ml und den geringen Gasentstehungsraten von ca. $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}$ dauert es mehrere Minuten, bis dieser Druckunterschied in der Zelle aufgebaut wird. Zur Überprüfung wurde das Gasvolumen in der Zelle durch höhere Füllstände reduziert und die Abnahme des Gasvolumenstroms nach Abschalten der Stromversorgung gemessen (Abbildung 4-13). Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass das Gasvolumen in der Zelle die Ursache der Trägheit darstellt.

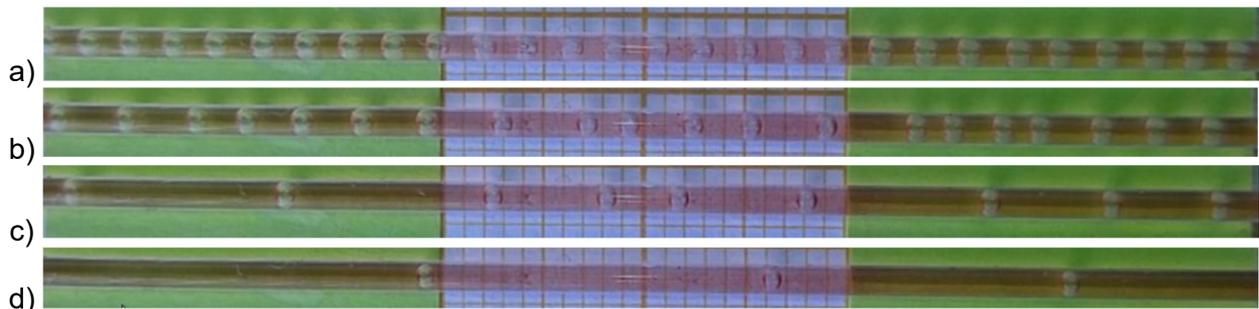


Abbildung 4-12: Entstehende Pfropfenströmung a) bei aktiver Elektrolysezelle, b) 1 min, c) 5 min und d) 10 min nach Abschalten der Stromversorgung bei einem anfänglichen Phasenverhältnis von 1 und einem Gesamtvolumenstrom von 2 ml min^{-1} .

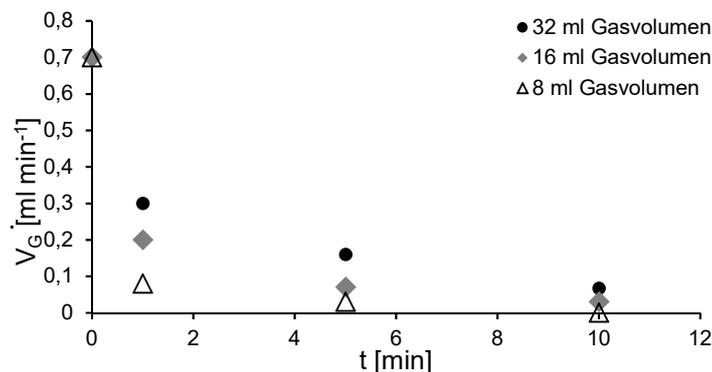


Abbildung 4-13: Gemessene Gasvolumenströme nach Abschalten der Stromversorgung für verschiedene Gasvolumina in der Elektrolysezellen, bei einem anfänglichen Phasenverhältnis von 1 und einem Gesamtvolumenstrom von 2 ml min^{-1} .

Zelle Nummer zwei zeigte hingegen ein nahezu instantanes Verhalten, was ebenfalls die obigen Erkenntnisse bestätigt. Da eine instantane Gaserzeugung Möglichkeiten zur Kontrolle der Pfropfenfrequenz und Pfropfenlänge bietet, wird diese näher untersucht. Für diese Versuche wurde die Stromversorgung über einen zusätzlich eingebauten MOSFET Transistor gesteuert. Dieser Umbau erlaubt eine computergesteuerte Kontrolle der Strompulse. Als erstes wurde die in einem Puls erzeugte Gasmenge, welche proportional zum Produkt von Strom und Dauer des Strompulses ist, konstant gehalten. Dabei wurden Strom und Pulsdauer variiert. Die Pause zwischen den Strompulsen und die Silikonölgeschwindigkeit wurden konstant gehalten. Abbildung 4-14 zeigt klar, dass die Gasblasen ihre Größe beibehalten und die Silikonölpfropfen sich durch die reduzierte Periodendauer verkürzen. Eine gepulste Gaserzeugung ist somit prinzipiell möglich und erlaubt eine direkte Kontrolle der Pfropfenlängen beider Phasen.

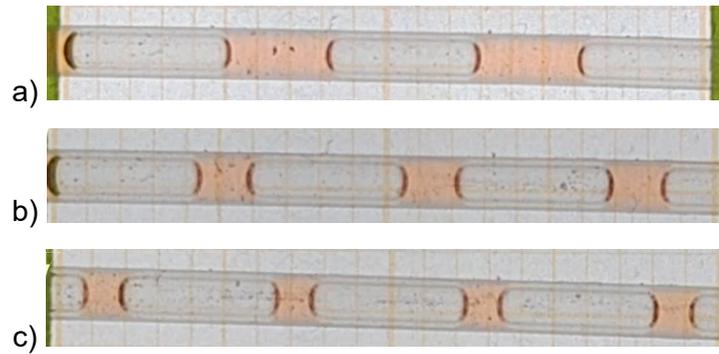


Abbildung 4-14: Länge der Gas und Silikonölpfropfen bei unterschiedlichen Strompulslängen und ansonsten konstanten Bedingungen: a) 5 s und 0,005 A b), 2,5 s und 0,01 A c), 1,67 s und 0,015 A.

In den nächsten Versuchsreihen werden die Pulsdauer und die Pausenzeit variiert, um die Grenzen dieser Pfropfenerzeugung zu überprüfen. Abbildung 4-15 zeigt die Länge der erzeugten Gaspfropfen für beide Versuchsreihen. In den Diagrammen sind die bei der eingestellten Pulslänge theoretisch zu erwartenden Pfropfenlängen sowohl für Zylinderpfropfen als auch Pfropfen mit kugelförmigen Kappen dargestellt. In Abbildung 4-15b ist zudem noch die Länge der Gaspfropfen bei kontinuierlicher Strömung, berechnet nach dem Modell von Gartstecki und Fuerstmann, eingezeichnet. Tabellen 4-1 und 4-2 zeigen die Betriebsparameter der Versuche sowie die berechnete und gemessene Frequenz der Gaspfropfenbildung. Die erzeugten Strömungen lassen sich in insgesamt vier Bereiche einteilen. In Bereich I ist t_{aus} zu klein, um eine Trennung der Gaspfropfen zu erreichen. Es löst sich nicht bei jedem Puls ein Gaspfropfen, was man sowohl an der zu geringen Gaspfropfenfrequenz als auch an der über dem Erwartungsbereich liegenden Länge der Gaspfropfen erkennen kann. Im Bereich II kommt es ebenfalls zu einer verringerten Pfropfenbildungsfrequenz. Der Grund liegt hier an der zu geringen Pulszeit t_{an} , welche zu theoretischen Pfropfenlängen von 1 mm oder weniger führt, weshalb sich nicht mehr bei jedem Puls ein Gaspfropfen ablöst. Dies zeigt sich an der zu geringen Pfropfenbildungsfrequenz und den zu langen Gaspfropfen. In Bereich I und II führen unterschiedliche Ursachen zu einem gleichen Effekt. Bereich III umfasst alle Pulszeiten bei denen die gepulste Strömung aufgrund der langen Pulszeit t_{an} in eine teilkontinuierliche Strömung übergeht. Die theoretisch entstehenden Pfropfen sind länger als die nach Gartstecki und Fuerstmann in einer kontinuierlichen Strömung entstehenden Pfropfen. Die Pfropfen zerfallen in den Experimenten häufig in mehrere kleinere Pfropfen, was zu kürzeren Pfropfen und höheren Bildungsfrequenzen führt. Der erste Pfropfen ist dabei tendenziell länger und der letzte Pfropfen tendenziell kürzer. Die kontinuierliche Strömung wird dabei durch die Pausenzeit t_{aus} unterbrochen. Bereich IV ist der Bereich in dem sich die Strömung mit der vorgegebenen Frequenz und Pfropfenlänge bildet. Der PDI für beide Phasen liegt in diesem Bereich unter 5 %, sodass eine regelmäßige und gleichmäßige Strömung erzeugt wird. Dieser Bereich stellt den Arbeitsbereich für eine gepulste Pfropfenströmung dar, in dem t_{an} und t_{aus} die Strömung exakt definieren. Die erzeugten Strömungen sind in den Abbildungen 4-16 dargestellt, auf den Abbildungen ist ebenfalls zu erkennen, dass die Form der Gaspfropfen eher einem Zylinder ähnelt, was die bessere Übereinstimmung zwischen gemessener Pfropfenlänge und Zylinderpfropfen erklärt.

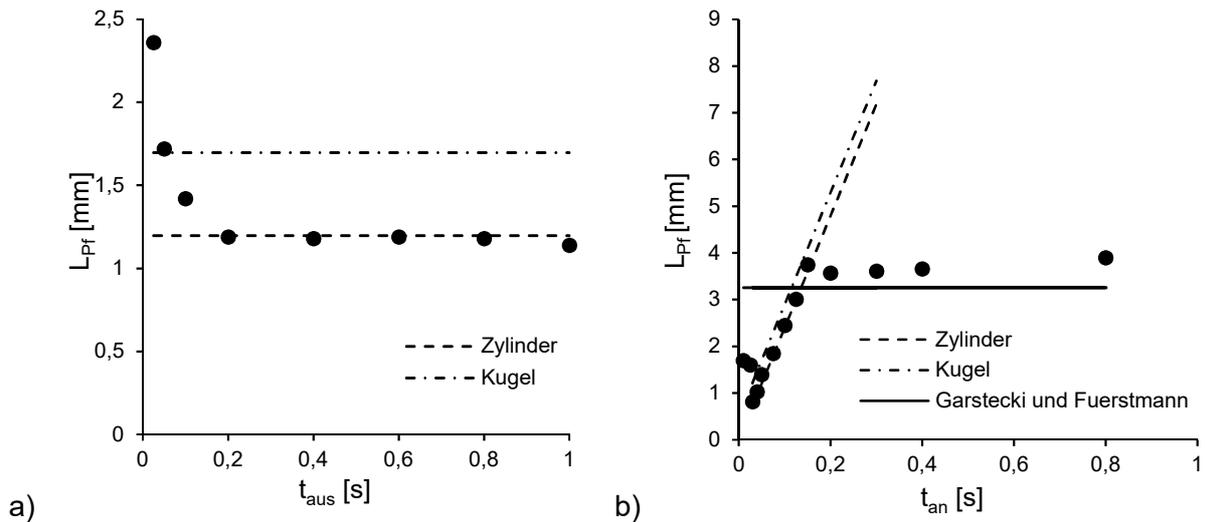


Abbildung 4-15: Erzeugte Pfropfenlängen bei Variation von t_{aus} a) und t_{an} b) mit einem Vergleich mit den nach dem Faraday-Gesetz für Kugelkappen und zylinderförmige Pfropfen zu erwartenden Gaspfropfenlängen, sowie den nach dem Modell von Garstecki und Fuerstmann berechneten Längen in b).

Tabellen 4-1: Versuchsparameter und gemessene Pfropfenbildungsfequenz für die Variation von t_{aus} bei $t_{an} = 0,05$ s, $I = 0,1$ A und einem Silikonölvolumenstrom von 1 ml min^{-1} .

t_{aus} [s]	f_{theo} [s^{-1}]	f_{Exp} [s^{-1}]	Abweichung [%]
0,025	13,3	9,0	32,8
0,05	10,0	9,4	6,3
0,1	6,7	6,9	-4,2
0,2	4,0	4,3	-8,5
0,4	2,2	2,4	-6,5
0,8	1,2	1,1	5,0
1	1,0	0,9	5,8
0,6	1,5	1,5	2,6

Tabelle 4-2: Versuchsparameter und gemessene Pfropfenbildungsfequenz für die Variation von t_{an} bei $t_{aus} = 1$ s, $I = 0,1$ A und einem Silikonölvolumenstrom von $0,5$ ml min^{-1} .

t_{an} [s]	f_{theo} [s^{-1}]	f_{Exp} [s^{-1}]	Abweichung [%]
0,01	0,99	0,59	-68,51
0,025	0,98	0,68	-44,44
0,03	0,97	0,86	-13,15
0,04	0,96	0,95	-1,57
0,05	0,95	0,93	-2,94
0,075	0,93	0,92	-0,71
0,1	0,91	0,91	-0,26
0,125	0,89	0,90	1,14
0,15	0,87	0,87	0,03
0,2	0,83	0,95	12,73
0,3	0,77	1,06	27,26
0,4	0,71	1,68	57,48
0,8	0,56	2,64	78,97

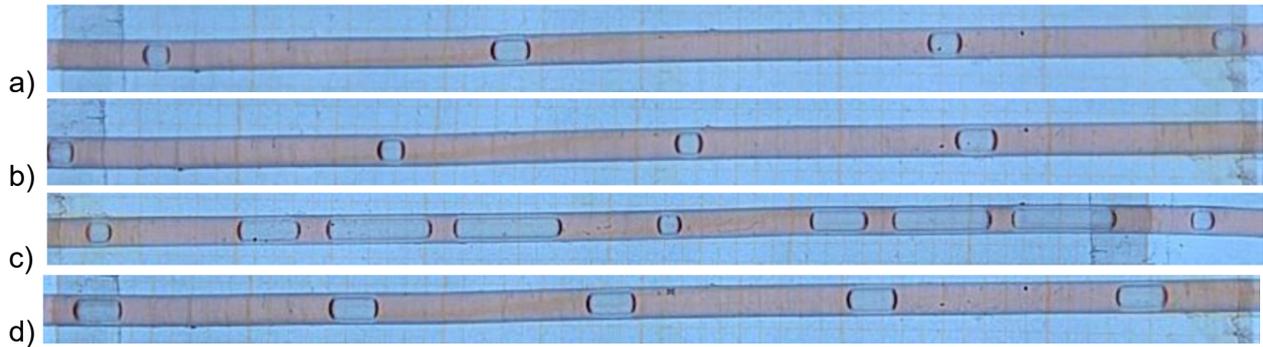


Abbildung 4-16: Beispiele für die Pfropfenströmung in den Bereichen a) I bis d) IV.

In den Abbildungen 4-17 ist die Pfropfenlänge für die Silikonölpfropfen dargestellt, welche für Bereich IV ebenfalls gut mit den vorausgerechneten Pfropfenlängen für die flüssige Phase übereinstimmt.

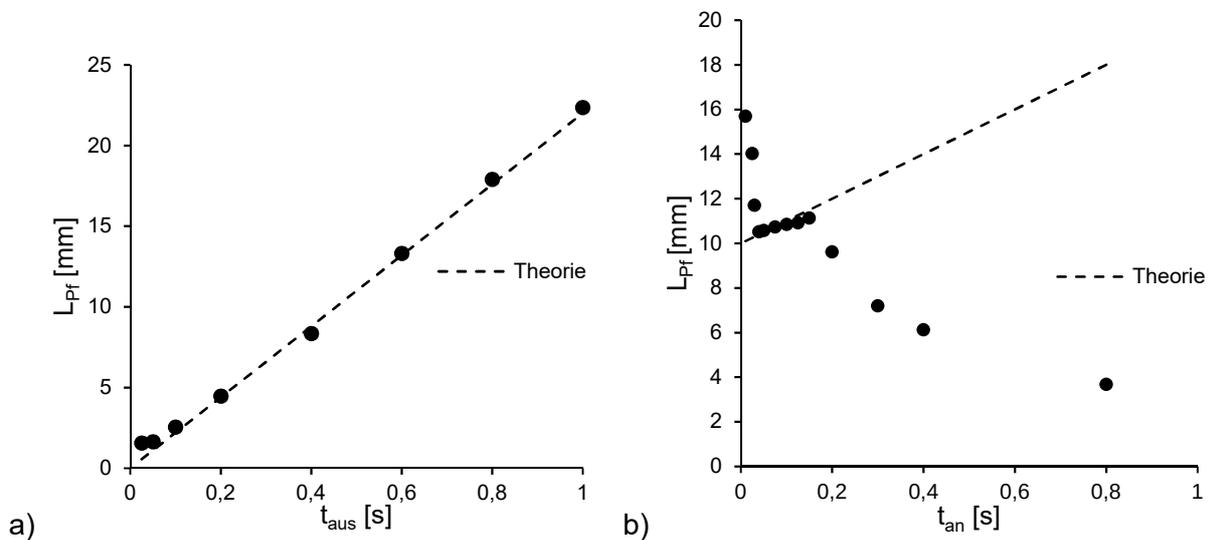


Abbildung 4-17: Länge der Silikonölpfropfen bei Variation von t_{aus} a) und t_{an} b) und sich aus t_{aus} und t_{an} - theoretisch ergebender Wert für einen funktionierenden Pulsbetrieb.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine exakte Kontrolle der Pfropfenströmung mittels Pulsation möglich ist. Die Pulszeit t_{an} ist dabei durch die minimale für die Abscherung nötige Pfropfenlänge, welche grob dem Kapillardurchmesser entspricht, und den Übergang zur kontinuierlichen Strömung nach oben und unten beschränkt. Die Pausenzeit t_{aus} ist dabei nur durch einen Mindestwert beschränkt, welcher notwendig ist, um die Gaspfropfen zu separieren.

4.4. Parallelisierung und Gaseinspeisung

Die bisherigen Experimente haben gezeigt, dass die Elektrolyse eine gute Alternative zum konventionellen MFC darstellt. Für eine Nutzung in technischen Prozessen muss für mikroverfahrenstechnische Prozesse das Problem des Numbering-Up gelöst werden. Elektrochemische Prozesse werden bereits, unter Verwendung von Numbering-Up, industriell angewandt. Dies sollte auch in der Mikroverfahrenstechnik möglich sein. Zusätzlich muss für hohe Umsätze bei GL-Reaktionen meist eine volumetrisch größere Gasmenge vorhanden sein, was bei Pfropfenströmung ein Problem darstellt, da zum einen hohe Phasenverhältnisse nur eingeschränkt realisiert werden können und zum anderen große Anteile des Reaktors nicht mehr für die Reaktionsphase zur Verfügung stehen. Eine Lösung würde eine Zwischeneinspeisung von neuem Gas in den Reaktor darstellen. Mit einem MFC lässt sich solch eine exakte Pfropfenerzeugung in einer zweiphasigen LL-Strömung nicht realisieren. Die Elektrolyse stellt hier mit ihrer exakten Steuerbarkeit eine mögliche Lösung für beide Herausforderungen dar.

Zum Testen des Numbering-Up wurden drei baugleiche Zellen konstruiert und zu einem Stack verbaut, sodass in allen Zellen, wegen des identischen Stromflusses, eine identische Gasmenge produziert wird. Für die Versuche wird eine zweiphasige Strömung aus Knallgas und M20 Silikonöl erzeugt. In Abbildung 4-18 sind die, auf die mittlere Pfropfenlänge der drei Kapillaren normierten, Pfropfenlängen für die Gas- und die Flüssigphase dargestellt. Die Länge der Gaspfropfen schwankt dabei um maximal 6 % was innerhalb der ± 10 % Längendifferenz liegt, welche durch den bis zu 5 % schwankenden ID der Kapillare entsteht. Insbesondere die konstante Abweichung der zweiten Kapillare kann vermutlich auf einen abweichenden ID zurückgeführt werden. Die entsprechende Abweichung der Silikonpfropfen in Kanal zwei entspricht dieser Vermutung.

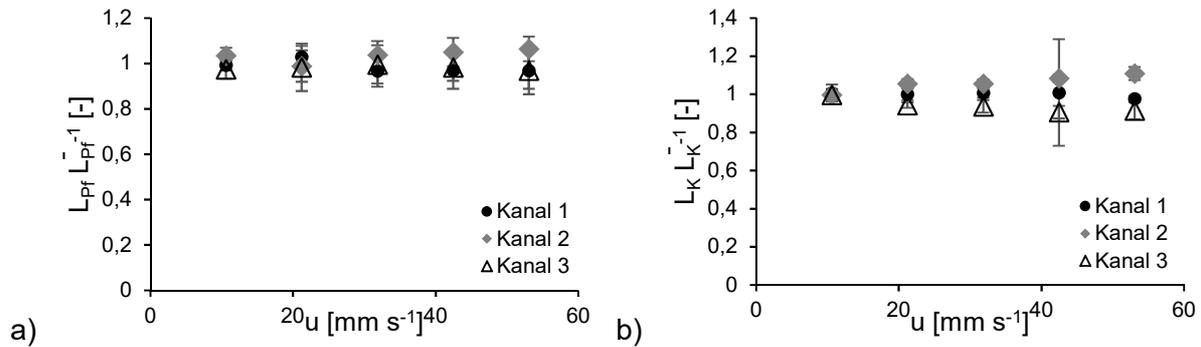


Abbildung 4-18: Pfropfenlängen a) der Gasphase und b) der Silikonölphase für drei parallelisierte Mikrokanäle bei einem Gasvolumenstrom von $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ in einer 1 mm ID FEP-Kapillare.

Der Versuch zeigt, dass auch im Mikromaßstab ein Numbering-Up der Gasphase leicht zu realisieren ist, das Numbering-Up der flüssigen Phase bleibt allerdings problematisch.

Welchen Effekt die Gasphase auf die Fehlverteilung der flüssigen Phase hat soll im Folgenden theoretisch näher betrachtet werden, wobei auf Erkenntnisse aus Kapitel 5.4 zurückgegriffen wird. Betrachtet wird ein System aus zwei parallelen Kanälen gleicher Länge, welche über eine gemeinsame Pumpe mit einem konstanten flüssigen Volumenstrom beschickt werden. Beide Kanäle führen in ein Reservoir, sodass am Ende der Kanäle ein identischer Druck vorliegen muss. Am Beginn der parallelen Strecke ist in jedem Kanal eine Elektrolysezelle ähnlich Typ 2 verbaut, welche eine Gasphase erzeugt. In parallelen Kanälen führen unterschiedliche ID aufgrund des in allen Kanälen gleichen Druckverlustes zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Daraus resultieren Schwankungen in gleicher Größenordnung im Volumenstrom und in der Verweilzeit. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass sich nur der Verteilung der flüssigen Phase in den Kanälen ändert. Der Volumenstrom der Gasphase im jeweiligen Kanal wird durch den Stromfluss in der jeweiligen Zelle bestimmt und ist somit unabhängig von dem Einfluss des geänderten Kapillardurchmessers. Die Längenänderung der Gasphase durch den Druckabfall innerhalb der Kapillare wurde in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt. Die zur Berechnung genutzten Formeln sind in Tabelle 4-3 aufgelistet. Die Ergebnisse für Wasser und Hexanol sind in Tabelle 4-4 dargestellt. In allen Fällen wird der Durchmesser des ersten Kanals bei einem Millimeter belassen, der ID des zweiten Kanals wird um 5 % variiert. Die gewünschte Geschwindigkeit entspricht dabei der Geschwindigkeit die sich, bei einem ID von einem Millimeter im zweiten Kanal, in beiden Kanälen einstellen würde. Um den Effekt der Gaseinspeisung zu beurteilen wird eine erste Rechnung ohne Gaserzeugung durchgeführt und der Volumenstrom der flüssigen Phase auf 2 ml min^{-1} festgelegt. Für die Beurteilung des Effekts der passiven, unregelmäßigen Gaserzeugung wird ein flüssiger Volumenstrom von 1 ml min^{-1} festgelegt und in jedem Kanal $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ Gas erzeugt. Bei der aktiv geregelten Gaserzeugung wird der Volumenstrom der flüssigen Phase ebenfalls bei 1 ml min^{-1} gehalten und die erzeugte Gasmenge in jedem Kanal so angepasst, dass sich in beiden Kanälen eine Geschwindigkeit, entsprechend der gewünschten Geschwindigkeit bei 1 ml min^{-1} pro Kanal, einstellt.

Tabelle 4-3: Modellgleichungen zur Abschätzung des Volumenstroms in parallelen Kanälen.

$p_{Ges,i} = p_{Lam,i} + p_{I,i}$	(4-3)
$p_{Lam,i} = \Lambda_L 128 \frac{\eta_L}{\pi d^4} \dot{V}_L L_{Kap}$	(4-4)
$p_{I,i} = 14,89 Ca_{O,G,i}^{2/3} \frac{\gamma_{O,G}}{d_{Kap,i}} N_i$	(4-5)
$u_{avg,i} = \frac{\dot{V}_G + \dot{V}_{L,i}}{A_i}$	(4-6)
$N_i = \frac{L_{Kap}}{L_{G,i} + L_{L,i}}$	(4-7)
$L_{L,i} = L_{G,i} \frac{\dot{V}_{L,i}}{\dot{V}_G}$	(4-8)

Tabelle 4-4: Ergebnisse der Berechnung zur Parallelisierung von Mikrokanälen mit Elektrolysezellen für Wasser und Hexanol als flüssige Phasen.

Flüssigphase	Hexanol		Wasser	
ID _{Kanal 2} [mm]	1,05	0,95	1,05	0,95
Kein Gas				
U _{avg,Kanal 1} [mm s ⁻¹]	19,16	23,38	19,16	23,39
U _{avg,Kanal 2} [mm s ⁻¹]	21,11	21,11	21,11	21,11
Ungeregelte Gaserzeugung				
U _{avg,Kanal 1} [mm s ⁻¹]	19,72	22,7	19,31	23,13
u _{avg,Kanal 2} [mm s ⁻¹]	20,60	21,88	20,98	21,4
Geregelte Gaserzeugung				
U _{avg,Kanal 1} [mm s ⁻¹]	21,22	21,22	21,22	21,22
U _{avg,Kanal 2} [mm s ⁻¹]	21,22	21,22	21,22	21,22
$\dot{V}_{Gas,Kanal 1}$ [ml min ⁻¹]	0,508	0,549	0,533	0,471
$\dot{V}_{Gas,Kanal 2}$ [ml min ⁻¹]	0,596	0,354	0,570	0,432

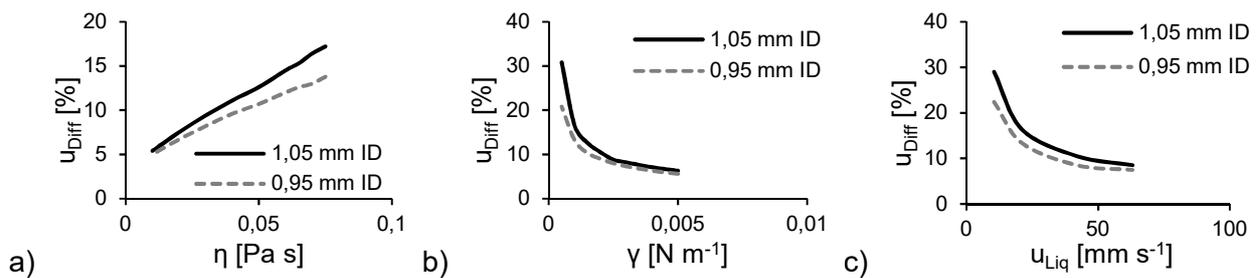


Abbildung 4-19: Einfluss von a) Viskosität, b) Oberflächenspannung und c) Gesamtgeschwindigkeit auf die normierte Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den Kapillaren.

Es zeigt sich, dass alleine durch die unregelmäßige Gaszuführung durch eine Elektrolysezelle, die Unterschiede in den Kapillargeschwindigkeiten und damit der Verweilzeit gesenkt werden können.

Zusätzliche Effekte wie eine verbesserte Verweilzeitverteilung durch die Segmentierung der Strömung sind dabei noch nicht berücksichtigt. In Abbildung 4-19 wurde der Einfluss der Parameter Viskosität, Oberflächenspannung und Gesamtgeschwindigkeit auf die Änderung der Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den beiden Kanälen betrachtet. Alle anderen Stoffwerte entsprechen denen von Wasser. Die in Abbildung 4-19 aufgetragene prozentuale Geschwindigkeitsdifferenz entspricht der, mit der gewünschten Geschwindigkeit normierten,

Differenz zwischen beiden Kanälen. Es ist klar zu erkennen, dass eine hohe Viskosität und Oberflächenspannung sowie eine niedrige Geschwindigkeit den Effekt verstärken.

Neben dem passiven Effekt, den die in allen Kanälen identischen Gasvolumenströme haben, ist auch eine aktive Regelung des Gasstroms denkbar. Pfropfengeschwindigkeiten lassen sich kostengünstig und einfach mit optischen Methoden bestimmen (Kapitel 5.3), was zur Regelung des Gasvolumenstroms genutzt werden kann. Die Gasmenge kann, basierend auf den Geschwindigkeitsmessungen, über einen parallel zu jeder Zelle geschalteten, regelbaren Widerstand angepasst werden, indem die durch die Zelle fließende Strommenge reduziert wird. Da der Stromfluss in einer Zelle durch einen zusätzlichen Widerstand nur reduziert werden kann, muss der Stromfluss im gesamten Stack erhöht werden, um eine individuelle Regelung jedes Kanals zu ermöglichen. Durch eine für jeden Kanal einzeln eingestellte Gasmenge kann eine identische Geschwindigkeit in jedem Kanal realisiert werden. Dadurch kann eine identische Verweilzeit in jedem Kanal erreicht werden. Allerdings führt dies zu unterschiedlichen GL-Phasenverhältnissen in jedem Kanal. Damit existiert auch eine technisch einfache und relativ kostengünstige Methode die Elektrolyse aktiv zur Vergleichmäßigung der Strömung in parallelen Kanälen zu nutzen. Für die Kompensation von $\pm 5\%$ Abweichung im ID ist, für das Beispiel mit 21 mm s^{-1} Gesamtgeschwindigkeit, eine Änderung des Stromflusses von $+14\%$ für Wasser und $+19\%$ für Hexanol nötig. Ein wichtiges Problem bleibt allerdings die gegenseitige Beeinflussung der Kanäle, was bei einer großen Anzahl paralleler Kanäle die notwendige Datenverarbeitung erhöht.

Zum Testen der Zwischengaseinspeisung wurde ein optischer Sensor vor Zelle Nummer zwei installiert und eine zweiphasige Wasser-Silikonöl-Pfropfenströmung erzeugt, bei der die Wasserpfropfen zur besseren Detektierbarkeit mit Methylblau eingefärbt wurden. Ziel dieser Versuche ist es nachzuweisen, dass mittels geeigneter Elektrolysezellen eine Gasphase in eine existierende LL-Pfropfenströmung eingebracht werden kann ohne die entstehende dreiphasige Pfropfenströmung nachteilig zu beeinflussen. Beim Sensor handelte es sich um eine Lichtschranke vom Typ EESx11 07 von Omcron Electronics mit einem $0,3\text{ mm}$ breiten optischen Spalt. Das Spannungssignal des Sensors wird mit einem LabView Programm verarbeitet und unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeit und des Abstands des Sensors zur Zelle, wird ein Strompuls erzeugt, wenn sich kein Wasserpfropfen vor der Zelle befindet.

In ersten Versuchen wurde die Funktionalität des Systems überprüft, indem einzelne Wasserpfropfen durch den Aufbau gefördert wurden. Das detektierte Signal vor und nach Durchlaufen des Aufbaus ist in Abbildung 4-20 dargestellt. Der Wasserpfropfen kann klar detektiert werden, somit ist eine Unterscheidung von Organik und Wasser möglich. Auch die zeitversetzte Ansteuerung der Elektrolysezelle funktioniert und das erzeugte Sensorsignal zeigt unmittelbar hinter den Wasserpfropfen den erzeugten Gaspfropfen. Somit ist der Nachweis erbracht, dass mittels Elektrolyse gezielt Gas in eine bereits zweiphasige Strömung eingebracht werden kann, ohne das Strömungsbild nachteilig zu beeinflussen.

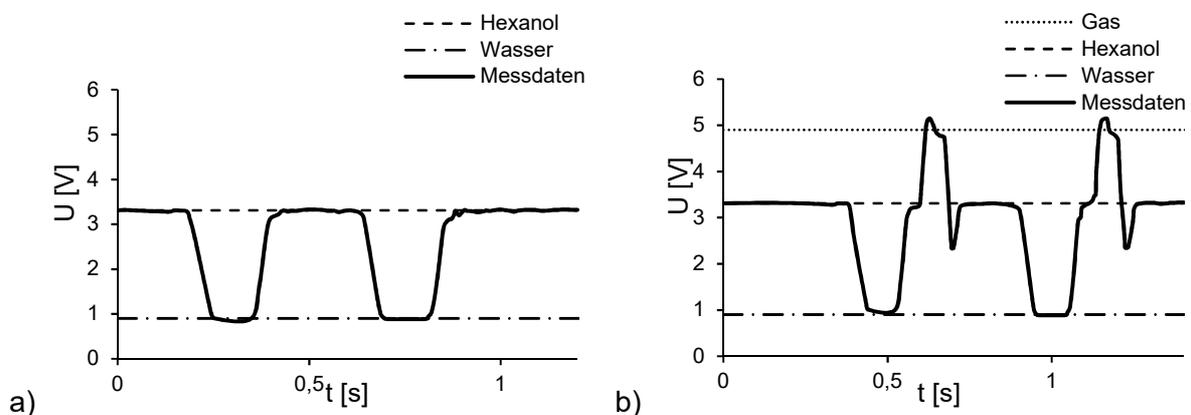


Abbildung 4-20: Messsignal der Testströmungen a) vor und b) nach der Elektrolysezelle.

Im nächsten Schritt soll nun eine kontinuierliche zweiphasige Strömung erzeugt werden, um den Aufbau mit realistischen Bedingungen zu testen und ggf. Betriebsgrenzen zu ermitteln, wozu LL-

Pfropfenströmungen mit einem Gesamtvolumenstrom von $0,12$ bis $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ erzeugt wurden. In Abbildung 4-21 sind die Ergebnisse der Versuche aufgezeigt.

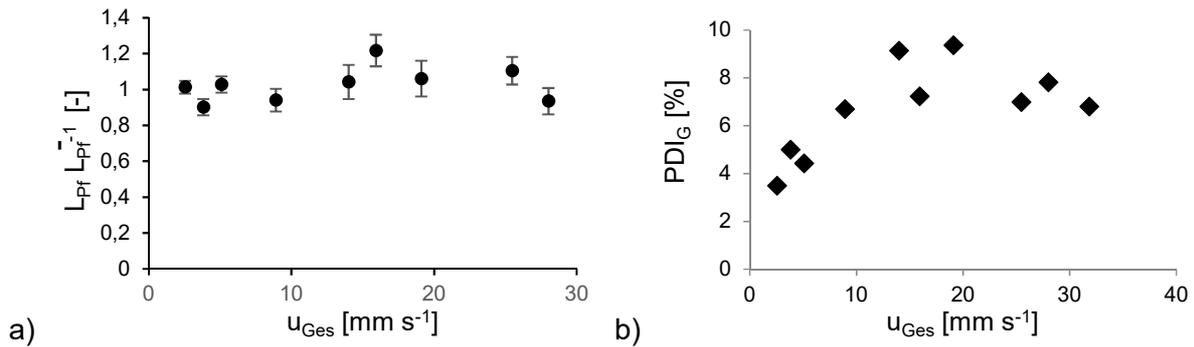


Abbildung 4-21: a) Auf die Pulszeit normierte Gaspfropfenlängen der sensorgesteuerten Elektrolysezelle und b) PDI der erzeugten Gaspfropfen.

Die Länge der Gaspfropfen in Abbildung 4-21a wurde normiert, um unterschiedliche Pulszeiten in einem Diagramm vergleichen zu können, es zeigt eine geringe Streuung von ca. 10 % um den Mittelwert. Abbildung 4-21b zeigt den PDI der Gaspfropfen, welcher bei höheren Geschwindigkeiten bis auf knapp unter 10 % ansteigt, womit die Strömung als eingeschränkt gleichmäßig angesehen werden kann. Nur für geringe Geschwindigkeiten unter $0,25 \text{ ml min}^{-1}$ kann ein PDI von unter 5 % erreicht werden. In den Versuchen zeigte sich, dass der Sensor Abstände zwischen den Wasserpfropfen nur erfassen kann, wenn mindestens für $0,05 \text{ s}$ kein Wasser im optisch erfassten Bereich vorhanden ist. Bei kürzeren Abständen werden die Wasserpfropfen als einzelner Pfropfen erfasst. Daraus ergibt sich eine geschwindigkeitsabhängige minimale Pfropfenlänge als Betriebsgrenze, wie in Abbildung 4-22 gezeigt. Durch den fehlenden Gaspfropfen akkumulieren Wasserpfropfen nach der Elektrolysezelle hinter einem Gaspfropfen (Kapitel 5.3).

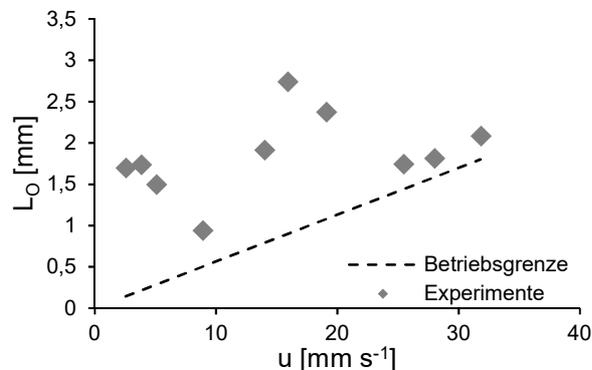


Abbildung 4-22: Durchgeführte Experimente und Betriebsgrenze des in den Experimenten verwendeten Aufbaus aus Lichtschranke und Elektrolysezelle.

Die Versuche zeigen, dass eine sensorgesteuerte Gaseinspeisung in eine existierende zweiphasige Strömung möglich ist, ohne deren Struktur nachträglich zu beeinflussen. Damit ermöglicht dieses System eine Zwischengaseinspeisung, was mit konventionellen Systemen nicht realisiert werden kann. Damit erweitert dieses System die Möglichkeiten für die Gasphaseneinspeisung enorm und ermöglicht z.B. eine Gaseinspeisung in eine Kapillare an beliebigen Punkten hinter der eigentlichen Pfropfenerzeugung.

4.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Elektrolyse als alternative Möglichkeit zur Gaserzeugung für die Mikroverfahrenstechnik betrachtet. Dem Autor ist nicht bekannt, dass diese Methode zur Erzeugung von Gaspfropfen vorher in der Literatur erwähnt wurde und stellt somit eine Neuerung dar. Es konnte gezeigt werden, dass es nicht nur möglich ist gleichmäßige Gasvolumenströme zu generieren, welche geringere Schwankungen aufweisen als Strömungen die mit einem

konventionellen MFC geregelt werden, sondern auch, dass eine aktive Regelung der erzeugten Strömung in bestimmten Betriebsbereichen möglich ist. Diese Betriebsgrenzen konnten für das untersuchte System identifiziert werden. Dadurch können Strömungen mit frei wählbaren Phasenverhältnis und bei variabler Pfropfenlänge erzeugt werden. Das Numbering-Up, welches ein klassisches Problem der Mikroverfahrenstechnik darstellt, ist bei der Elektrolyse einfach zu beherrschen. In theoretischen Rechnungen konnte auch gezeigt werden, dass durch die in allen Kanälen gleichen Gasvolumenströme auch die Schwankungen in der Flüssigphasenverteilung, gegenüber der reinen Flüssigströmung, reduziert werden. Die aktive Regelung der erzeugten Gasmenge in jeder einzelnen Zelle erlaubt ebenfalls eine aktive Kompensation der Schwankungen des Flüssigvolumenstroms in parallelen Kapillaren. Damit bietet die Elektrolyse eine Möglichkeit eines der wichtigsten Probleme der Mikroverfahrenstechnik zu lösen. Zu prüfen bleibt, ob dieses aktive System bei einer großen Anzahl von Kapillaren nicht zu langsam arbeitet und der Aufwand der Datenverarbeitung nicht zu groß wird.

Eine Integration der Elektrolyse in die Kapillare führte nicht zu einer regelmäßigen Pfropfenströmung, trotzdem könnte dieses Zelldesign für elektrochemische Verfahren relevant sein. Ein Wechsel auf PEM-Zellen stellt einen logischen nächsten Schritt dar, um eine reine H₂-Erzeugung zu ermöglichen, welche keine Regeneration des Elektrolyten erfordert oder beide Halbzellen hydraulisch miteinander koppelt.

5. Stabilität und Fluidynamik

Nachdem in den vorausgehenden zwei Kapiteln die technischen Voraussetzungen zur Erzeugung einer regelmäßigen und gleichmäßigen GLL-Pfropfenströmung mit einstellbarer Pfropfenlänge gelegt wurden, soll in diesem Kapitel näher auf die hydrodynamischen Eigenschaften der erzeugten Strömung eingegangen werden. Welchen Einfluss die zusätzliche Phase auf die Stabilitätsbereiche der Pfropfenströmung hat und welcher stabile Aufbau in den Wiederholungseinheiten der Strömung entsteht, insbesondere mit Hinblick auf die unterschiedlichen Pfropfengeschwindigkeiten. Es wird die Ausbildung eines Wandfilms innerhalb der Strömung erörtert und der aus der Strömung resultierende Druckverlust betrachtet. Zudem wird die Verweilzeitverteilung der Strömung ermittelt.

5.1. Stabilitätsbereiche und stabile Strömungsform

Der Einfluss einer dritten Phase auf zweiphasige GL- oder LL-Strömung wurde untersucht, indem die gebildeten Strömungsformen der zwei- und dreiphasigen Strömung verglichen wurden.

In Abbildung 5-1a sind die Strömungsformen für eine zweiphasige Wasser-Hexanolströmung und in Abbildung 5-1b eine dreiphasige Gas-Wasser-Hexanolströmung, in Abhängigkeit von Wasseranteil und $Ca_{O,W}$, dargestellt. Klar erkennbar ist eine deutliche Ausweitung des Pfropfenströmungsbereiches für den dreiphasigen Fall. Dies deckt sich mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen [33, 37]. Durch die zusätzliche Phase kann sich keine Ringströmung bilden, da die zusätzliche Phase die Strömung in Segmente unterteilt, deren flüssige disperse Phase sich nicht zu einer Ringströmung verbinden kann. Der Übergang zur Tröpfchenströmung verschiebt sich, wegen der Koaleszenz der sich zwischen den Gaspfropfen bildenden Wassertröpfchen. Die Tröpfchen laufen, aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der dispersen Phasen, auf einen Gaspfropfen auf und verschmelzen dort zu einem Pfropfen (Abbildung 5-1b).

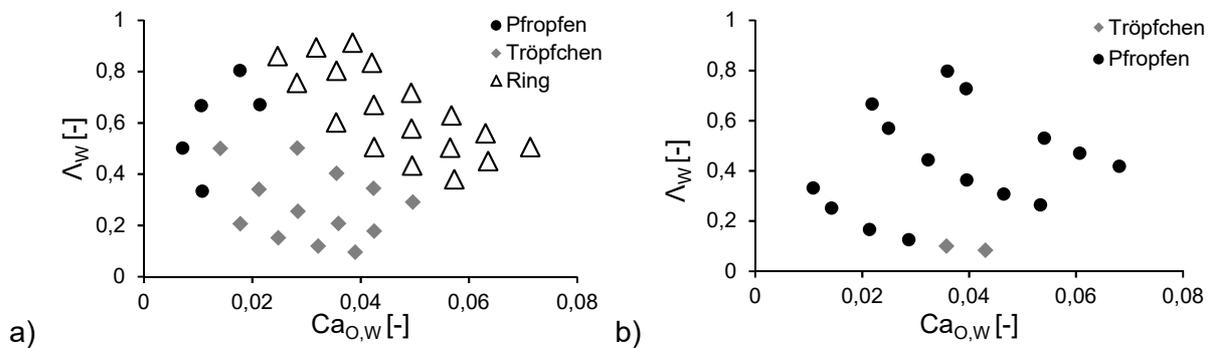


Abbildung 5-1: Strömungsformen der wässrigen Phase in Hexanol a) ohne Stickstoff und b) mit Stickstoff in einer 1 mm ID FEP-Kapillare.

Für Toluol und M20 Silikonöl konnte im untersuchten Bereich nur eine Pfropfenströmung im zwei- und dreiphasigen System erzeugt werden.

In Abbildung 5-2 wird der Einfluss einer zweiten, flüssigen Phase auf die entstehende Strömungsform, in Abhängigkeit von Gasanteil und Kapillarnzahl der Gasphase, dargestellt.

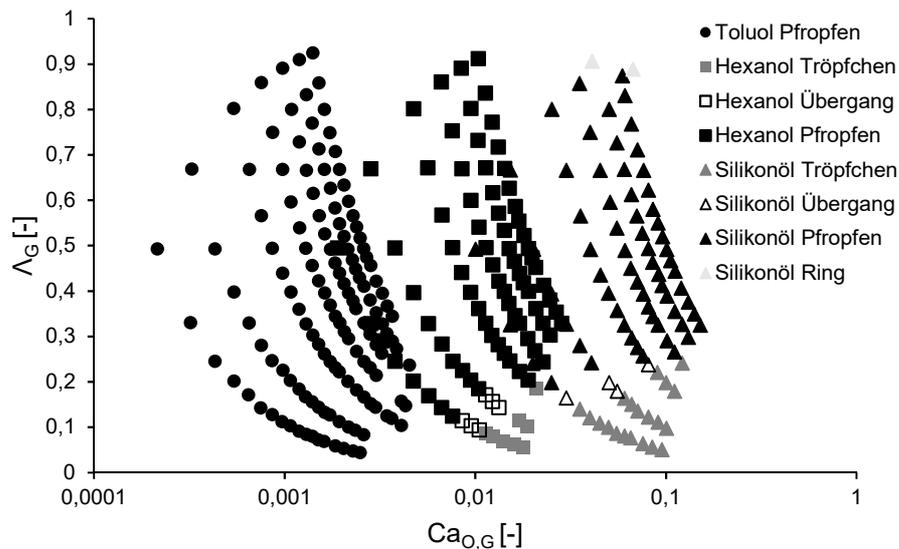


Abbildung 5-2: Strömungsform der Gasphase für verschiedene organische Phasen in einer 1 mm ID FEP-Kapillare. Im Übergangsbereich bilden sich ohne Wasseranteil eine Tröpfchenströmung und bei Existenz der zweiten flüssigen Phase eine Pfropfenströmung aus.

Klar zu erkennen ist eine analoge Ausweitung des Bereiches der Pfropfenströmung durch die dritte Phase. Auch die Erklärungsmodelle sind analog zu den vorherigen Beobachtungen. Die Ergebnisse zeigen eine Verbesserung des Strömungsverhaltens. Somit können dreiphasige Pfropfenströmungen bei höheren Durchsätzen erzeugt werden, was, im Hinblick auf die industrielle Anwendung, höhere Produktionsmengen pro Kapillare ermöglicht.

In dreiphasigen Strömungen sind viele mögliche Strömungsformen denkbar, welche sich aus der Kombination von Ring-, Pfropfen- und Tröpfchenströmung ergeben. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei auf der doppelten Pfropfenströmung in der beide Phasen Pfropfen ausbilden. Neben der in den bisherigen Versuchen beobachteten Anordnung als Doppelpfropfen, ist auch eine alternierende Pfropfenfolge beider disperser Phasen denkbar, die jeweils durch die kontinuierliche Phase getrennt werden. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten kann sich eine Kombination aus Pfropfen- und Ringströmung ausbilden. Eine umschließende Pfropfenströmung oder Doppelemulsion, bei der ein Pfropfen innerhalb des anderen Pfropfens vorliegt, ist ebenfalls möglich. Abbildung 5-3 zeigt diese vier Strömungsformen. Ob sich eine Pfropfen-Ringströmung, eine Doppelemulsion oder einzelne Pfropfen ausbilden ist von den Oberflächenspannungen beider Flüssigphasen abhängig und wurde in Kapitel 3.4.3 betrachtet.

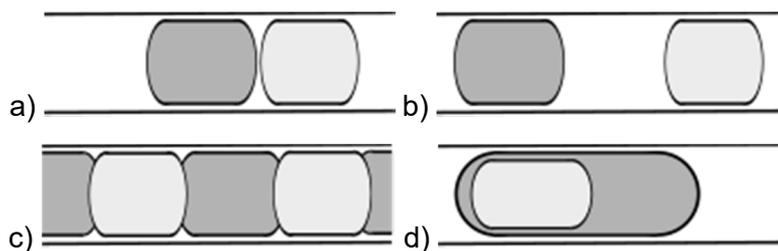


Abbildung 5-3: Mögliche Strömungsformen der dreiphasigen Pfropfenströmung: a) Doppelpfropfen b) getrennte Pfropfen c) Pfropfen-Ringströmung d) Doppelemulsion.

Im Folgenden soll die Stabilität dieser Strömungen betrachtet werden. Die Doppelpfropfenströmung entsteht durch unterschiedliche Pfropfengeschwindigkeiten, indem der schnellere Pfropfen den langsameren einholt und sich anschließend die dargestellte Strömung einstellt. Diese Strömungsform ist stabil, falls die einzelnen Doppelpfropfen eine konstante Geschwindigkeit vorweisen. Sollte dies nicht der Fall sein, würde es zu einer weiteren Kombination von Doppelpfropfen kommen. Die Pfropfengeschwindigkeit wird im nächsten Abschnitt näher untersucht.

Die Pfropfenströmung mit alternierender, getrennter Pfropfenfolge stellt einen Sonderfall dar. Diese Strömung kann stabil sein, falls sich beide Pfropfen mit (nahezu) gleicher Geschwindigkeit

bewegen und anfänglich durch Segmente aus kontinuierlicher Phase getrennt sind. Dies konnte experimentell mit Heptan als organischer Phase gezeigt werden (Abbildung 5-4). In allen anderen Fällen geht die Strömung nach gewisser Zeit in die Doppelpfropfenströmung über.



Abbildung 5-4: Dreiphasige Pfropfenströmung in einer Kapillare mit 1 mm ID und Heptan als organischer Phase mit getrennten dispersen Phasen.

Die Pfropfen-Ringströmung konnte nur mit einer kontinuierlichen wässrigen Phase und hohen Strömungsgeschwindigkeiten erzeugt werden. Eine stabile Strömung, ohne unregelmäßige Unterbrechungen durch Wassersegmente, konnte vereinzelt beobachtet werden. Diese Strömungen erwiesen sich allerdings als nicht reproduzierbar. Zudem liegt die kontinuierliche Phase nur als Wandfilm vor, wodurch die Eigenschaften der Pfropfenströmung verloren gehen.

Die umschließende Pfropfenströmung wurde bereits in anderen Arbeiten experimentell nachgewiesen [41], konnte in dieser Arbeit allerdings nicht erzeugt werden. Diese Strömungsform ist nicht stabil, da durch den Film des umschließenden Pfropfens kontinuierlich Masse vom vorderen Pfropfenbereich in den hinteren strömt. Dies führt zu einem schrumpfen des vorderen Bereichs, welches nach einer, vom Volumenstrom durch den umschließenden Film abhängigen Zeit, komplett verschwindet. Anschließend kommt es zu einem Reißen des Films und die Strömung geht in die Doppelpfropfenströmung über. Dieser Effekt wird bei Yue et al. zwar nicht explizit beschrieben, kann jedoch, anhand der publizierten Bilder der Strömung an verschiedenen Stellen der Kapillare, erahnt werden. Auch der nahezu instantane Zerfall von gebildeten Doppelemulsionen, wie er in Kapitel 3.4.3 beschrieben wurde, kann so erklärt werden. Somit stellt die Doppelpfropfenströmung die langfristig stabile Strömungsform einer dreiphasigen Pfropfenströmung dar.

In einer dreiphasigen Pfropfenströmung sind zwei verschiedenen Anordnungen der dispersen Phasen denkbar (Abbildung 5-5), diese sollte von der Pfropfengeschwindigkeit der dispersen Phasen bestimmt werden. Nach den obigen Überlegungen sollte, in einer Strömung mit Wandfilm, die schnellere Phase die langsamere Phase einholen und sich in einer Wiederholungseinheit, für einen ortsfesten Beobachter, die folgende Reihenfolge einstellen: Langsame disperse Phase, gefolgt von schneller disperser Phase und Segment aus kontinuierlicher Phase. In Abbildung 5-5 sind die theoretischen und beobachteten Reihenfolgen für verschiedene Systeme und Geschwindigkeiten dargestellt.

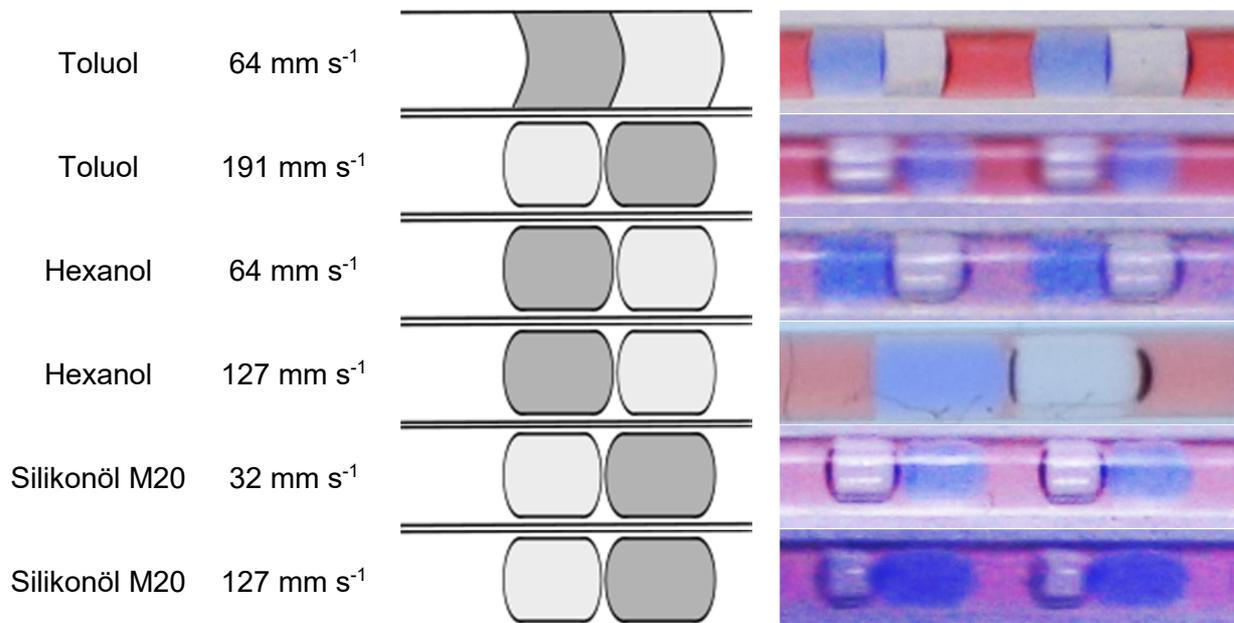


Abbildung 5-5: Theoretische, nach Bretherton berechnete Pfropfenreihenfolge und experimentell bestimmte Pfropfenreihenfolge bei unterschiedlichen mittleren Strömungsgeschwindigkeiten und unterschiedlichen organischen Phasen (rot) in 1 mm ID FEP-Kapillaren. Helles Grau entspricht in der Darstellung der Gasphase (transparent), dunkles Grau der wässrigen Phase (blau).

Die vorausgesagte Reihenfolge stimmt, für den Ansatz von Bretherton, mit den beobachteten Ergebnissen in allen Fällen, außer dem langsamen Toluol-System, überein. Die langsame Toluol-Strömung bildet bei dieser Geschwindigkeit keinen Wandfilm aus (Kapitel 5.2) und zeigt deshalb ein abweichendes Verhalten. Auf die Voraussage der Pfropfenreihenfolge für wandfilmlose Strömungen und auf die Voraussage des Wandfilmverlustes wird im Kapitel 5.2 eingegangen. Die Pfropfenreihenfolge kann somit anhand dieser Betrachtung vorausgesagt werden, falls beide disperse Phasen einen Wandfilm ausbilden.

Neben der Reihenfolge der dispersen Phasen kann bei der Doppelpfropfenströmung eine direkte Grenzfläche zwischen beiden dispersen Phasen existieren oder ein dünner Film der kontinuierlichen Phase die Pfropfen voneinander trennen. Eine Trennung der beiden dispersen Phasen ist energetisch begünstigt, wenn die Summe der Grenzflächenspannungen beider disperser Phasen zur kontinuierlichen Phase kleiner sind als die Grenzflächenspannung zwischen den dispersen Phasen. Negative Werte in Gleichung 5-1 lassen somit die Ausbildung eines kontinuierlichen Films vermuten.

$$\Gamma_2 = \gamma_{LDisp,LKonti} + \gamma_{G,LKonti} - \gamma_{G,LDisp} \quad (5-1)$$

Abbildung 5-6 zeigt Aufnahmen der Pfropfenströmung verschiedener Stoffsysteme, sowie den Wert von Gleichung 5-1. Der direkte Kontakt der dispersen Phasen in Abbildung 5-6a ist gut erkennbar. Der dünne kontinuierliche Film kann allerdings nur anhand der Pfropfenkrümmung erahnt werden. Für einen direkten Nachweis wurden die kontinuierlichen Phasen mit Fluoreszenzfarbstoff versetzt (Abbildung 5-7). In diesen Aufnahmen ist der kontinuierliche Film zwischen den Pfropfen erkennbar, Gleichung 5-1 erlaubt somit die Voraussage des Pfropfenkontaktes.

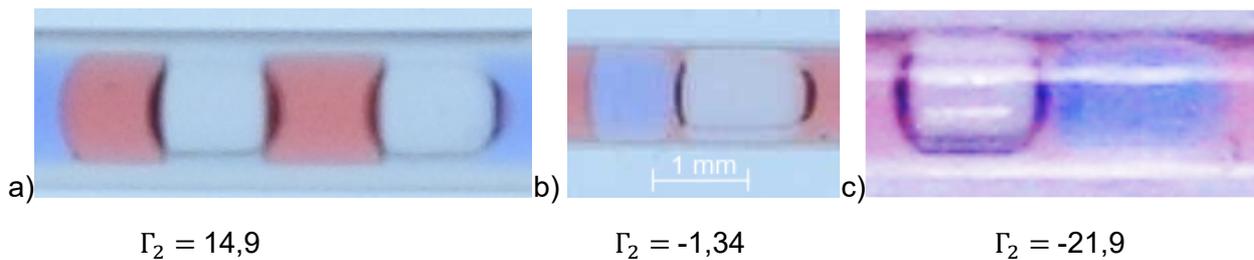


Abbildung 5-6: Aufnahmen des Kontaktpunktes zwischen disperser Flüssigphase und disperser Gasphase für verschiedene organische Stoffe und Γ_2 -Wert. a) Hexanol mit kontinuierlicher Wasserphase, b) kontinuierliche Hexanolphase c) Silikonöl M20. Kapillarmaterial: a) hydrophil beschichtetes PMMA mit 1 mm ID, b) und c) FEP mit 1 mm ID.

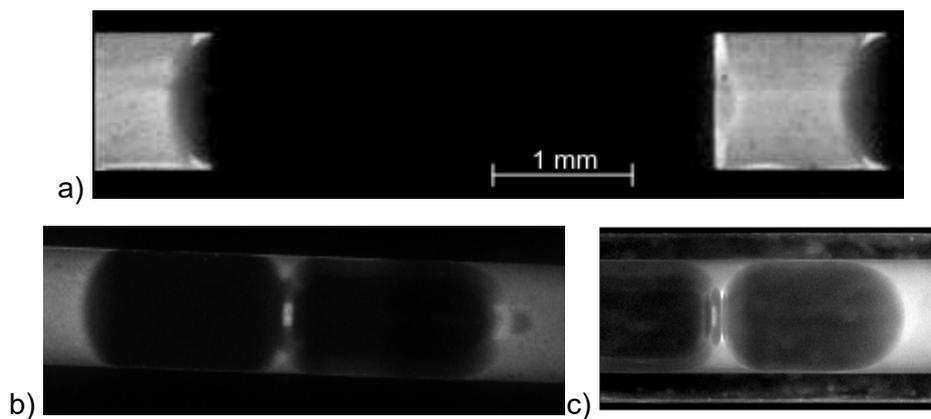


Abbildung 5-7: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen des Kontaktpunktes zwischen den dispersen Phasen. a) Hexanol mit kontinuierlicher Wasserphase, b) kontinuierliche Hexanolphase c) Silikonöl M20. Kapillarmaterial: a) hydrophil beschichtetes PMMA mit 1 mm ID, b) und c) FEP mit 1 mm ID

Eine Betrachtung der Pfropfengeschwindigkeiten und Phasengrenzflächen erlaubt somit sowohl eine Voraussage der entstehenden Strömungsform als auch der Pfropfenreihenfolge, sowie des möglichen direkten Kontaktes zwischen den dispersen Phasen.

5.2. Wandfilm

Die Ausbildung eines dünnen Wandfilms aus kontinuierlicher Phase ist eine der wichtigsten Eigenschaften einer LL-Pfropfenströmung, welche viele der charakteristischen Eigenschaften dieser Strömung bedingt. Für GL-Pfropfenströmungen konnten sowohl Strömungen mit als auch ohne Wandfilm nachgewiesen werden [60, 61, 70, 80, 117].

Der Wandfilm hat maßgeblichen Einfluss auf den Stofftransport und die Verweilzeitverteilung der Strömung. Das Auftreten oder Fehlen des Wandfilms stellt somit auch für dreiphasige Strömungen einen wichtigen Faktor dar. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, konnte auch in dreiphasigen Pfropfenströmungen ein Fehlen des Wandfilms beobachtet werden. Im Zuge dieses Kapitels soll der Verlust des Wandfilms näher untersucht werden und ein Vergleich von zwei und dreiphasigen Strömungen erfolgen.

5.2.1. Messmethode

Aufgrund der geringen Dicke von $<10\ \mu\text{m}$ ist eine direkte Beobachtung des Wandfilms nur schwer möglich, weshalb in dieser Arbeit indirekte Nachweismethoden genutzt werden.

Ein indirekter Nachweis des Wandfilms kann durch eine optische Auswertung der Strömung erfolgen. Eine Strömung mit Wandfilm weist bei niedrigen Geschwindigkeiten eine nahezu halbkugelförmige Front- und Heckkappenform auf, welche kaum durch die Strömung deformiert ist und einen Radius knapp unter dem Kapillarinnenradius besitzt. Eine Strömung ohne Wandfilm weist Front- und Heckkappen mit deutlich größerem Radius auf, da dieser die Kapillarwand mit dem dynamischen, vorrückenden (advancing) und zurückziehenden (receding) Kontaktwinkel berührt. Abbildung 5-8 zeigt dies als Skizzen und als mikroskopische Aufnahmen der Strömung. Ein optischer Nachweis der Existenz des Wandfilms ist somit möglich.

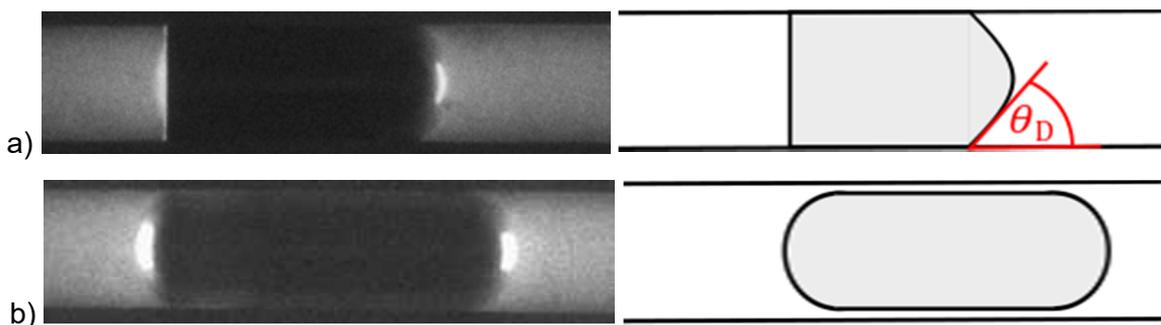


Abbildung 5-8: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen der a) Pfropfen- und b) Blockströmung und skizzierter Aufbau der Phasengrenzflächen.

Neben dem optischen Nachweis des Wandfilms kann auch die Geschwindigkeit der Pfropfen genutzt werden. Während sich Pfropfen in Strömungen ohne Wandfilm mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit durch die Kapillare bewegen, besitzen Pfropfen mit Wandfilm eine Pfropfengeschwindigkeit, welche über der mittleren Strömungsgeschwindigkeit liegt (Kapitel 2.3.3). Diese Geschwindigkeitsdifferenz kann an einer Messstrecke als Zeitdifferenz detektiert werden. Abhängig vom Stoffsystem und der Länge der Messstrecke kann dieser Geschwindigkeitsunterschied zu relativ kleinen Zeitdifferenzen führen, wie an den Beispielen in Abbildung 5-9 zu erkennen ist. Diese Nachweismethode setzt zudem eine genaue Kenntnis der geförderten Volumenströme und des Kapillar-ID voraus.

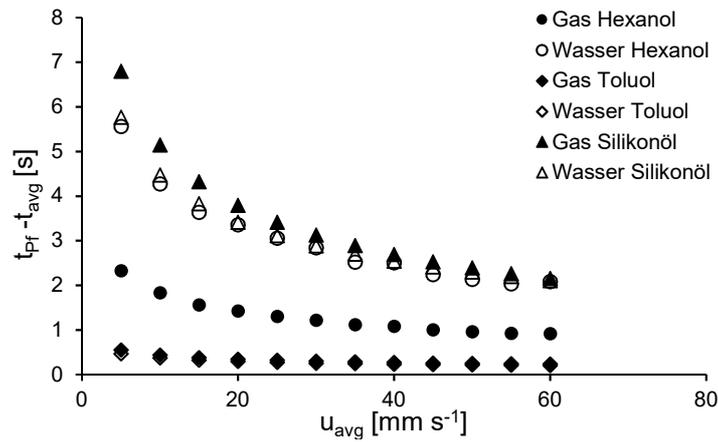


Abbildung 5-9: Zeitdifferenz zum Durchlaufen einer 1 m langen Messstrecke zwischen wässrigem Pfropfen oder Gaspfropfen und mittlerer Strömungsgeschwindigkeit in verschiedenen kontinuierlichen organischen Medien.

Als dritte Nachweismethode kann der Druckverlust einer Messstrecke genutzt werden, da sich der Druckverlust beider Strömungsformen stark unterscheidet (Kapitel 5.4). Der Druckverlust einer dreiphasigen Strömung mit 2-Pentanon als organischer Phase ist in Abbildung 5-10 gezeigt. Der Unterschied und der Übergang zwischen den beiden Strömungsformen ist klar erkennbar. Diese Nachweismethode ist allerdings nur für kontinuierliche Strömungen geeignet, da der Druckverlust eines einzelnen Pfropfens gering ist.

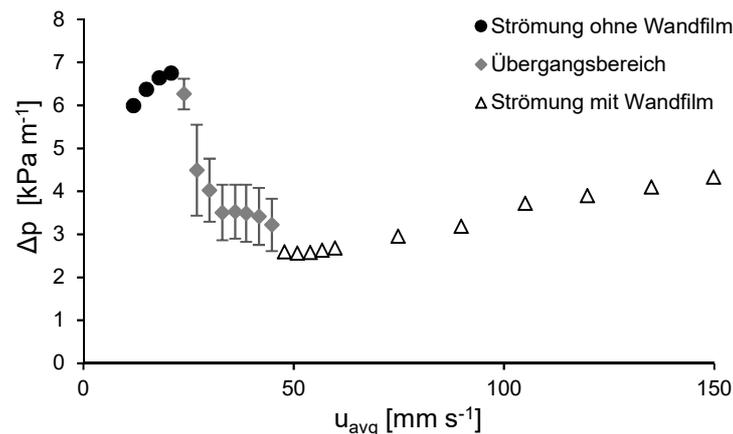


Abbildung 5-10: Druckverlust einer dreiphasigen Strömung mit Gas, Wasser und 2-Pentanon als organischer Phase und gleichen Phasenanteilen in einer 1 m langen Kapillare. 2-Pentanon bildet in der Pfropfenströmung die kontinuierliche Phase.

Der in diesem Beispiel erkennbare Übergangsbereich ist ein Resultat der Gaszufuhr mittels MFC. Das Gasvolumen in der Zuleitung und im MFC ist groß genug um einen Schwingungszustand zwischen den beiden Strömungsformen zu ermöglichen, wie in Abbildung 5-11 zu erkennen ist. Dabei wechselt die Strömung regelmäßig zwischen Block und Pfropfenströmung, was mit erheblichen Schwankungen in der Geschwindigkeit- und im Druckverlust einhergeht. Das Gasvolumen dient dabei als Speicher welches bei der langsamen Blockströmung einen Teil der eingeleiteten Gasmenge speichert und bei der schnelleren Pfropfenströmung in die Kapillare abgibt. Die Grenzen bilden dabei der maximale Druckverlust bei dem die Blockströmung noch stabil ist und die minimale Geschwindigkeit bei der es zu einem Übergang zur Blockströmung kommt. Der anfängliche Druckanstieg beim Einleiten der ersten Gassegmente in die einphasige, mit Flüssigkeit gefüllte, Kapillare ist der Beginn der Schwingungen.

In einem Aufbau mit geringem Gasvolumen, wie es mit der Elektrolysezelle erreicht werden kann, tritt dieser Übergangsbereich nicht auf.

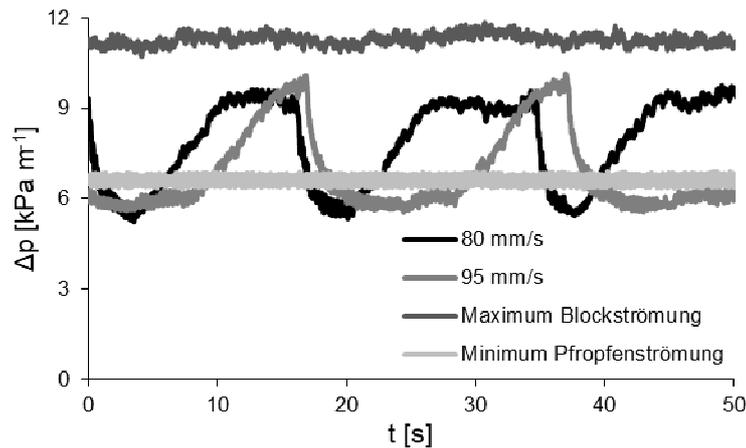


Abbildung 5-11: Schwingung zwischen Pfropfen- und Blockströmung mit 2-Pentanon als organische Phase und eingezeichneter minimalem bzw. maximalem stabilen Druckverlust der Pfropfen bzw. Blockströmung. Die Schwankungen resultieren aus dem Volumen der Gaszuleitung und dem Regelkreis des MFC.

Zur Untersuchung des Wandfilms erscheint die optische Methode am vielseitigsten, sodass diese für die folgenden Untersuchungen verwendet wird. Die Druck- und Geschwindigkeitsmessung wird ergänzend verwendet, wenn dies sinnvoll ist, um die Ergebnisse über eine zweite Methode zu verifizieren.

Der Aufbau besteht aus einer Messkapillare und einem X71 Fluoreszenzmikroskop von Olympus mit einer Luca^{EM} DL-658M CCD-Kamera. Das Mikroskop erlaubt sowohl klassische Durchlichtbeobachtungen als auch Fluoreszenzbeobachtungen. Eine PMMA-Wanne, welche mit einer Immersionsflüssigkeit aus 90,7% Wasser und 9,3% Glycerin gefüllt ist, reduziert die optischen Verzerrungen durch die runde FEP-Kapillare. Zusätzlich können EESx11 07 Lichtschranken oder D9A-C3 Drucksensoren von AirCom Pneumatic GmbH am Anfang und Ende der Messstrecke installiert werden. Die Gaszufuhr erfolgt über eine Elektrolysezelle, sodass einzelne Pfropfen und kontinuierliche Strömungen untersucht werden können.

Um einen optimalen Kontrast zwischen den Phasen zu erhalten, werden Fluoreszenzfarbstoffe verwendet. Für die Wasserphase wird Natriumfluorescein (Log Pow = -0,67) [204] verwendet, während Nilrot (Log Pow = 4,38) [205] für die organischen Phasen genutzt wurde. Um einen Einfluss der Fluoreszenzfarbstoffe auf die Messergebnisse, durch eine relevante Änderung der Stoffeigenschaften, auszuschließen, werden Vergleichsversuche ohne Farbstoffe durchgeführt und mit dem Durchlichtmikroskop untersucht. Alle im Folgenden präsentierten Versuche wurden mit Fluoreszenzfarbstoffen durchgeführt, wiesen aber keine messbaren Abweichungen zu den Vergleichsversuchen auf.

Dieser Aufbau erlaubt neben dem Nachweis des Wandfilmes auch eine Bestimmung der dynamischen Kontaktwinkel in der Strömung. Eine Bestimmung der statischen Kontaktwinkel ist mit diesem Aufbau ebenfalls möglich. Die Bestimmung der Winkel erfolgt händisch mit einem unterstützenden Matlab-Skript. Diese Winkelbestimmung weist einen Fehler auf, welcher unter 3° liegt, weshalb ein Fehler von 3° für alle Winkelmessungen angenommen wird. Zusätzlich wurden die statischen Kontaktwinkel mittels Gleichung 5-2 durch die Messung der kapillaren Steighöhe bestimmt.

$$\theta_{s,i} = \arccos \frac{d_{Kap} g \rho_i}{\gamma_{G,i}} \quad (5-2)$$

Eine Messung der Kontaktwinkel in konventionellen Messapparaturen war aufgrund der Krümmung und des geringen ID nicht möglich. Versuche FEP-Platten zu verwenden, führten ebenfalls zu keinen verwendbaren Ergebnissen, da das Material andere Oberflächeneigenschaften und damit auch Kontaktwinkel als die Kapillaren aufwies.

5.2.2. Vergleich von Zwei- und Dreiphasenströmungen und Hysterese

In der Literatur wird der Wandfilmverlust nur für GL-Strömungen beschrieben [60, 70], während für LL-Strömungen, soweit dem Autor bekannt, immer ein Wandfilm beobachtet wurde [28, 48].

In allen, während der Erstellung dieser Arbeit am Lehrstuhl CVT durchgeführten, mikroverfahrenstechnischen Versuchen wurde nur in einem Fall ein möglicher Wandfilmverlust beobachtet. Der Versuch erfolgte im Zuge eines anderen Projekts und konnte nicht reproduziert werden. Dabei kam es in einer Wasser-Silikonöl-Strömung in einer 1,6 mm ID Borosilikatglaskapillare bei niedrigen Geschwindigkeiten zu einer lokalen und reversiblen Änderung der Kappenform. Eine genauere Untersuchung dieses Effektes ist nicht erfolgt und konnte nach einer Reinigung des Versuchsaufbaus nicht reproduziert werden. Der Effekt kann somit wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der Kapillare zurückgeführt werden und eine teilweise Änderung der Benetzbarkeit erscheint wahrscheinlicher als ein stabiler Verlust des Wandfilms.

Somit kann für dreiphasige Strömungen die Hypothese aufgestellt werden, dass die disperse Flüssigphase immer bestrebt ist einen Film auszubilden und nur die Gasphase alleine in einer stabilen Strömung ohne Wandfilm vorliegen kann. Aus dieser Annahme lassen sich Voraussagen zum Verhalten dreiphasiger Strömungen treffen.

Wie in Abbildung 5-12a dargestellt, laufen die dispersen Pfropfen aufgrund ihrer höheren Pfropfengeschwindigkeit auf die Gaspfropfen auf. An diesem Punkt gibt es zwei Möglichkeiten, zum einen kann der Wasserpfropfen seinen Wandfilm verlieren, da die kontinuierliche Phase über den Film abfließt, oder der Wasserpfropfen erhöht die Geschwindigkeit des Gaspfropfens und dieser bildet dadurch einen Wandfilm aus (Abbildung 5-12b und c).



Abbildung 5-12: Auflaufen eines Flüssigkeitspfropfens auf ein Wandfilmloses Gassegment a) und mögliche Folgen b) und c). Kontinuierliche, organische Phase: Weiß, Wasserphase: Dunkelgrau, Gasphase: Hellgrau.

Im ersten Fall sollten sich die Geschwindigkeitsbereiche, in denen kein Wandfilm vorliegt, zwischen zwei- und dreiphasigen Strömungen nicht unterscheiden. Im zweiten Fall sollte die dreiphasige Strömung ohne Film nur in einem niedrigeren Geschwindigkeitsbereich vorliegen.

In allen Fällen liegen die Phasen, für den ortsfesten Beobachter, in der festen, zeitlichen Reihenfolge Gasphase, zweite flüssige Phase und ehemals kontinuierliche Phase der Wiederholungseinheit vor.

Die Voraussagen wurden an unterschiedlichen Stoffsysteme überprüft. Mehrere zwei- oder dreiphasige Wiederholungseinheiten wurden erzeugt und die Strömung anschließend komplett gestoppt, sodass der eventuell vorhandene Wandfilm verloren ging. Die Strömung wurde anschließend wieder auf unterschiedliche Geschwindigkeiten beschleunigt und im Messaufbau auf einen Wandfilm untersucht. Die Ergebnisse für alle untersuchten Stoffsysteme sind in Abbildung 5-13 dargestellt, in keinem Fall ist ein signifikanter Unterschied zwischen zwei- und dreiphasigem Systemen zu erkennen. Somit konnte nachgewiesen werden, dass die Gasphase das Verhalten einer dreiphasigen Strömung bestimmt und Ergebnisse von zweiphasigen auf dreiphasige Systeme übertragen werden können.

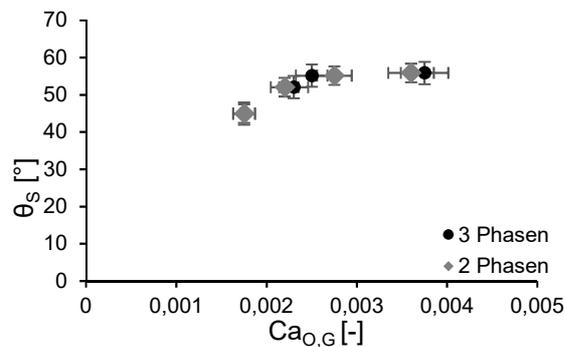


Abbildung 5-13: Vergleich des Übergangs zwischen Pfropfen- und Blockströmung für beschleunigte zwei- und dreiphasige Strömungen.

Dieses Ergebnis erlaubt auch die im Kapitel 5.1 erfolgte Voraussage der Pfropfenreihenfolge innerhalb der Wiederholungseinheit auf Strömungen ohne Wandfilm auszudehnen. In der Blockströmung bildet die Gasphase, unabhängig von der theoretischen Pfropfengeschwindigkeit, immer die vordere Phase des Doppelpfropfens der sonst dispersen Phasen. Ein Kriterium, wann die Strömungsformen ineinander übergehen, steht noch aus und wird im weiteren Verlauf weiter untersucht.

Ein Wechsel zwischen einer Strömung mit und ohne Wandfilm kann über eine Änderung der Geschwindigkeit erfolgen, was in einem nächsten Versuch verifiziert wurde (Abbildung 5-14). Dabei war die benötigte Geschwindigkeit für den Wechsel abhängig vom Ausgangszustand, was auf einen Hystereseeffekt hindeutet.

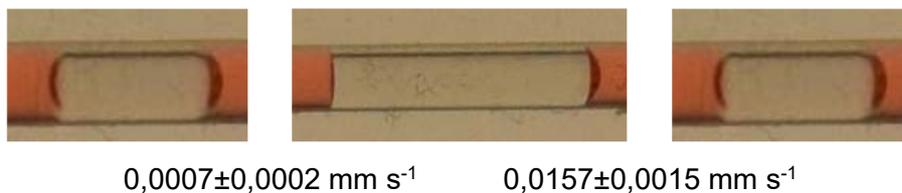


Abbildung 5-14: Wechsel von Pfropfen- zur Blockströmung und zurück zur Pfropfenströmung für Decanol und Gas sowie die Geschwindigkeit an den Übergangspunkten in einer 1 mm ID FEP-Kapillare.

Dieser Effekt wird genauer untersucht, indem neben der Beschleunigung einer langsamen Strömung auch das Abbremsen einer schnellen Strömung betrachtet wird. Dabei wurde in einem ersten Schritt eine Geschwindigkeit bestimmt, bei welcher die Strömung über einen Wandfilm verfügt. Die Abbremsversuche wurden ebenfalls für zwei- und dreiphasige Systeme durchgeführt, um einen Einfluss der dritten Phase zu überprüfen. Abbildung 5-15 zeigt die Ergebnisse der Versuche, eine Hysterese ist klar zu erkennen. Die Vergangenheit einer Strömung und damit die Erzeugung dieser Strömung, sowie eventuell erfolgte Wechsel der Strömungsgeschwindigkeit sind somit relevant für das Strömungsbild.

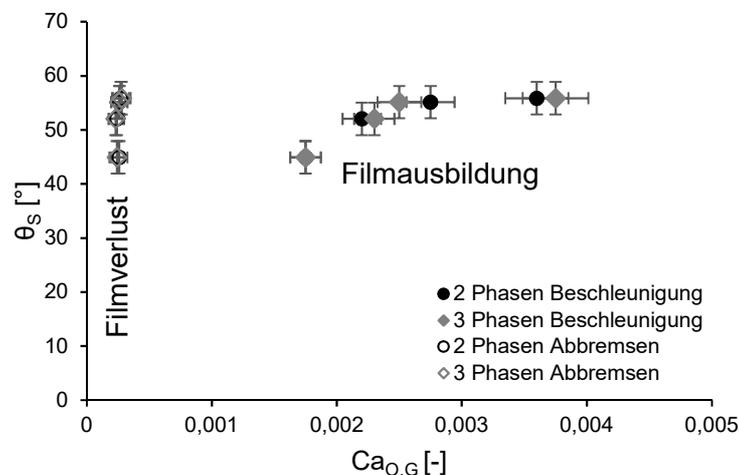


Abbildung 5-15: Beschleunigungsversuche für zwei- und dreiphasige Strömungen und Abbremsversuche für zwei- und dreiphasige Strömungen in einer 1 mm ID FEP-Kapillare.

5.2.3. Modelle für die Übergangspunkte

Nachdem das grundsätzliche Verhalten der dreiphasigen Blockströmung untersucht wurde, wird im Folgenden der Übergang zwischen Block- und Pfropfenströmung genauer betrachtet. Wie im Kapitel 2.3.2 beschrieben, existieren theoretische Herleitungen für die Ausbildung eines kontinuierlichen Films auf einer trockenen Oberfläche. Diese wurden sowohl für Platten als auch Kapillaren entwickelt.

Snoeijer et al. entwickelten ein halbanalytisches Modell, welches den Filmverlust auf einer glatten ebene voraussagt (Kapitel 2.3.2 Gleichungen 2-13 -2-15) [71]. Gao et al. leiteten für runde Kapillaren einen theoretischen Wert für die kritische Kapillarnummer her, wiesen aber bereits in ihrer Arbeit darauf hin, dass der Übergang experimentell bei einer kleineren Kapillarnummer erfolgt (Kapitel 2.3.2 2-17) [76]. Für Kapillaren entwickelten Quéré [60] und Lee et al. [70] empirische Modelle,

basierend auf deren experimentellen Ergebnissen. Quéré ermittelte für den Zusammenhang zwischen der kritischen Kapillarzahl Ca_{Krit} , ab der sich ein Film ausbildet, und θ_{SR} den in Gleichung 5-3 gezeigten Zusammenhang, wobei er den Exponenten e_2 in einer doppelt logarithmischen Darstellung von Ca und θ_{SR} als $2,96 \pm 0,1$ bestimmte und $e_2 = 3$ annahm [60]. Der Faktor e_1 ist dabei ein Fitfaktor, welcher die Kanalgeometrie berücksichtigt. Quéré nahm $e_1 = 15 \pm 2$ an.

$$Ca_{Krit} = \frac{1}{9e_1\sqrt{3}} \theta_{SR}^{e_2} \quad (5-3)$$

In Gegensatz dazu entwickelten Lee et al. ein Modell, welches auf der Flüssigphasenleerrohrgeschwindigkeit und bestimmten Kontaktwinkelbereichen beruht (Gleichung 5-4) [70]. $Q_{L,Krit}$ ist dabei die normierte kritische Leerrohrgeschwindigkeit mit $Q_{L,Krit} = 1$ am kritischen Punkt. Q_L ist die Leerrohrgeschwindigkeit der flüssigen Phase und f_1 und f_2 stellen empirisch ermittelte Parameter dar. Für $\theta_s < 50^\circ$ gilt $f_1 = 0,00185$ und $f_2 = 0,0309$, während im Bereich $50^\circ < \theta_s < 90^\circ$ $f_1 = -0,254$ und $f_2 = 0,324$ gilt.

$$Q_{L,Krit} = \frac{Q_L}{f_1 + f_2 \theta_s} \quad (5-4)$$

Diese Modelle dienen alle der Beschreibung der Ausbildung eines Films auf einer trockenen Oberfläche und können somit genutzt werden, um die Ergebnisse der Beschleunigungsversuche zu berechnen.

Für eine bessere Datengrundlage werden mehrere Alkohole und Alkane untersucht. Abbildung 5-16 zeigt die Ergebnisse. Sowohl die kritische Kapillarzahl als auch der statische Kontaktwinkel steigen in beiden homologen Reihen mit der Kettenlänge an. Abbildung 5-17a zeigt die Auftragung der statischen Kontaktwinkel über die kritische Kapillarzahl. In der Abbildung 5-17a wurden die Ergebnisse von Quéré ergänzt, welcher zweiphasige Versuche in einer 1 mm ID PTFE Kapillare durchgeführt hatte [60]. Beide Datensätze zeigen einen ähnlichen Trend und bestätigen die in dieser Arbeit gemessenen Ergebnisse.

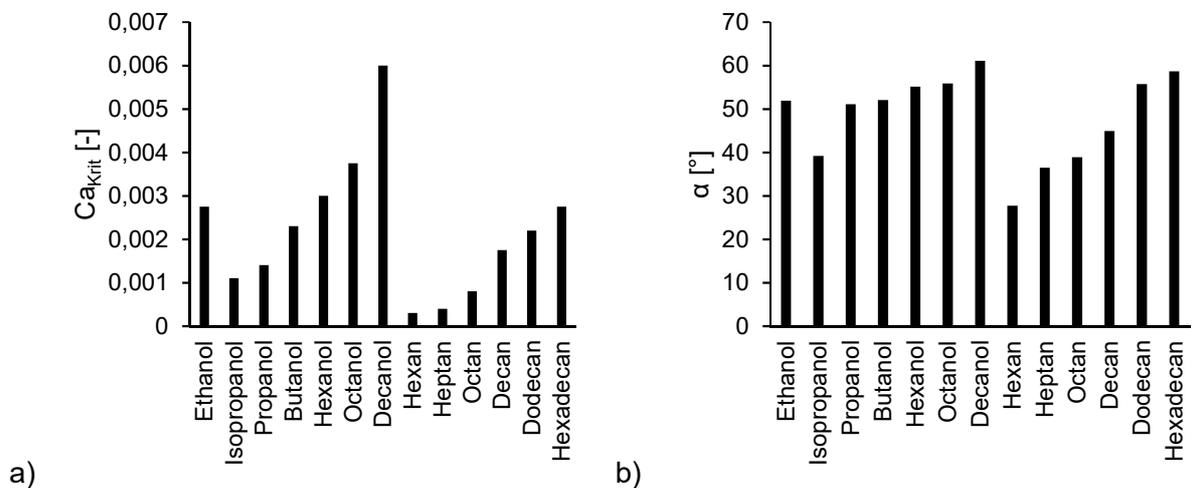


Abbildung 5-16: a) Kritische Kapillarzahl und b) statischer Kontaktwinkel für verschiedene organische Stoffe.

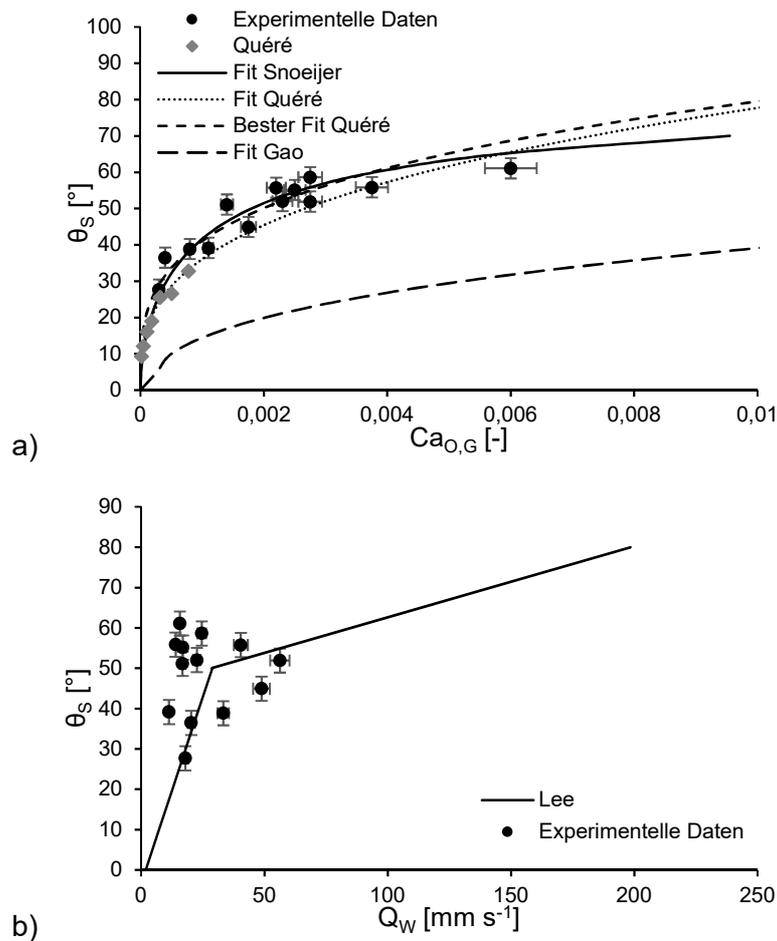


Abbildung 5-17: a) Auftragung der kritischen Kapillarzahl und des statischen Kontaktwinkels der in Abbildung 5-16 aufgeführten Stoffe und Fitfunktionen von Gao et al. [76], Quéré [60] und Snoeijer et al. [71]. b) Auftragung der Gesamtgeschwindigkeit und des statischen Kontaktwinkels der in Abbildung 5-16 aufgeführten Stoffe mit der Fitfunktion von Lee et al. [70].

In Abbildung 5-17a sind ebenfalls die Fitfunktionen der Modelle von Gao et al., Quéré und Snoeijer et al. eingezeichnet. Wie bereits von Gao et al. selbst angemerkt, sagt ihr Modell die Filmbildung erst bei deutlich höhere Kapillarzahlen voraus und ist somit nicht zur Vorhersage geeignet. Für Snoeijer et al. ergibt sich, mit angepasstem Fit, eine gute Vorhersage, obwohl das Modell für eine planare Geometrie entwickelt wurde. Allerdings sinkt, durch die veränderte Geometrie und abweichende Oberflächeneigenschaften, der Wert h_r auf 48 % des in der Veröffentlichung beschriebenen Wertes ab. Das Modell von Quéré erlaubt für die veröffentlichten Wertebereiche $e_1 = 3$ und $e_2 = 16$ (15 ± 2) bereits einen guten Fit, welcher durch Anpassen der Parameter, gezeigt in der Kurve Bester Fit Quéré, noch weiter verbessert werden kann. Es ergeben sich die Parameter $e_1 = 2,71$ und $e_2 = 21,98$. Abbildung 5-17-b zeigt, unter der Annahme einer reinen Flüssigphasenströmung, die gemessenen kritischen Geschwindigkeiten und den Fit von Lee et al., welcher im Gegensatz zu den anderen Modellen nicht die Kapillarzahl verwendet. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell sind hier gering.

Aufgrund der unterschiedlichen Versuchsdurchführungen können die, bei kontinuierlichen Geschwindigkeiten, ermittelten Daten von Lee et al. und die, auf der Geschwindigkeitsänderung einzelner Pfropfen beruhenden, Ergebnisse der Beschleunigungs- und Abbremsversuchen (siehe 5.2.2) nur eingeschränkt miteinander verglichen werden. Aus diesem Grund werden kontinuierliche zweiphasige Gas-Hexanol- und Gas-Toluol-Strömungen mit einem T-Kontaktor erzeugt, um einen Vergleich bei identischer Versuchsdurchführung zu ermöglichen. Die beiden Stoffsysteme wurden, aufgrund der unterschiedlichen Viskosität und Oberflächenspannung bei ähnlichen statischen Kontaktwinkeln, ausgewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-18 dargestellt und es ist deutlich, dass auch für die kontinuierlichen Versuche die Flüssigphasenleerrohrgeschwindigkeit kein geeignetes Kriterium ist (Abbildung 5-18a). Aufgrund der unterschiedlichen Viskosität und Oberflächenspannung findet der Übergang in

unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereichen statt. Eine Darstellung über die Leerrohrkapillarzahl zeigt ein nahezu identisches Verhalten für Toluol und Hexanol. Der Unterschied liegt in den geringfügig anderen statischen Kontaktwinkeln. Zudem zeigt sich in beiden Abbildungen sowohl eine Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit der Gas- als auch der Flüssigphase.

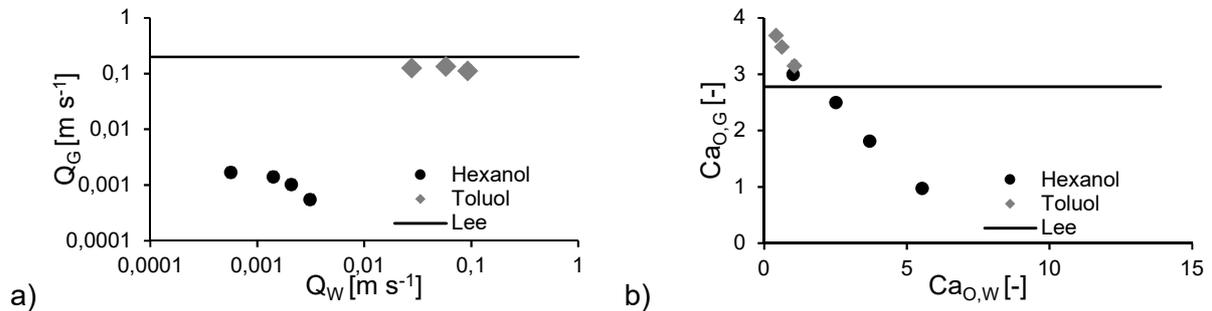


Abbildung 5-18: Vergleich des Modells von Lee et al. [70] mit den Ergebnissen kontinuierlicher zweiphasiger Versuche: Auftragung gegen a) die Flüssigphasenleerrohrgeschwindigkeit und b) die aus dieser Geschwindigkeit berechnete Flüssigphasenleerrohrkapillarzahl.

Für die Abbremsversuche existieren keine Modelle in der Literatur. Durch eine Betrachtung der relevanten Einflussgrößen kann allerdings ein Zusammenhang hergeleitet werden: Die Form des Gaspfropfen wird, durch die, durch die Oberflächenspannung bestimmte, Bestreben die Oberflächenenergie zu minimieren und die, dieses Bestreben hemmende, Viskosität der Flüssigkeit bestimmt. Das Verhältnis dieser beiden Größen ergibt die charakteristische Relaxationsgeschwindigkeit u_{Relax} eines Pfropfens (Gleichung 5-5). Die Kapillarzahl kann somit als Verhältnis zwischen der Pfropfengeschwindigkeit und der charakteristischen Relaxationsgeschwindigkeit angesehen werden (Gleichung 5-6).

$$u_{Relax} = \frac{\gamma_{i,j}}{\eta_i} \quad (5-5)$$

$$Ca = \frac{u_{pf}}{u_{Relax}} \quad (5-6)$$

Für sehr kleine Kapillarzahlen nehmen die Pfropfen somit die, durch die Oberflächenspannung vorgegebene, Kugelform an. An einem bestimmten Punkt kommt es, durch die zunehmende Verformung des Pfropfens zur Kugel, zu einem Kontakt mit der Wand, worauf sich der durch die Benetzungseigenschaften vorgegebene Kontaktwinkel einstellt und der Wandfilm über die gesamte Pfropfenlänge verloren geht. Falls die Kapillarzahl $Ca^+ < Ca_{krit}$ ist, kommt es zu keiner neuen Ausbildung des Films, und die Pfropfenströmung geht permanent in eine Blockströmung über. Der erste Kontaktpunkt zwischen Phasengrenzfläche und Kapillarwand, welcher den Übergang auslöst, ist abhängig von der Wandrauigkeit h_{Wand} des Kapillarmaterials und tritt bei $h_{Film} = h_{Wand}$ auf. Durch Umformen von Gleichung 2-19 und Einfügen eines Fitparameters q_1 kann Ca^+ für eine bekannte Wandrauigkeit bestimmt werden.

$$Ca^+ = \left(\frac{h_{Wand}}{0,67(1-5h_{Wand})} \right)^{3/2} + q_1 \quad (5-7)$$

Ein Vergleich zwischen der Wandrauigkeit des Kapillarmaterials und der Wandfilmdicke am Übergangspunkt wird in Kapitel 5.2.5 vorgenommen.

5.2.4. Kontaktoreinfluss, Kapillardurchmesser und Gasblockzerfall

Wie bereits gezeigt wurde, sind die Systemvergangenheit und der Kontaktor ein wichtiger Einflussfaktor auf die entstehende Strömung. Deshalb wurde der Einfluss eines Doppel-T-Kontaktors und eines Doppel-Koaxial-Kontaktors verglichen. Beim Doppel-Koaxial-Kontaktor wird die kontinuierliche Phase als ringförmiger Film um die existierende zweiphasige Strömung gelegt. Somit ist ein Verhalten ähnlich dem der Abbremsversuche (siehe 5.2.2) zu erwarten, da zu Beginn ein Wandfilm im Kontaktor entsteht. Im Doppel-T-Kontaktor sollte die seitliche Zugabe der kontinuierlichen Phase zu der filmlosen, zweiphasigen Gas-Wasser-Strömung zu einem

Verhalten ähnlich der Beschleunigungsversuche (siehe 5.2.2) führen, da die Gasphase zu Beginn keinen Film aufweist.

Tabelle 5-1 zeigt die Übergangspunkte für beide Kontaktoren für das Gas-Wasser-Hexanol-System, sowie die Übergangspunkte in den Abbrems- und Beschleunigungsversuchen.

Tabelle 5-1: Übergangspunkte von der Block- zur Pfropfenströmung für eine kontinuierliche Strömung mit Doppel-T-Kontaktor und doppeltem koaxialen Kontaktor, sowie die Übergangspunkte der Abbrems- und Beschleunigungsversuche für das Gas-Wasser-Hexanol-System.

	$Ca_{0,G}$ [-]
Doppel-T-Kontaktor	0,0025
Block- zu Pfropfenströmung	0,00275
Doppel-Koaxial-Kontaktor	0,0006
Pfropfen- zu Blockströmung	0,00025

Der Doppel-T-Kontaktor erzeugt, wie vermutet, einen Übergangspunkt, welcher mit den Beschleunigungsversuchen identisch ist. Der Doppel-Koaxial-Kontaktor hingegen besitzt einen Übergangspunkt, welcher zwar nah an dem der Abbremsversuche liegt, aber noch signifikant darüber liegt. Eine Erklärung für diesen Unterschied ist, dass der erste Kontakt zwischen der sich im zweiten Kontaktor ausbildenden Gasblase und der Außenwand des Kontaktorkonus an einem Punkt mit größerem ID stattfindet. Die in den Abbremsversuchen berechnete Kapillarzahl von 0,00025 wird für die gegebenen Volumenströme bei einem ID von 1,55 mm erreicht. Aus der Geometrie des Kontaktors (Abbildung 3-12a) ergibt sich daraus ein Abstand von 0,476 mm vom Beginn der Kapillare. Dieser Kontaktpunkt liegt, für den eingestellten Nadelabstand von 0,75 mm, nah an dem nach Kapitel 3.4.2 berechneten Kontaktpunkt von 0,575 mm. Dies zeigt den Einfluss des Kontaktors auf den erzeugten Strömungszustand und ermöglicht es bereits vor dem Aufbau des Prozesses den für die gewünschte Strömungsform optimalen Kontaktor auszuwählen.

Die Strömungsformen ohne Wandfilm sollten durch die geringere Phasengrenzfläche einen reduzierten Stofftransport aufweisen (Kapitel 6.1) und wegen der kompletten Segmentierung der einzelnen Phasen, die Verweilzeitverteilung eines idealen Strömungsrohrs besitzen. Je nach Anforderung an den Prozess können somit beide Strömungsformen, in bestimmten Teilen des Gesamtprozesses, vorteilhafter sein. Eine Möglichkeit zur Änderung der Strömungsform innerhalb des Kapillarreaktors wäre somit ein wünschenswerter Freiheitsgrad. Da der Übergang von der Kapillarzahl bestimmt wird, muss diese innerhalb des Reaktors angepasst werden. Viskosität und Oberflächenspannung sind Parameter die sich nicht wesentlich beeinflussen lassen, ohne die eigentliche Funktion des Reaktors zu beeinflussen. Die Geschwindigkeit kann zwar direkt über den Volumenstrom beeinflusst werden, dieser Einfluss wirkt aber auf den gesamten Reaktor und ist somit nicht geeignet, um den Strömungszustand in Teilen des Reaktors zu steuern. Der Durchmesser erlaubt hingegen die Geschwindigkeit, bei konstantem Volumenstrom, in bestimmten Teilen des Reaktors zu variieren.

Es wurde bereits vermutet, dass der Durchmesser eine wichtige weitere Einflussgröße, für den Strömungszustand, darstellt. Aufgrund des Aufwands wurden allerdings keine detaillierten Untersuchungen dieses Parameters erstellt, da diese den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden. Diese Effekte sollten in einer anderen Arbeit näher und mit dem notwendigen Detail untersucht werden. In dieser Arbeit soll nur die Möglichkeit untersucht werden den Strömungszustand innerhalb eines Kapillarreaktors zu beeinflussen.

Um Einflüsse des Kapillarmaterials zu minimieren, wurden nur FEP Kapillaren des gleichen Herstellers verwendet. Tabelle 5-2 zeigt die Ergebnisse für Beschleunigungsversuche mit Hexanol für die drei verfügbaren Durchmesser.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Variation des Durchmessers, für bestimmte Volumenströme, eine Änderung des Strömungszustands ermöglicht und eine Anpassung innerhalb eines Kapillarreaktors ermöglicht. Die Ergebnisse der Abbremsversuche mit 0,5 und 1,6 mm ID unterlagen großen Messproblemen und könnten von den tatsächlichen Werten abweichen, aber nicht in dem Maße, dass die obige Aussage beeinflusst wird. Die Abweichung des

Beschleunigungsversuches mit 1,6 mm ID kann durch Betrachtung der Bond-Zahl erklärt werden, welche für diesen Wert nahe eins liegt und einen Einfluss der Gravitationskraft nahelegt. Die Bond-Zahl $Bd = (\rho_L - \rho_G) g d_{Kap} (\delta \sigma)^{-1}$ beschreibt dabei das Verhältnis der Gravitationskraft zu der Oberflächenkraft. Insgesamt zeigt diese kurze Betrachtung, dass der Durchmesser ein wichtiger Parameter ist, der näher untersucht werden muss.

Tabelle 5-2: Übergangspunkte von der Block- zur Pfropfenströmung und Bond-Zahl für verschiedene ID.

d_{Kap} mm	$Ca_{0,G}$ -	Bd -
1,6	0,0005	0,792
1	0,00275	0,309
0,5	0,0025	0,077

Neben dem Durchmesser wurde auch ein möglicher Einfluss der Gaspfropfenlänge untersucht. Abbildung 5-19 zeigt die Ergebnisse für Hexanol. Es zeigt sich, dass keine oder nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Pfropfenlänge besteht. Dies steht im Einklang mit den vorgestellten und verwendeten Modellen, welche nur die Bildung des Films an der vorderen Gasphasengrenzfläche betrachten.

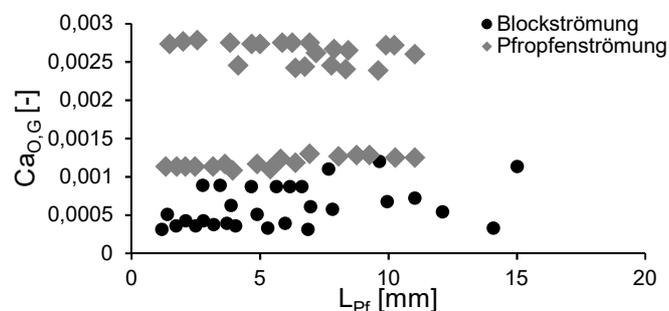


Abbildung 5-19: Einfluss der Gaspfropfenlänge auf den Übergangspunkt von der Block- zur Pfropfenströmung.

Ein anderer Effekt konnte dabei beobachtet werden: Lange Gaspfropfen zerfielen in vielen Fällen in zwei kürzere Pfropfen, bei denen der vordere Pfropfen über einen Wandfilm verfügte, während der hintere Pfropfen keinen Film aufwies (Abbildung 5-20)

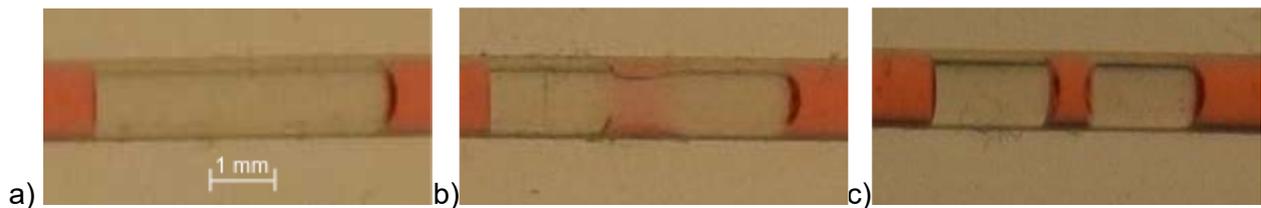


Abbildung 5-20: Von a) nach c) Zerfall eines Gassegments ohne Film durch Einschnüren des Wandfilms an der Kontaktlinie in einen vorderen Pfropfen und ein hinteres Segment ohne Film in einer 1 mm ID Kapillare mit Hexanol als organischer Phase.

Dieser beobachtete Effekt steht im Einklang mit den Beobachtungen von Zhao et al. [59] und den Modell von Snoeijer et al. (Kapitel 2.3.2 Gleichung 2-13 bis 2-16) [71]. Aufgrund der festen Grenzflächengeschwindigkeit u^* des sich ausbildenden Films kommt es bei $u_{avg} > u^*$ zu einer Akkumulation vom Material im dickeren Filmsegment. Dies führt zu einer regelmäßigen Abschnürung von Gaspfropfen mit Film und einer konstanten Pfropfenlänge. Dieser Effekt verläuft analog zur Aufspaltung eines Flüssigkeitsstrahls durch die Plateau-Rayleigh-Instabilität [59].

5.2.5. Einfluss der Wandrauigkeit

Ładosz et al. vermuteten, dass der Verlust des Wandfilm mit der Rauigkeit des Wandmaterials zusammenhängt [43]. Diese Vermutung wurde anhand der Beschleunigungsexperimente überprüft, da Ładosz et al. kontinuierliche Versuche mit einem Doppel-T-Kontaktor durchgeführt haben und somit dieser Übergangspunkt relevant ist. Abbildung 5-21 zeigt die Filmdicken am

Übergangspunkt dieser Versuche. Die in Abbildung 5-21a eingezeichnete Wandrauigkeit wurde für die 1 mm ID Kapillare mittels REM-Aufnahmen (Abbildung 5-21b) anhand der Tiefenschärfe abgeschätzt. Ein Zusammenhang zwischen Wandfilmdicke, Wandrauigkeit und Übergangspunkt ist dabei, für die Beschleunigungsversuche, nicht zu erkennen. Da Ładosz et al. im ersten Kontaktor nicht die beiden dispersen Phasen, sondern Heptan und Wasser, zusammengeführt haben sowie abweichende Wandmaterialien und ID verwenden, ist es denkbar, dass der Verlust des Wandfilms in diesem Fall, ähnlich dem Verhalten im doppelt coaxialen Kontaktor, erst bei der unteren Grenze eintritt, was im Einklang mit den Vermutungen in dieser Arbeit stünde.

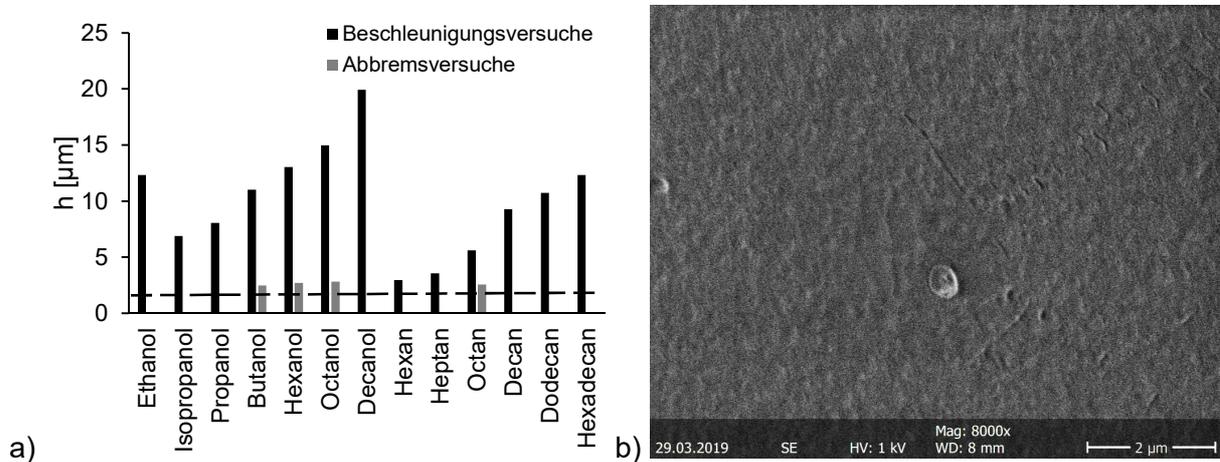


Abbildung 5-21: a) Filmdicken am Übergangspunkt von der Block- zur Pfropfenströmung und von der Pfropfen- zur Blockströmung, sowie die abgeschätzte Wandrauigkeit (2 µm) - - und b) REM-Aufnahmen der Kapillare zur Abschätzung der Wandrauigkeit.

Die abgeschätzte Wandrauigkeit ist in guter Übereinstimmung mit der Wandfilmdicke am Übergangspunkt der Abbremsversuche und liegt somit einen Zusammenhang zwischen beiden Größen nahe. Dies bestätigt somit Gleichung 5-7 und die Vermutung, dass des Wandfilmverlusts beim ersten Kontakt von Phasengrenzfläche und Wandmaterial eintritt. Die Ausbildung des Wandfilms ist somit nicht direkt abhängig von der Wandrauigkeit und wird nur durch die Kapillarzahl und den statischen Kontaktwinkel bestimmt, also den Benetzungseigenschaften und dem Verhältnis von Pfropfengeschwindigkeit zu charakteristischer Relaxationsgeschwindigkeit der Phasengrenzfläche, und kann über Gleichung 5-3 oder 2-13 bis 2-15 abgeschätzt werden. Der Verlust des Wandfilms wiederum ist von der Kapillarzahl, sowie der Wandrauigkeit abhängig und ist unabhängig vom Kontaktwinkel. Eine Berechnung dieses Übergangspunkt ist mittels Gleichung 5-7 möglich. Oberhalb von Ca_{krit} und unterhalb von Ca^+ stellt sich ein stabiler Zustand ein, dazwischen sind beide Zustände möglich und werden massiv von der Wahl des Kontaktors beeinflusst.

5.3. Pfropfengeschwindigkeit und Wandfilmdicke

Nach der Betrachtung der Stabilitätsbereiche der dreiphasigen Pfropfenströmung sowie der Pfropfenreihenfolge werden nun die Geschwindigkeit der Pfropfen und die damit direkt verbundene Wandfilmdicke näher betrachtet. Die Pfropfengeschwindigkeit und Wandfilmdicke sind wichtige Größen für weitergehende Betrachtungen des Stofftransports, des Druckverlusts und der Verweilzeitverteilung. Wie in Kapitel 2.3.3 aufgeführt, existieren für zweiphasige Systeme bereits empirische Korrelationen, welche beide Größen in guter Näherung voraussagen können. Für das dreiphasige System sind dem Autor keine derartigen Korrelationen bekannt.

5.3.1. Pfropfengeschwindigkeit

Zunächst soll auf die Bestimmung der Pfropfengeschwindigkeit eingegangen werden, da diese leichter zugänglich ist als die Wandfilmdicke und letztere meist aus ersterer abgeleitet werden kann. In der Doppelpfropfenströmung bilden sich zwei Pfropfen mit unterschiedlichen Pfropfengeschwindigkeiten, eine sich mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit bewegendem Einheit. Es erscheint logisch, dass diese Geschwindigkeit im durch die Einzelgeschwindigkeiten aufgespannten Bereich liegen muss.

Zur Messung der Pfropfengeschwindigkeit wird ein Versuchsstand, bestehend aus zwei EE Sx11 07 Lichtschranken von Omcron Electronics in 0,5 und 1,25 m Abstand zum Pfropfenerzeuger, aufgebaut. In dieser 0,75 m Messstrecke werden Gesamtvolumenströme von 0,5 bis 10 ml min⁻¹ untersucht. Die Signale werden mit 600 Hz ausgewertet, basierend auf der Geometrie der Lichtschranken und der Messgeschwindigkeit liegt der Fehler der Geschwindigkeitsmessung unter $\pm 2\%$ der mittleren Strömungsgeschwindigkeit.

Untersucht wurden zwei- und dreiphasige Strömungen, sowohl als kontinuierliche Strömung als auch als einzelne Pfropfen bzw. Doppelpfropfen. Zur besseren Unterscheidung der Pfropfen kann die Wasserphase mit einem blauen Farbstoff (Methylblau) und die organische Phase mit einem roten Farbstoff versetzt werden (SUDAN III), um die unterschiedliche Lichtabsorption der einzelnen Phasen zu verstärken und eine automatisierte Erfassung der Pfropfen zu ermöglichen. Abbildung 5-22 zeigt beispielhaft das Signal einer dreiphasigen Strömung mit eingefärbter Organik- und Wasserphase. Zu erkennen sind die geringe Absorption des Gaspfropfens, sowie die Reflektionen an den Phasengrenzflächen des Wasserpfropfens. Das gemessene Signal erlaubt eine schnelle und exakte Identifikation der Strömung und daraus eine Bestimmung der Geschwindigkeit. Um einen bestimmten Pfropfen innerhalb einer kontinuierlichen Strömung in beiden Lichtschranken sicher identifizieren zu können, wird ein längerer Wasserpfropfen erzeugt, welcher als Referenz genutzt wird.

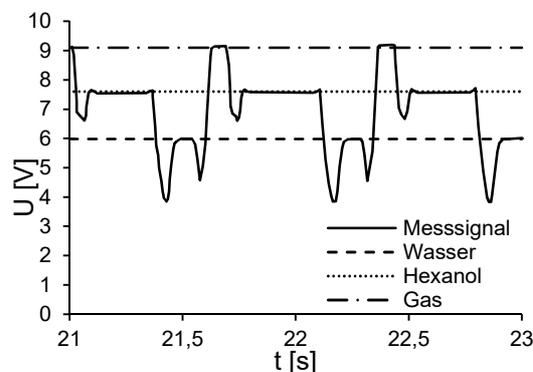


Abbildung 5-22: Beispiel für ein Lichtschrankensignal einer dreiphasigen Strömung mit eingefärbter Wasserphase.

Es ist denkbar, dass die Zugabe des Markers zu einer Veränderung der Pfropfengeschwindigkeit führt, weshalb dies in einem ersten Versuch überprüft wird. Zur Überprüfung wird in jedem untersuchten Stoffsystem eine kontinuierliche Strömung erzeugt und ein längerer Markerpfropfen aufgegeben. Es werden jeweils zehn Pfropfen vor und hinter dem Marker, sowie der Marker selbst, ausgewertet, bei den Pfropfen vor dem Marker wird darauf geachtet, dass die Pfropfen bereits beide Lichtschranken durchlaufen hatten, bevor der Marker aufgegeben wurde. Ergebnis der Messungen ist, dass alle Pfropfen nur geringe Abweichungen in den gemessenen Geschwindigkeiten aufweisen. Die Abweichungen liegen für fast alle Messungen innerhalb des oben abgeschätzten Fehlerbereichs, nur die Pfropfen unmittelbar hinter dem Marker weisen in einzelnen Fällen größere Abweichungen von bis zu $\pm 5\%$ zu den Mittelwerten auf. Zusätzlich wurden auch einzelne Pfropfen untersucht und mit den kontinuierlichen Messungen verglichen, auch dabei wurden nur Abweichungen im erwarteten Fehlerbereich von $\pm 2\%$ ermittelt. Somit ist nachgewiesen, dass der Marker die Geschwindigkeitsmessung nicht negativ beeinflusst.

Um einen Einfluss des Farbstoffes auf die Messungen, durch Änderung der Viskosität oder Grenzflächenspannungen, zu untersuchen, wurden auch Strömungen ohne Farbstoffe vermessen. Da ohne Farbstoff die Detektion der Pfropfen nur über die Grenzflächen erfolgen kann, wurden nur jeweils zehn einzelne Pfropfen gemessen und mit den obigen Werten verglichen. Die Abweichungen der Mittelwerte von den Mittelwerten der Farbstoffversuche lag mit $\pm 3\%$ im erwarteten Bereich, allerdings wiesen die Messungen ohne Farbstoff größere Schwankungen von ca. 5% um den Mittelwert auf. Dies ist auf die schlechtere Detektierbarkeit der Pfropfen in den Lichtschranken zurückzuführen. Das zeigt, dass die geringe Farbstoffkonzentration keinen messbaren Einfluss auf die Geschwindigkeiten hat und somit vernachlässigt werden kann.

Die vom Hersteller angegebene Schwankung im ID der Kapillare von $\pm 5\%$ hat einen erheblichen Einfluss auf das System und steigert den Messfehler aufgrund des unbekanntes Durchmessers auf $\pm 10\%$. Um den Durchmesser als Fehlerquelle zu eliminieren, wird dieser in ersten Versuchen bestimmt. Hierzu werden zweiphasige Strömungen vermessen und mit den bestehenden Korrelationen für die entsprechenden Systeme verglichen. Durch Variation des ID im Toleranzbereich wird die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bestimmt und dieser Durchmesser als der mittlere Durchmesser der Messstrecke angenommen. Dieser Durchmesser und die Kapillare werden für alle weiteren Versuche verwendet, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Gemessen werden Gas-Organik und Wasser-Organik Strömungen für Decan, Hexanol und M3 Silikonöl. Diese Systeme wurden ausgewählt, aufgrund der sich einstellenden Strömungsverhältnisse im dreiphasigen Strömungssystem. In Hexanol ist die Gasphase langsamer als die Wasserphase, Silikonöl weist ein umgekehrtes Verhalten auf und Decan bildet bei Geschwindigkeiten unter 40 mm s^{-1} keinen Wandfilm aus. Somit bilden diese drei Systeme alle möglichen Fälle ab und erlauben eine umfassende Untersuchung des dreiphasigen Systems. Die relativ kurze Messstrecke und die geringe Viskosität aller Stoffe halten zudem die Geschwindigkeitsänderung aufgrund des Druckverlustes gering (Kapitel 5.4). Die Gas-Decan Messung bei geringen Geschwindigkeiten erlaubt, über die in diesem Bereich wandfilmlose, segmentierte Strömung, direkt die mittlere Geschwindigkeit u_{avg} zu bestimmen. Die Ergebnisse der Messungen sowie die Werte der theoretischen Korrelationen für den ermittelten ID sind in Abbildung 5-23 dargestellt.

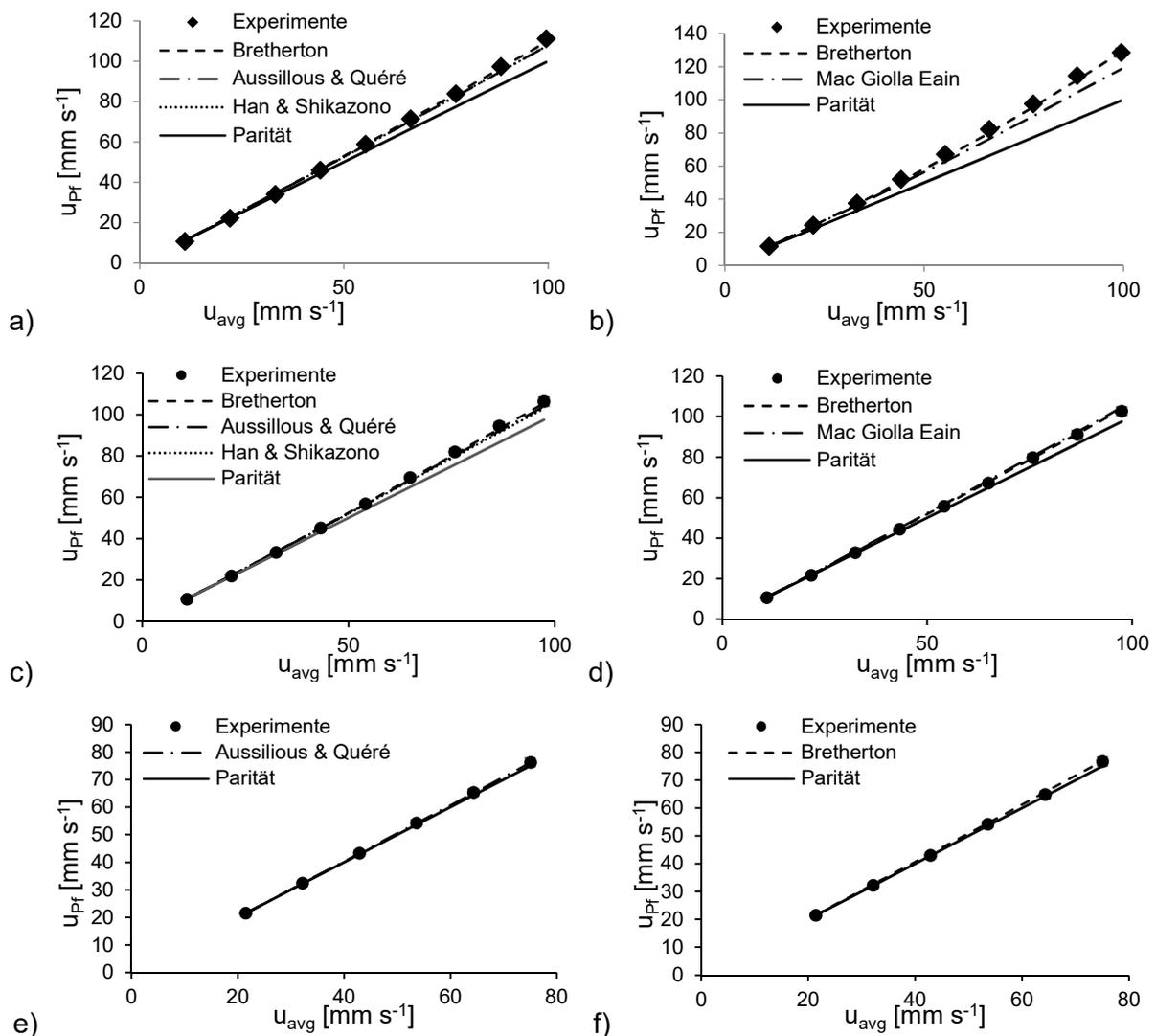


Abbildung 5-23: Zweiphasige Geschwindigkeitsmessungen und empirische Korrelationen für a) Gas-Hexanol, b) Wasser-Hexanol, c) Gas-M3 Silikonöl, d) Wasser-M3 Silikonöl, e) Gas-Decan und f) Wasser-Decan.

Tabelle 5-3: Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessung für die Gas-Decan-Strömung und Vergleich mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit für einen ID von 0,98 mm.

\dot{V}_{Ges} [ml min ⁻¹]	u_{avg} [mm s ⁻¹]	Experimentell			Theoretisch	
		$u_{\text{Pf,GL}}$ [mm s ⁻¹]	$u_{\text{Pf,LL}}$ [mm s ⁻¹]	$u_{\text{Pf,GLL}}$ [mm s ⁻¹]	$u_{\text{Quéré,LL}}$ [mm s ⁻¹]	$u_{\text{Bretherton,GL}}$ [mm s ⁻¹]
1	21,43	21,44	21,59	21,45	21,67	21,58
1,5	32,15	32,18	32,45	32,16	32,62	32,43
2	42,87	43	43,32	43,02	43,62	43,32
2,5	53,59	54,53	54,24	54,22	54,68	54,24
3	64,30	65,78	65,32	64,8	65,78	65,18
3,5	75,02	76,7	76,21	76,38	76,93	76,16

Nachdem der ID anhand der zweiphasigen Systeme abgeschätzt wurde, kann nun das dreiphasige System vermessen werden und ein Vergleich mit den zweiphasigen Systemen erfolgen. Abbildungen 5-24 zeigt die Ergebnisse der dreiphasigen Untersuchungen von Hexanol und M3 Silikonöl mit gleichen Phasenanteilen aller Phasen, die dreiphasigen Ergebnisse für Decan sind in Tabelle 5-3 aufgeführt.

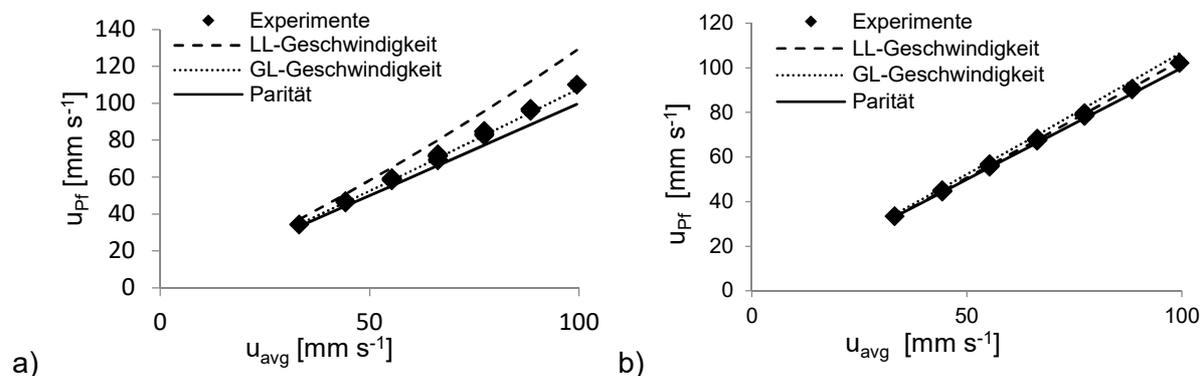


Abbildung 5-24: Geschwindigkeitsmessungen für dreiphasige Pfropfenströmungen und zweiphasige Korrelationen für a) Hexanol und b) M3 Silikonöl als organischer Phase.

In den Abbildungen 5-24a und b ist erkennbar, dass die dreiphasige Strömung in beiden Fällen die Geschwindigkeit des langsameren Pfropfens annimmt. Alle Messungen weichen weniger als 5 % von den theoretischen Korrelationen für die langsamere Phase ab. Für Decan zeigt sich bei Geschwindigkeiten über 40 mm s⁻¹ ein ähnliches Ergebnis. Daraus folgt, unabhängig davon welche disperse Phase die geringere Geschwindigkeit aufweist, dass das dreiphasige System sich mit dieser Geschwindigkeit durch die Kapillare bewegt. Dies erlaubt eine einfache Berechnung der Doppelpfropfengeschwindigkeit unter Verwendung der bereits existierenden zweiphasigen Korrelationen.

Anzumerken ist, dass dieses Ergebnis selbst für den Fall, dass die Korrelationen nicht anwendbar sind, bestehen bleibt. Aufgrund der guten Übereinstimmung von Messdaten und Korrelation in den zweiphasigen Versuchen entsprechen die Korrelationen in Abbildung 5-24 den zweiphasigen Messdaten. Somit kann auch über die Messdaten direkt gezeigt werden, dass die Doppelpfropfen sich mit der langsameren zweiphasigen Geschwindigkeit bewegen.

Anders als in zweiphasigen Systemen kann das Verhältnis der Phasen einen Einfluss auf die Doppelpfropfengeschwindigkeit haben. Denkbar ist, dass eine Änderung des Phasenverhältnisses der dispersen Phasen die Doppelpfropfengeschwindigkeit in Richtung der Phase verschoben wird die in größerer Menge vorliegt. Ein Einfluss des Anteils der kontinuierlichen Phase ist, wie in zweiphasigen Systemen, nicht zu erwarten und wird deshalb nicht untersucht. Für die Systeme Hexanol und M3 Silikonöl wird eine Änderung des dispersen Phasenverhältnisses untersucht. Decan wurde nicht betrachtet, da für ein wandfilmloses System keine Änderungen durch das Phasenverhältnis auftreten können. Die Ergebnisse für beide

Systeme sind in Abbildung 5-25 dargestellt, dabei wurde in allen Versuchen die Länge der langsameren Phase konstant bei 3 mm gehalten und die Länge der schnelleren zwischen 1 und 12 mm variiert.

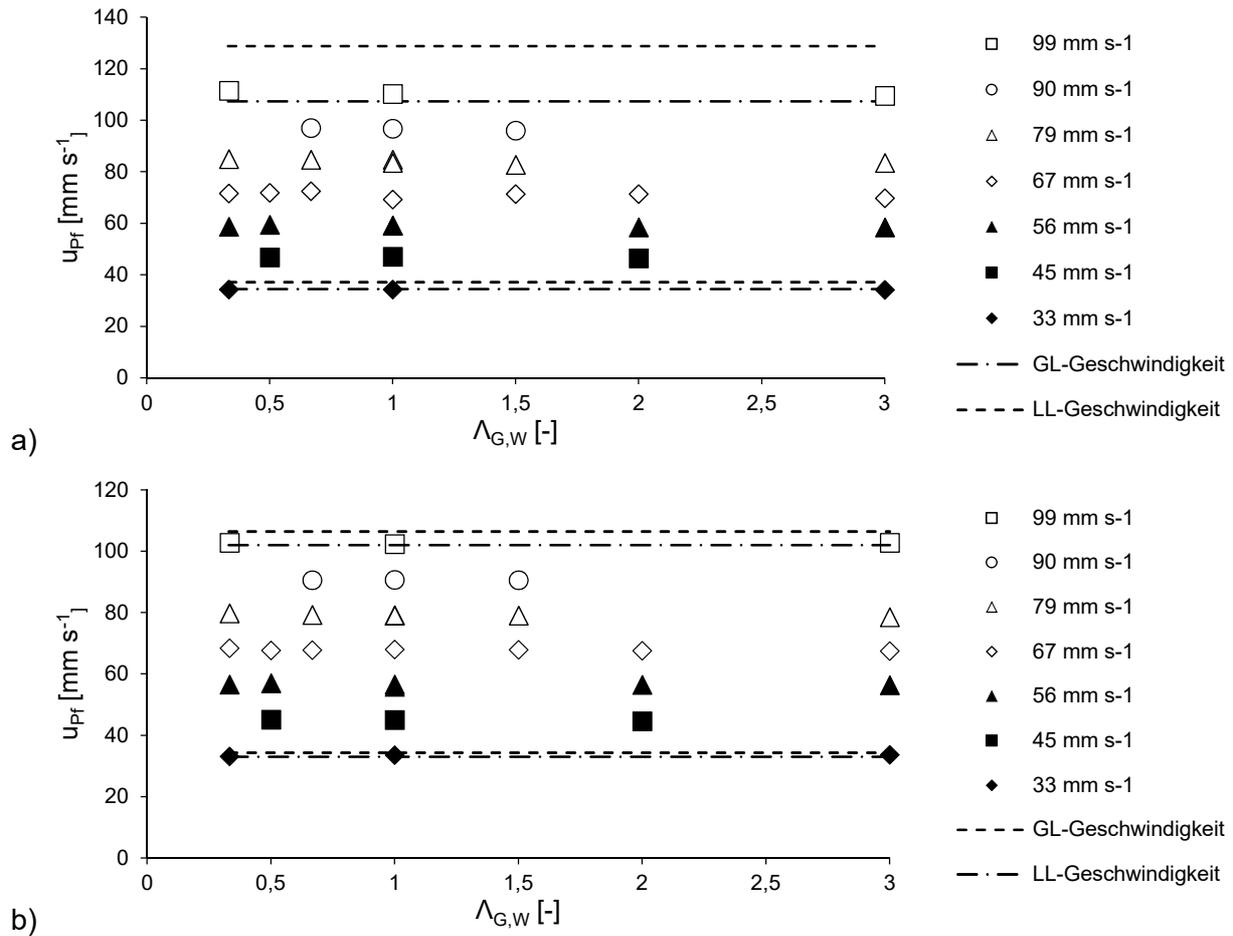


Abbildung 5-25: Ppropfengeschwindigkeit, für verschiedene Phasenverhältnisse der dispersen Phasen, in der dreiphasigen Ppropfenströmung mit a) Hexanol und b) M3 Silikonöl als organische Phasen.

In beiden Systemen ist eine geringe Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Phasenverhältnis erkennbar. Die Geschwindigkeit steigt, bei einem größeren Anteil der schnelleren Phase geringfügig. An den zusätzlich aufgetragenen zweiphasigen Ppropfengeschwindigkeiten für die Versuchsreihe mit dem höchsten u_{avg} , kann man erkennen, dass dieser Effekt gering ist. Die Doppelppropfengeschwindigkeit kann auch für disperse Phasenverhältnisse ungleich eins in guter Näherung über die langsamere zweiphasige Ppropfengeschwindigkeit abgeschätzt werden.

Aus den Messdaten kann eine Korrelation für das Doppelppropfensystem entwickelt werden, welche das disperse Phasenverhältnis nutzt, um die Doppelppropfengeschwindigkeit aus den zweiphasigen Ppropfengeschwindigkeiten zu ermitteln (Gleichung 5-8). Die für Gleichung 5-8 benötigten zweiphasigen Ppropfengeschwindigkeiten werden dabei mit den in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Modellen von Bretherton, für die LL-Geschwindigkeit, und Aussillous und Quéré, für die GL-Geschwindigkeit, berechnet. Die für diese Modelle notwendigen Kapillarzahlen werden dabei mit der, mit Gleichung 5-8 berechneten, dreiphasigen Ppropfengeschwindigkeit ermittelt. Für die gezeigten Messdaten wird der exponentielle Faktor q_2 mit 0,15 bestimmt. Der Fehler zwischen Messdaten und Korrelation liegt im Mittel bei 1,89 %. Abbildungen 5-26 zeigt die Messdaten aus Abbildung 5-25 und die aus der Korrelation bestimmte Doppelppropfengeschwindigkeit. Die gute Übereinstimmung ist auch hier klar erkennbar.

$$u_{Pf, GLL} = u_{Pf, Slow} \left(1 - \left(\frac{\dot{V}_{Fast}}{\dot{V}_{Fast} + \dot{V}_{Slow}} \right)^{q_2} \right) + u_{Pf, Fast} \left(\frac{\dot{V}_{Fast}}{\dot{V}_{Fast} + \dot{V}_{Slow}} \right)^{q_2} \quad (5-8)$$

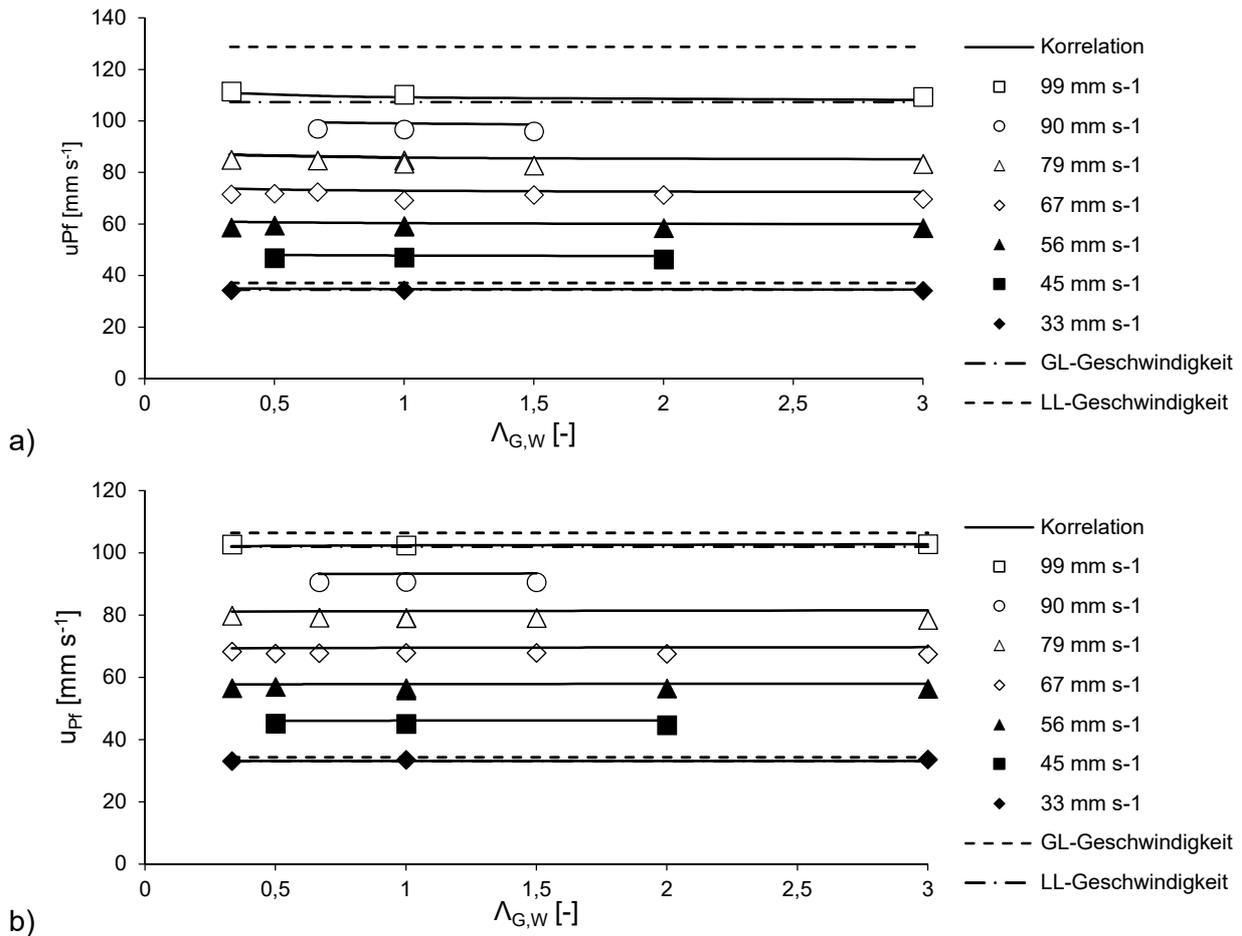


Abbildung 5-26: Vergleich der nach Gleichung 5-8 berechneten Pfropfengeschwindigkeiten mit den gemessenen Werten aus Abbildung 2-25 für a) Hexanol und b) M3 Silikonöl als organische Phasen.

Das Verhalten lässt sich theoretisch durch eine Betrachtung analog zu der von Bretherton begründen. Bretherton verwendete zur Herleitung der Pfropfengeschwindigkeit nur eine Bilanz um die vordere Kappe, da diese die Entstehung des Wandfilms bestimmt [83]. Auch die Filmdicke des Doppelpfropfensystems wird, im stationären Zustand, durch die Frontkappe des vorderen Pfropfens bestimmt. Bei einer pfropfenstationären Betrachtung des Doppelpfropfens muss der Volumenstrom, welcher vom ersten Pfropfen in den Raum zwischen beiden Pfropfen übertragen wird, über den zweiten Pfropfen abfließen. Andernfalls kommt es zu einer Änderung des kontinuierlichen Volumens zwischen beiden Pfropfen und das System ist nicht mehr stationär. Daraus folgt, dass der Film des hinteren Pfropfens im stationären Zustand den Massenstrom des vorderen Films aufweist, seine Dicke ist somit durch den vorderen Film bestimmt (Kapitel 5.3.2). Aufgrund dessen ist nur der vordere Pfropfen für die Geschwindigkeit des Gesamtsystems entscheidend.

5.3.2. Abschätzung der Wandfilmdicke

Nach der Betrachtung der Geschwindigkeit der Doppelpfropfen kann anschließend die Wandfilmdicke in einer dreiphasigen Pfropfenströmung betrachtet werden. Der Wandfilm stellt eine wichtige Größe für den Stofftransport [158] und, aufgrund des konvektiven Transports zwischen den Segmenten [117], die Verweilzeitverteilung in der kontinuierlichen Phase dar. Aufgrund der geringen Dicke ist der Wandfilm nur schwer direkt experimentell messbar, weshalb zunächst eine theoretische Betrachtung erfolgen soll.

Aus den experimentellen Ergebnissen und der Herleitung von Bretherton folgt, dass der vordere Pfropfen vom hinteren Pfropfen nicht maßgeblich beeinflusst wird. Es kann also angenommen werden, dass der vordere Pfropfen einen Wandfilm ausbildet, welcher den zweiphasigen Modellen entspricht. Für den hinteren Pfropfen kann keine solche Aussage getroffen werden, im Gegenteil, aufgrund der sich ändernden Pfropfengeschwindigkeit von zwei- zum dreiphasigen

System, kann sogar von einer Änderung der Filmdicke ausgegangen werden. Ziel ist es also diese Filmdicke zu bestimmen.

In einer eingelaufenen Strömung ändert sich, für einen pfpfenstationären Beobachter, die Position der dispersen Pfpfen zueinander nicht mehr, weshalb der Film der vorderen dispersen Phase das gesamte Material enthält, welches für die Filmbildung des darauffolgenden dispersen Pfpfens der anderen Phase zu Verfügung steht, da zwischen den Pfpfen, in einer eingelaufenen Strömung, keine Akkumulation der kontinuierlichen Phase stattfindet. Dies wird in Abbildung 5-27 graphisch dargestellt.

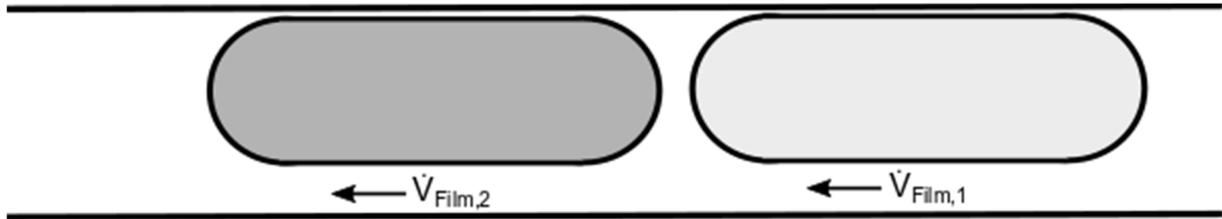


Abbildung 5-27: Doppelpfpfensystem für einen pfpfenstationären Beobachter. Der Filmvolumenstrom am ersten Pfpfen entspricht im stationären Zustand dem Volumenstrom im zweiten Film.

Für einen pfpfenstationären Beobachter strömt durch den Wandfilm ein Volumenstrom, welcher vorne am ersten Pfpfen eintritt und an beiden Pfpfen vorbeifließt. Der Volumenstrom im Film ist somit für beide Pfpfen gleich, solange zwischen den Pfpfen keine Akkumulation stattfindet. Dies erlaubt eine Abschätzung des Wandfilms des hinteren Pfpfens.

Für lange Pfpfen kann angenommen werden, dass die Strömung in der Mitte des Pfpfens als eine eingelaufene Ringströmung angesehen werden kann. Für diesen Fall stellt sich in einem runden Querschnitt eine, aufgrund der Änderung der Stoffdaten an der Grenzfläche, deformierte parabolische Strömung ein. Im äußeren Bereich stellt sich die Geschwindigkeit $u_{Außen(r)}$ in der kontinuierlichen Phase ein, im Pfpfen stellt sich die Geschwindigkeit $u_{Innen(r)}$ ein. Der Druckverlustterm $\Delta p/\Delta z$ kann, mit der bekannten Geschwindigkeit u_{avg} , durch Integration von $u_{Innen(r)}$ und $u_{Außen(r)}$ von $r=0$ bis r_{Kap} berechnet werden. Mit der Filmfläche A_{Film} kann durch Integration über $u_{Außen(r)}$ der Volumenstrom im Wandfilm \dot{V}_{Film} berechnet werden. Ausgehend von \dot{V}_{Film} kann der für den pfpfenstationären Fall von einem kontinuierlichen Segment in das nächste fließende Volumenstrom \dot{V}_{Stag} berechnet werden. Die zur Berechnung genutzten Gleichungen sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

Tabelle 5-4: Für die Berechnung des Filmvolumenstroms verwendete Gleichungen, welche unter der Verwendung der Gleichungen 2-19 und 2-21 bis 2-23 hergeleitet wurden.

$$u_{Innen}(r) = \frac{\Delta p}{\Delta z} \left(\frac{1}{\eta_{Innen}} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{(r_{Kap} - h_{Film})^2}{4} \right) + \frac{1}{\eta_{Außen}} \left(\frac{(r_{Kap} - h_{Film})^2}{4} - \frac{r_{Kap}^2}{4} \right) \right) \quad 0 \leq r \leq (r_{Kap} - h_{Film}) \quad (5-9)$$

$$u_{Außen}(r) = \frac{\Delta p}{\Delta z} \frac{1}{\eta_{Außen}} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{r_{Kap}^2}{4} \right) \quad (r_{Kap} - h_{Film}) \leq r \leq r_{Kap} \quad (5-10)$$

$$u_{avg} = \frac{\Delta p}{\Delta z} \left(\frac{1}{\eta_{Außen}} \left(\frac{(r_{Kap} - h_{Film})^4}{8r_{Kap}} - \frac{r_{Kap}^2}{8} \right) - \frac{1}{\eta_{Innen}} \frac{(r_{Kap} - h_{Film})^4}{8r_{Kap}} \right) \quad (5-11)$$

$$A_{Film} = \pi r_{Kap}^2 - \pi (r_{Kap} - h_{Film})^2 \quad (5-12)$$

$$\dot{V}_{Film} = - \frac{\pi u_{avg} (r_{Kap}^2 - (r_{Kap} - h_{Film})^2)^2}{\frac{(r_{Kap} - h_{Film})^4}{r_{Kap}^2} - r_{Kap}^2 - \frac{\eta_{Außen}}{\eta_{Innen}} \frac{(r_{Kap} - h_{Film})^4}{r_{Kap}^2}} \quad (5-13)$$

$$\dot{V}_{Stag} = u_{pf} A_{Film} - \dot{V}_{Film} \quad (5-14)$$

Diese Berechnung erlaubt es den Volumenstrom im ersten Film, für die mit den Zweiphasenkorrelationen berechnete Filmdicke, zu bestimmen und durch die oben hergeleitete Identität des Volumenstroms zwischen beiden Pfpfen kann das Gleichungssystem für den zweiten Pfpfen zur Bestimmung der unbekanntenen Wandfilmdicke genutzt werden.

Dies erlaubt eine sinnvolle Abschätzung der Filmdicke für beide Pfropfen. Anzumerken ist, dass die Annahme einer konstanten Filmdicke bei genauerer Betrachtung nicht korrekt ist. Ebenfalls kann es in langen Pfropfen zu Subwirbeln kommen, weshalb die Annahme einer deformierten parabolischen Strömung ebenfalls nicht immer exakt ist. Trotzdem lässt sich so eine einfache Abschätzung der Filmdicken erreichen. Für eine genauere Bestimmung sind komplexe CFD Simulationen zur Bestimmung der Pfropfenkontur notwendig, welche in vielen Fällen einen übermäßigen Aufwand darstellen.

In Tabelle 5-5 sind die mit dem obigen System berechneten Filmdicken und Filmvolumenströme für Hexanol und Decan für verschiedene Geschwindigkeiten aufgelistet.

Tabelle 5-5: Berechnete Filmdicken beider Phasen und stagnierende Volumenströme für Decan und Hexanol für verschiedenen Gesamtvolumenströme. Zum Vergleich sind auch die den zweiphasigen Filmdicken aufgeführt.

\dot{V}_{Ges} [ml min ⁻¹]	Gasphase		Flüssigphase		\dot{V}_{Stag} [ml min ⁻¹]
	$h_{Film, GLL}$ [μm]	$h_{Film, GL}$ [μm]	$h_{Film, GLL}$ [μm]	$h_{Film, LL}$ [μm]	
			Hexanol		
1	14,4	14,4	26,3	34,8	0,028
2	23,3	23,3	36,5	53,0	0,087
3	28,4	28,6	42,0	67,0	0,196
			Decan		
1	2,5	3,0	3,2	3,2	0,14 10 ⁻³
2	4,0	8,3	5,1	5,1	0,72 10 ⁻³
3	5,2	10,8	6,7	6,7	1,85 10 ⁻³

Die Berechnungen zeigen, dass der Wandfilm, insbesondere für eine hochviskose kontinuierliche Phase mit geringer Grenzflächenspannung, einen nicht zu vernachlässigenden Volumenstrom zwischen den kontinuierlichen Segmenten ermöglicht. Bei Pfropfenlängen von wenigen Millimetern ergeben sich so, unter der Annahme vollständiger Durchmischung im kontinuierlichen Segment, mittlere Verweilzeiten von nur wenigen Sekunden innerhalb der einzelnen Segmente. Für die in dieser Arbeit betrachteten mittleren Strömungsgeschwindigkeiten und Reaktorlängen von mehreren Metern können sich Kapillarverweilzeiten, also die Zeit die ein Segment zum durchlaufen der gesamten Kapillare benötigt, von über 10 s ergeben. Der Volumenstrom durch den Wandfilm ist somit nicht generell vernachlässigbar und kann einen deutlichen Einfluss auf die Verweilzeitverteilung der kontinuierlichen Phase im Reaktor haben. Die Annahme einer idealen Pfropfenströmung ist somit, insbesondere bei hoher Viskosität und geringer Grenzflächenspannung, nicht haltbar (Kapitel 5.6). Die Filmdicken einer zweiphasigen und dreiphasigen Strömung unterscheiden sich somit für die schnellere disperse Phase, während sie für die langsamere disperse Phase konstant bleiben. Dieses Ergebnis erlaubt eine experimentelle Verifikation der getroffenen Modellannahmen.

Eine direkte Messung der Wandfilmdicke mit einem interferometrischen Sensor der Arbeitsgruppe Strömungsmechanik führte zu keinen verwertbaren Ergebnissen. Zwar konnten in Einzelfällen Wandfilme gemessen werden, allerdings schwankten diese Werte zu stark, um eine Interpretation zu ermöglichen und lagen in vielen Fällen in Bereichen, welche um eine Größenordnung von den theoretischen abwichen. Grund dafür war wahrscheinlich eine zu geringe Differenz der Brechungsindizes an den Phasengrenzflächen, welche die Grundlage des Messverfahrens bilden. Deshalb wurde eine indirekte Messmethode verwendet, welche eine qualitative Messung der Filmdicken ermöglicht. Bei Versuchen zur Verweilzeit und Stofftransportmessung mit dem Farbstoff Kristallviolett wurde ein geschwindigkeitsabhängiges Messsignal in der dispersen Flüssigphase beobachtet (Abbildung 5-28). Die Messung erfolgte über die Stärke der Absorption eines durch die Kapillare gehenden Lichtstrahls (Kapitel 5.6). In der kontinuierlichen Phase konnte keine solche geschwindigkeitsabhängigkeit beobachtet werden, wodurch eine Störung des Messaufbaus ausgeschlossen werden konnte. Kristallviolett weist eine deutlich höhere Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase (Hexanol) auf, weshalb die Adsorption in der Wasserphase deutlich geringer ist. Die Zunahme der Adsorption

bei erhöhter Geschwindigkeit resultiert somit aus der zunehmenden Dicke des Hexanolfilms und eröffnet eine Möglichkeit die Filmdicke qualitativ zu bestimmen.

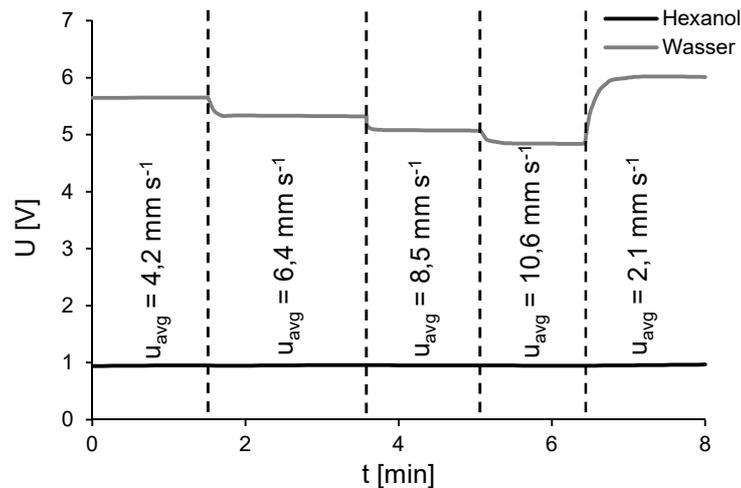


Abbildung 5-28: Gemessener Absorptionssignal für die kontinuierliche und disperse Phase einer Hexanol-Wasser-Pfropfenströmung.

In Tabelle 5-6 sind die mittleren Messwerte jeder Phase für eine zweiphasige Stickstoff-Hexanol- und Wasser-Hexanol-Strömung, sowie die dreiphasige Strömung aufgeführt. Höhere Werte entsprechen einer geringeren Absorption und somit einer geringeren Filmdicke. Alle Phasen wurden vor den Versuchen ins Gleichgewicht gebracht, ein Stofftransport von Kristallviolett zwischen den Phasen kann deshalb ausgeschlossen werden. Zu erkennen ist, dass der Wandfilm der Gasphase in zwei- und dreiphasiger Strömung eine nahezu gleichbleibende Dicke aufweist. Die Dicke des Wandfilms der Wasserphase im dreiphasigen ist hingegen deutlich geringer, was am, im Vergleich zum zweiphasigen, höheren Messsignal erkennbar ist. Diese Abnahme stimmt qualitativ mit den vorhergehenden Berechnungen überein und verifiziert dadurch die Gültigkeit der getroffenen Annahmen.

Tabelle 5-6: Ergebnisse der qualitativen Filmdickenmessung durch Absorption für zwei- und dreiphasige Pfropfenströmungen.

	$U_{\text{Hexanol}} [\text{V}]$	$U_{\text{Wasser}} [\text{V}]$	$U_{\text{Gas}} [\text{V}]$
GL	0,87	-	1,95
LL	0,87	0,98	-
GLL	0,87	1,21	1,98

5.4. Druckverlust

Durch die Voraussage der Geschwindigkeit der dispersen Phasen und des Wandfilms kann im nächsten Schritt auch eine Voraussage des Druckverlusts einer dreiphasigen Pfropfenströmung erfolgen. Der Druckverlust ist in Strömungen mit Gasanteil eine kritische Größe, da es, wie bereits in Kapitel 2.3.4 erläutert, zu einer komplexen Rückkopplung von Druckverlust, Gasvolumen und Geschwindigkeit kommt. Der Druckverlust von Strömungen mit und ohne Wandfilm unterscheidet sich erheblich, weshalb diese Strömungen getrennt betrachtet werden. Zuerst soll aber der Versuchsaufbau beschrieben werden.

Der Aufbau besteht aus einer 1,5 m langen Kapillaren vor und 1 m nach dem Pfropfenerzeuger wird mit einem T-Stück ein Druckmessumformer D9A-C3 oder D9A-01 der Firma AirCom Pneumatic GmbH eingebaut. Der Messfehler wird vom Hersteller mit $< 0,3 \text{ kPa}$ angegeben. Da ein T-Stück in vielen Versuchen zu einer Wandfilmbildung bei segmentierten Strömungen ohne Wandfilm führte, konnte der erste Druckmessumformer nicht hinter dem Pfropfenerzeuger eingebaut werden. Dies führt zu einem zusätzlichen Fehler in der Druckmessung, da sowohl der Druckverlust des Pfropfenerzeugers als auch der 0,1 m langen Gaszuleitung mit erfasst wird.

Der Druckverlust in der Zuleitung kann über das Hagen-Poiseuille Gesetz abgeschätzt werden und beträgt maximal 0,0031 kPa, was vernachlässigbar klein ist. Da zwischen den Messpunkten kein Höhenunterschied besteht und die Kapillare horizontal aufgebaut ist, tritt keine hydrostatische Druckdifferenz im System auf. Da der Druckverlust über den Pfropfenerzeuger nicht abgeschätzt werden kann, muss dieser experimentell bestimmt werden.

Dazu wird die Kapillarlänge im Aufbau variiert und Messungen mit 0,5 und 1,5 m Länge durchgeführt. Die Differenz dieser beiden Messungen, welche den reinen Druckverlust einer 1 m langen Kapillare darstellt, wird mit den Messungen des oben beschriebenen Messaufbaus verglichen, um den Effekt des Pfropfenerzeugers und möglicher Einlaufeffekte zu bestimmen. Abbildung 5-29 zeigt das Ergebnis für Toluol, Hexanol und M20 Silikonöl.

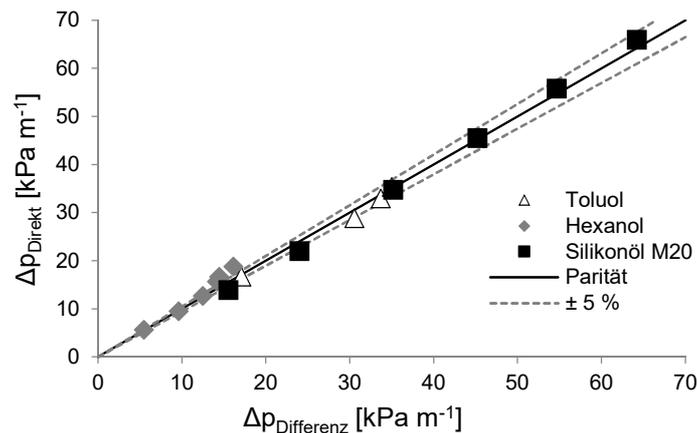


Abbildung 5-29: Vergleich der Direkt- und Differenzdruckmessung des Kapillardruckverlustes.

Untersucht wurden dreiphasige Strömungen mit gleichen Phasenanteilen und Gesamtvolumenströmen von 0,75 bis 7,5 ml min⁻¹. Abweichungen über 5 % zeigen sich nur bei Hexanol als organischer Phase und Gesamtvolumenströmen über 4,5 ml min⁻¹. Diese lassen sich durch ein leicht verändertes Pfropfenbild in der langen Kapillaren erklären, bei der es zu einer teilweisen Aufspaltung der Wasserphase in zwei kleinere Pfropfen gekommen ist. Dies führt, aufgrund der zusätzlichen Phasengrenzflächen, zu einem höheren Druckverlust, wie in Abbildung 5-29 erkennbar ist. Da es sich beim Toluol-System, im untersuchten Geschwindigkeitsbereich, um ein Stoffsystem ohne Wandfilmbildung handelt, kann der Fehler für Messungen mit und ohne Wandfilm als gering eingestuft werden. Der Fehler des Messaufbaus wird pauschal mit 5 % angenommen und wird, für die Fehlerbetrachtungen zu den Schwankungen innerhalb der Messungen addiert.

5.4.1. Druckverlust mit Wandfilm

Nachdem der Fehler der Messmethode abgeschätzt wurde, kann der Druckverlust der dreiphasigen Strömung, mit 2-Pentanon, M20 Silikonöl und Hexanol als organischer Phase, mit berechneten Werten verglichen werden.

Die Berechnung der Druckverlustwerte erfolgt dabei nach Gleichung 2-24, welche sich aus den laminaren Anteilen der kontinuierlichen und flüssigen dispersen Phase zusammensetzt sowie den zusätzlichen Druckverlusten durch die GL- und LL-Grenzflächen. Der laminare Anteil der Gasphase kann, aufgrund der geringen Viskosität des Gases im Vergleich zu den anderen Phasen, vernachlässigt werden.

Für die disperse flüssige Phase wird der Druckverlust nach Jovanovic et al. berechnet (Gleichung 2-29). Die durch die Phasengrenzflächen zusätzlich entstehenden Druckverluste werden mit den Ansätzen von Aussillous und Quéré [95] und Giola Eain [97] für die jeweiligen Phasen berücksichtigt (Gleichungen 2-32 und 2-33). Für beide disperse Phasen wird dabei die im Kapitel 5.3 bestimmte dreiphasige Pfropfengeschwindigkeit verwendet. Die Filmdicke der schnelleren dispersen Phase wird dabei, mit Hilfe der in Kapitel 5.3 vorgestellten Abschätzung, aus der Filmdicke der langsameren dispersen Phase berechnet. Die Wandfilmdicke der langsameren Phase wird dabei mit den Korrelationen aus Kapitel 2.3.3 berechnet. In Tabelle 5-7 sind die zur

Berechnung des Gesamtdruckverlustes genutzten laminaren und Grenzflächenanteile aufgeführt.

Tabelle 5-7: Gleichungen zur Berechnung des Gesamtdruckverlustes einer dreiphasigen Pfropfenströmung.

$p_{Modell} = p_{Lam,K} + p_{Lam,Disp} + p_{I,L} + p_{I,G}$	(5-15)
$p_{Lam,K} = \Lambda_0 \frac{128 \eta_0}{\pi d_{Kap}^4} L_{Kap} \dot{V}_{Ges}$	(5-16)
$p_{Lam,Disp} = \Lambda_{Disp} \frac{L_{Kap} u_{avg}}{\left(2d_{Kap}^2(d_{Kap} - 2h_{Film})\right)^2 \frac{1}{\eta_0} + \left(d_{Kap}^2 - 2h_{Film}\right)^2 \frac{1}{\eta_{Disp}}}$	(5-17)
$p_{I,L} = 14,89 \frac{Ca_{O,L}^{2/3} \gamma_{O,L}}{1 + 0,67 \cdot 3,2 Ca_{O,L}^{2/3} d_{Kap}} N_{Seg}$	(5-18)
$p_{I,G} = 14,89 \frac{Ca_{O,G}^{2/3} \gamma_{O,G}}{1 + 0,67 \cdot 3,2 Ca_{O,G}^{2/3} d_{Kap}} N_{Seg}$	(5-19)

Die für die Berechnung notwendigen Pfropfenlängen wurden für diese Versuche direkt aus Aufnahmen der Strömung mittels der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Matlab-Routine bestimmt. Der PDI der Strömungen lag dabei immer unter 7,5 % für alle Phasen.

Abbildung 5-30 zeigt den Vergleich von theoretischen und experimentellen Druckverlusten für die erzeugten Strömungen. Für alle Strömungen kann eine Abweichung von weniger als 20 % zwischen Theorie und Experiment erreicht werden. Die durchschnittliche Abweichung liegt bei 14,3 %, wobei insbesondere die dreiphasige Hexanolströmung tendenziell zu hohe theoretische Werte aufweist. Grund dafür ist wahrscheinlich eine Abweichung der zur Berechnung verwendeten Stoffwerte von den realen Werten.

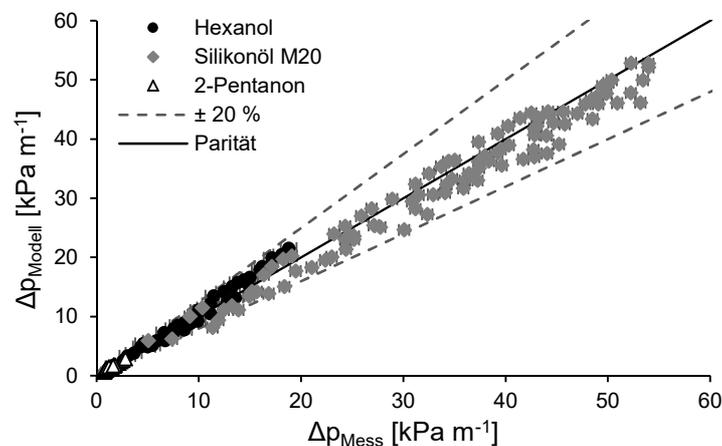


Abbildung 5-30: Vergleich der gemessenen und berechneten Druckverluste pro Meter in einer Kapillare mit 1 mm ID.

Abbildung 5-31 zeigt die berechneten Anteile am Gesamtdruckverlust für eine Strömung mit Wandfilm und 2-Pentanon als organischer Phase. Die laminaren Druckverluste der flüssigen Phasen und die zusätzlichen Druckverluste der Phasengrenzflächen liegen alle in derselben Größenordnung. Silikonöl und Hexanol weisen ähnliche Anteile am Gesamtdruckverlust auf, somit ergibt sich kein dominanter Effekt, welcher den Druckverlust in einer dreiphasigen Strömung bestimmt. Einziger laminare Anteil der Gasphase kann vernachlässigt werden.

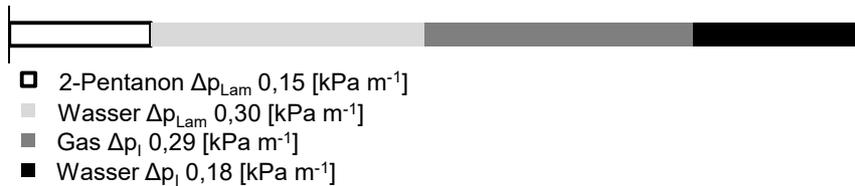


Abbildung 5-31: Laminare- und Phasengrenzflächenanteile am Gesamtdruckverlust einer dreiphasigen Pfropfenströmung mit 2-Pentanon als organischer Phase bei 1,5 ml min⁻¹ Gesamtvolumenstrom und identischen Phasenanteilen.

Insgesamt zeigt Abbildung 5-30, dass das entwickelte Modell in der Lage ist den Druckverlust dreiphasiger Strömungen mit ausreichender Genauigkeit vorherzusagen. Zur a priori Berechnung des Druckverlustes einer Strömung muss, neben den Stoffdaten und Volumenströmen der einzelnen Phasen, auch die Pfropfenlänge der Phasen bekannt sein. Für koaxiale Kontaktoren und Gaspfropfenerzeugung mittels Elektrolyse ist dies möglich (Kapitel 3.4.2 und Kapitel 4.3). Bei anderen denkbaren Pfropfenerzeugern ist dies nicht unbedingt gegeben, was eine a priori Berechnung des Druckverlustes unmöglich macht.

Neben dem hier vorgestellten Modell wurde auch von Ładosz et al. [43] bereits eine Korrelation für den Druckverlust dreiphasiger Strömungen entwickelt (Gleichung 5-20) .

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{32\eta_0 Q_0}{d_{Kap}^2} \left(1 + \frac{d_{Kap}^2 \eta_W Q_W u_{Pf,G}}{(d_{Kap} - 2h_{Film})^2 \eta_0 Q_0 u_{avg}} + 9,04 \frac{3^{2/3} d_{Kap} u_{Pf}}{32 Q_0 L_{Wh} C a_{G,O}^{1/3}} + 9,04 \frac{3^{2/3} d_{Kap} u_{Pf}}{32 Q_0 L_{Wh} C a_{W,O}^{1/3}} \right) \quad (5-20)$$

Das Modell unterscheidet sich vom hier entwickelten hauptsächlich durch eine von Jovanovic abweichende Berechnung des Druckverlustes der flüssigen dispersen Phase, in der der Wandfilm aus kontinuierlicher Phase vernachlässigt wird. Der Druckverlust der Phasengrenzfläche wird für alle dispersen Phasen nach Aussillious und Quére [95] berechnet und keine Unterscheidung zwischen disperser Gas- und Flüssigphase vorgenommen. Zudem werden Wandfilmdicken und Pfropfengeschwindigkeiten ohne Berücksichtigung der Besonderheiten dreiphasiger Strömungen direkt über die für zweiphasige Systeme entwickelten Korrelationen berechnet.

Zum Vergleich beider Modelle wurden die Druckverluste in Abbildung 5-30 ebenfalls mit dem Modell von Ładosz berechnet. Abbildung 5-32 zeigt die Ergebnisse der beiden Modelle im Vergleich mit den experimentellen Daten. Erkennbar ist eine Verbesserung der Voraussage mit dem hier entwickelten Modell, durchschnittlicher Fehler 7,8 %, im Vergleich zu dem Modell von Ładosz, durchschnittlicher Fehler 11,7 %. Dabei ergab sich eine im Durchschnitt 3,8 % geringere Abweichung des hier entwickelten Modells von allen experimentellen Daten, was einer relativen Fehlerreduktion von 33 % gegenüber Ładosz entspricht und somit die Voraussagekraft signifikant verbessert.

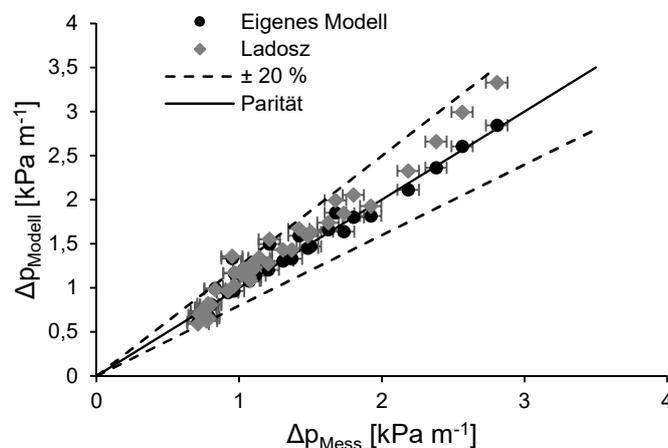


Abbildung 5-32: Vergleich des entwickelten Druckverlustmodells für dreiphasige Pfropfenströmungen mit dem Druckverlustmodell von Ładosz et al..

Alle Berechnungen für die Abbildungen 5-31 und 5-32 erfolgten für die Bedingungen am Beginn der Messstrecke. Die Geschwindigkeitsänderungen durch die Ausdehnung der Gasphase,

aufgrund des entlang der Kapillare abfallenden Druckes, werden dabei vernachlässigt und konstante Bedingungen in der gesamten Messstrecke angenommen. Eine Berücksichtigung dieses Effektes führt dazu, dass das gesamte Gleichungssystem zur Berechnung des Druckverlustes entlang der Kapillare integriert werden muss. Dies schließt ebenfalls die Berechnungen der Pfropfengeschwindigkeiten und Wandfilmdicken ein und führt zu einer deutlichen Erhöhung des mathematischen Aufwands.

Deshalb soll gezeigt werden, dass die getroffene Vereinfachung des Vorgehens nur zu geringen zusätzlichen Fehlern führt und für viele Systeme zulässig ist. Dazu wird der spezifische Druckverlust Δp einer dreiphasigen Strömung bei unterschiedlichen Druckniveaus $p_{Ref,0}$ und p_{Ref} bestimmt und die Änderung der mittleren Geschwindigkeit, sowie des Gasvolumens über die Gleichungen 5-21 und 5-22 bestimmt und die daraus resultierenden Änderungen der anderen Größen berechnet.

$$L_{G,i} = L_{G,0} \frac{p_{Ref,0}}{p_{Ref}} \tag{5-21}$$

$$u_{avg,i} = u_{avg,0} \frac{L_{G,i} + L_O + L_W}{L_{W,i}} \tag{5-22}$$

Mittlere Geschwindigkeit und Gaspfropfenlänge werden für das Referenzdruckniveau $u_{avg,0}$ und $L_{G,0}$ festgelegt. Die Änderungen des spezifischen Druckverlustes an einem Punkt in der Kapillare, aufgrund einer Änderung des Druckniveaus, sind in Abbildung 5-33 für Hexanol und M20 Silikonöl dargestellt. Die zugrundeliegenden Parameter für die Berechnung sind in Tabelle 5-8 zusammengefasst.

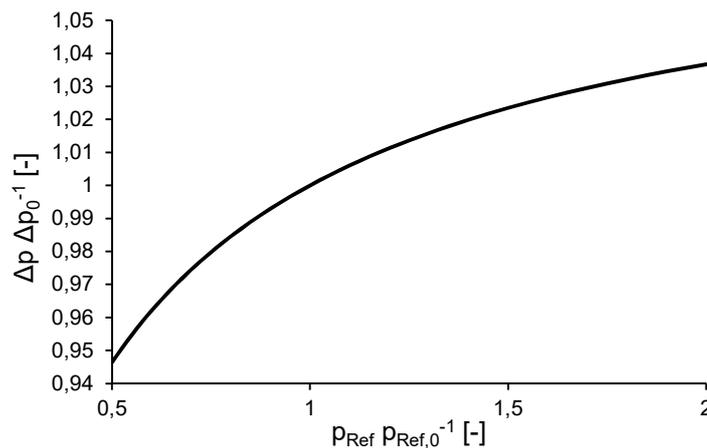


Abbildung 5-33: Prozentuale Änderung des spezifischen Druckverlustes einer dreiphasigen Gas-Wasser-Hexanol-Pfropfenströmung durch eine Änderung des Druckniveaus.

Tabelle 5-8: Parameter für die Berechnung des spezifischen Druckverlustes in Abhängigkeit vom Druckniveau.

L_G [m]	0,003	p_0 [kPa]	200
L_W [m]	0,003	u_{avg} [mm s ⁻¹]	30
L_O [m]	0,003		

Klar erkennbar ist, dass Druckänderungen im Bereich der experimentell gemessenen Werte nur zu Änderungen des spezifischen Druckverlustes um wenige Prozent führen. Die mittlere Abweichung entlang der Messstrecke fällt dabei noch einmal geringer aus und beträgt bei allen Versuchen weniger als 1,28 %. Grund für den geringen Einfluss des Druckniveaus auf den spezifischen Druckverlust sind die gegenläufigen Effekte der Geschwindigkeitserhöhung, welche den spezifischen Druckverlust der flüssigen Phasen erhöht, und des zunehmenden Gasanteils, welcher zu einer Reduktion des spezifischen Druckverlustes führt.

Somit kann für viele Systeme auf eine komplexe Berechnung des Druckverlustes entlang der Kapillare verzichtet werden und eine direkte Berechnung über das vorgestellte Modell an einem

Punkt erfolgen. Ein Vergleich des spezifischen Druckverlustes bei den Druckniveaus am Anfang und Ende der Kapillare erlaubt zudem eine schnelle Abschätzung des maximalen Fehlers und somit eine Beurteilungsmöglichkeit ob auf die komplexere Berechnung zurückgegriffen werden muss.

Ein Vergleich des Druckverlustes zwischen zwei- und dreiphasigen Pfropfenströmungen zeigt, in den meisten Fällen bei gleichen Pfropfenlängen und gleichem \dot{V}_{Ges} , nur geringe Unterschiede (Tabelle 5-9). Lediglich für 2-Pentanon ergibt sich ein größerer Unterschied zwischen GL- und GLL-Pfropfenströmung, da hier die höhere Viskosität der Wasserphase und die zusätzliche Grenzfläche zu einer Erhöhung des Druckverlustes führen.

Tabelle 5-9: Spezifischer Druckverlust zwei- und dreiphasiger Pfropfenströmungen mit 3 mm Pfropfenlänge und $u_{avg} = 30 \text{ mm s}^{-1}$ in runden Kapillaren mit 1 mm ID.

Organische Phase	$\Delta p_{GL} [\text{kPa m}^{-1}]$	$\Delta p_{LL} [\text{kPa m}^{-1}]$	$\Delta p_{GLL} [\text{kPa m}^{-1}]$
2-Pentanon	0,58	0,85	0,86
Hexanol	3,23	3,08	3,25

5.4.2. Druckverlust ohne Wandfilm

Nachdem ein Model für den Druckverlust der dreiphasigen Pfropfenströmung entwickelt wurde, welches eine Verbesserung zu dem bisherigen Model von Ładosz et al. darstellt, soll nun der Druckverlust einer dreiphasigen Strömung ohne Film betrachtet werden. Ładosz et al. haben ebenfalls eine dreiphasige Strömung ohne Wandfilm untersucht, konnten mit ihrem Modell aber keine guten Voraussagen erzielen. Der Fehler zwischen Berechnung und Experiment betrug bis zu 90 %, sodass dieses Model nicht als geeignet angesehen werden kann [43]. Der Grund liegt in der Verwendung eines Models, welches einen Wandfilm voraussetzt, obwohl dieser wie von Ładosz et al. nachgewiesen, nicht vorhanden war. Dies zeigt, dass für wandfilmlose Strömungen ein eigenständiges Druckverlustmodell entwickelt werden muss.

Das Druckverlustmodell besteht analog zu dem Model für Strömungen mit Wandfilm aus Gleichung 2-24. Die laminaren Anteile werden dabei mit u_{avg} und dem Hagen-Poiseuille Gesetz berechnet (Gleichung 2-29), dabei soll auch die Variation nach Heravi und Torabi überprüft werden, um die Einflüsse der Wirbel zu berücksichtigen [84]. Zur Berechnung des Druckverlustes der Phasengrenzflächen wird Gleichung 2-34 genutzt. Obwohl das Model von Heravi und Torabi auf einem Modell von Kreuzer et al. basiert, welches nicht für Strömungen ohne Wandfilm entwickelt wurde, ist das Strömungsmuster der Wirbel identisch und es muss ggf. der Korrekturfaktor λ neu bestimmt werden. Dies stellten auch Heravi und Torabi fest, welche ihr Model erfolgreich auf wandfilmfreie zweiphasige Strömungen angewendet haben. Da sich Ca und Re aufgrund der unterschiedlichen Stoffe an Front- und Heckkappe eines Pfropfens unterscheiden, muss eventuell eine weitere Anpassung erfolgen. Der Korrekturfaktor berücksichtigt den Front und Heckwirbel eines Gaspfropfens, wie in Abbildung 5-34 dargestellt. In einer filmlosen, dreiphasigen Strömung kommt es an Front und Heck des Pfropfens zu einem Kontakt mit unterschiedlichen Phasen, weshalb für jede Kontaktlinie eine separate Korrektur berechnet wird. Dabei wird für den Faktor λ als erste Annäherung der halbierte Mittelwert der in der Literatur angegebenen Werte $\lambda = 0,054$ verwendet. Zusätzlich zu den Gas-Flüssig Kontaktlinien kommt es in der dreiphasigen Strömung auch zu einer Flüssig-Flüssig Kontaktlinie, da das Strömungsmuster hier den Wirbeln an den anderen Kontaktlinien ähnlich sein muss, wird auch hier die Korrektur von Heravi und Torabi verwendet. Daraus ergibt sich die in Gleichung 5-23 dargestellte Form für den laminaren Anteil, bestehend aus laminarem Druckverlust der flüssigen Phase i und den Korrekturtermen für den Front- und Heckwirbel in Kontakt mit den Phasen j und k .

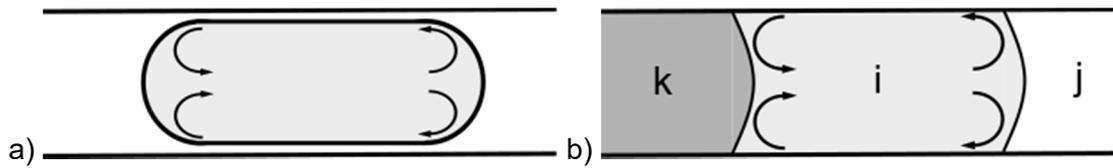


Abbildung 5-34: Vom Korrekturfaktor a) für den Pfropfen in der zweiphasigen Strömung berücksichtigte Wirbel und b) in der dreiphasigen Strömung, für die Phase i berücksichtigte Wirbel.

$$p_{lam,i} = \Lambda_i 0,5 \frac{L_{Kap}}{d_{Kap}} \rho_i u_{avg}^2 \frac{64}{Re_i} \left(1 + \lambda \frac{d_{Kap}}{L_i} \left(\frac{Re_i}{Ca_{i,j}} \right)^{1/3} + \lambda \frac{d_{Kap}}{L_i} \left(\frac{Re_i}{Ca_{i,k}} \right)^{1/3} \right) \quad (5-23)$$

Die Phasengrenzflächen werden über Gleichung 2-32 und 2-33 berücksichtigt, was eine Kenntnis der dynamischen Kontaktwinkel in der Strömung erforderlich macht.

Die dynamischen Kontaktwinkel, welche für die Druckverlustmessung benötigt werden, wurden mit dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Aufbau bestimmt. Zusätzlich wurden auch noch die statischen Kontaktwinkel bestimmt. Die Abbildung 5-35 zeigen die Kontaktwinkel für die dreiphasigen Stoffsysteme mit 2-Pentanon und Toluol als organische Phasen. Der Kontaktwinkel zwischen Gas und Wasser sowie der Winkel zwischen Wasser und Toluol betragen im gesamten Untersuchungsbereich 90°, wobei die Wasser-Toluol-Grenzfläche teilweise eine Wellenbildung aufwies.

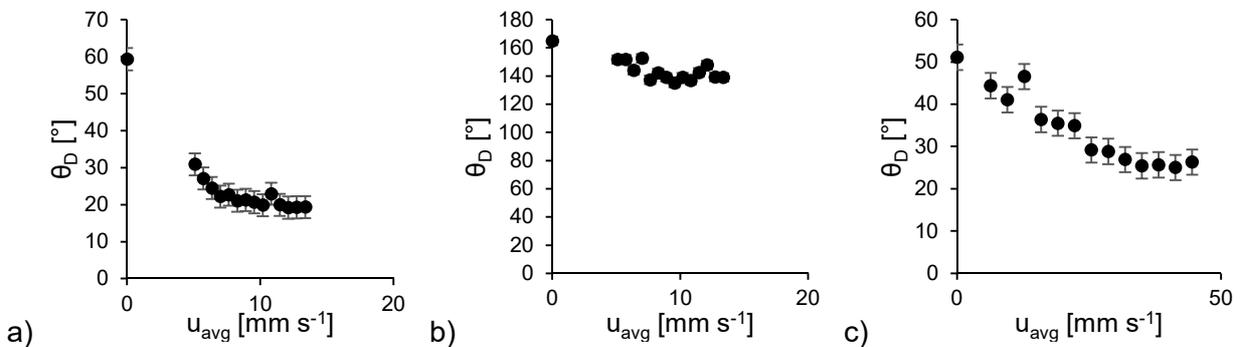


Abbildung 5-35: Gemessene dynamische Kontaktwinkel für a) 2-Pentanon Gas, b) 2-Pentanon Wasser und c) Toluol Gas.

Für ein prädiktives Druckverlustmodell, wie es für dreiphasige Strömungen mit Wandfilm entwickelt wurde, muss der dynamische Kontaktwinkel ebenfalls a priori bestimmt werden können. In der Literatur lassen sich unterschiedlichste Modelle zur Berechnung des dynamischen Kontaktwinkels finden, welche in den meisten Fällen den statischen Kontaktwinkel zur Berechnung benötigen [77, 206]. Mit den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Modellen wird, aus dem mit dem Mikroskop bestimmten statischen Winkel θ_{SR} , der dynamische Winkel berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen (Abbildung 5-36).

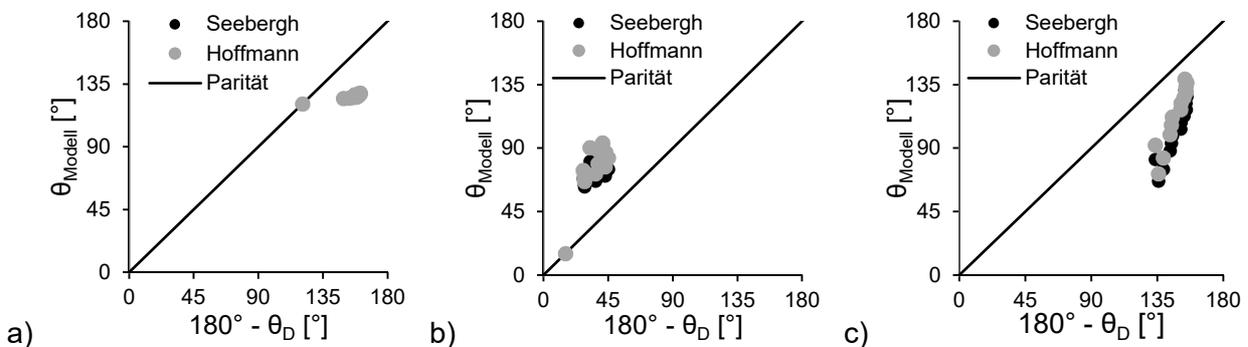


Abbildung 5-36: Vergleich von gemessenen und mit den Modellen Seebergh und Berg [77] und Hoffman [206] berechneten Kontaktwinkeln für a) 2-Pentanon Gas, b) 2-Pentanon Wasser und c) Toluol Gas.

Die Abweichungen zwischen gemessenen und anhand der statischen Kontaktwinkel berechneten dynamischen Kontaktwinkel sind in allen Modellen groß. Eine Voraussage der dynamischen Kontaktwinkel mit den hier vorgestellten Modellen ist somit nicht möglich. Die für die

Druckverlustberechnung ebenfalls benötigten Pfropfenlängen werden, wie in den vorausgehenden Versuchen, optisch bestimmt, können aber für Doppel-T-Kontaktoren und Doppel-Koaxial-Kontaktoren vorausberechnet werden. Der PDI liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den vorangegangenen Druckverlustmessungen.

Die wandfilmfreie Strömung weist ein für die Druckverlustmessungen relevantes Einlaufverhalten auf, welches im Folgenden näher beschrieben werden soll. Die zweiphasige Gas-Wasser-Strömung aus dem ersten Kontaktor wird im zweiten Kontaktor durch die organische Phase separiert. Dabei entstehen ein Gaspfropfen ohne Film und ein Wasserpfropfen mit ausgebildetem Wandfilm, welche durch Segmente aus organischer Phase voneinander getrennt sind. Direkt nach dem Kontaktor liegt somit eine Mischform aus Pfropfenströmung mit und ohne Wandfilm vor, welche einen anderen Druckverlust als die eingelaufene wandfilmlose Strömung aufweist. Nach einer mit Gleichung 5-24 abschätzbaren Strecke L_{ein} , läuft der Wasserpfropfen auf das wandfilmlose Gassegment auf und verliert seinen Wandfilm.

$$L_{ein} = L_0 \frac{u_{avg}}{u_{pf,W} - u_{avg}} \frac{\Lambda_G}{\Lambda_G + \Lambda_W} \quad (5-24)$$

Gleichung 5-24 setzt voraus, dass die Größe der organischen Segmente durch das Verhältnis der zweiphasigen Strömung bestimmt wird. Der Anteil eines organischen Segments an der gesamten organischen Phase einer Wiederholungseinheit entspricht dabei dem Anteil des vorausgehenden Gas- oder Wasserpfropfens an der Zweiphasenströmung. Ein Vergleich der erzeugten Strömung mit den Berechnungen aus Gleichung 5-24 scheint diese Annahme zu bestätigen. Allerdings ist eine genaue Bestimmung des Auflaufpunktes, an dem die Wasserphase ihren Film verliert, nur schwer möglich, da dieser aufgrund der schwankenden Pfropfenlängen ebenfalls schwankt und optisch nur schwer erfasst werden kann. Der Fehler zwischen Berechnung und Experiment konnte trotzdem eingegrenzt werden und beträgt nicht mehr als 6 %. Im Einlaufbereich wird der Druckverlust für die Wasserphase mit Wandfilm und für die Gasphase ohne Wandfilm berechnet.

Die Ergebnisse für die Messungen mit 2-Pentanon und Toluol sind in Abbildung 5-37 dargestellt. Es ist erkennbar, dass eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung erreicht werden kann. Abbildung 5-38 zeigt die berechneten Anteile der verschiedenen Druckverlustterme am Gesamtdruckverlust für eine 2-Pentanon Strömung ohne Wandfilm. Im Gegensatz zur Strömung mit Wandfilm sind hier die Anteile der Phasengrenzflächen dominant gegenüber den laminaren Anteilen. Aufgrund der, der Strömungsrichtung entgegengesetzten, Krümmung der Wasser-2-Pentanon-Grenzfläche ergibt sich ein negativer Druckverlust. Es ist klar erkennbar, dass ein Fehler in der Messung oder Berechnung der dynamischen Kontaktwinkel einen erheblichen Einfluss auf den berechneten Druckverlust hat. Für das Toluolsystem ergibt sich ein ähnliches Bild.

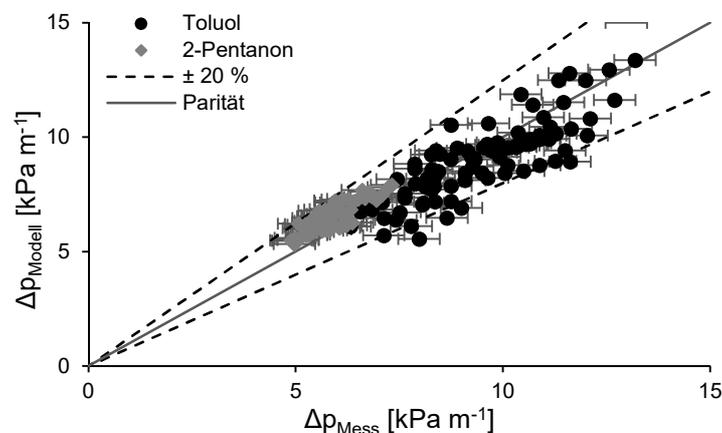


Abbildung 5-37: Vergleich der berechneten und gemessenen Druckverluste einer dreiphasigen Blockströmung mit 2-Pentanon und Toluol als organischen Phasen.

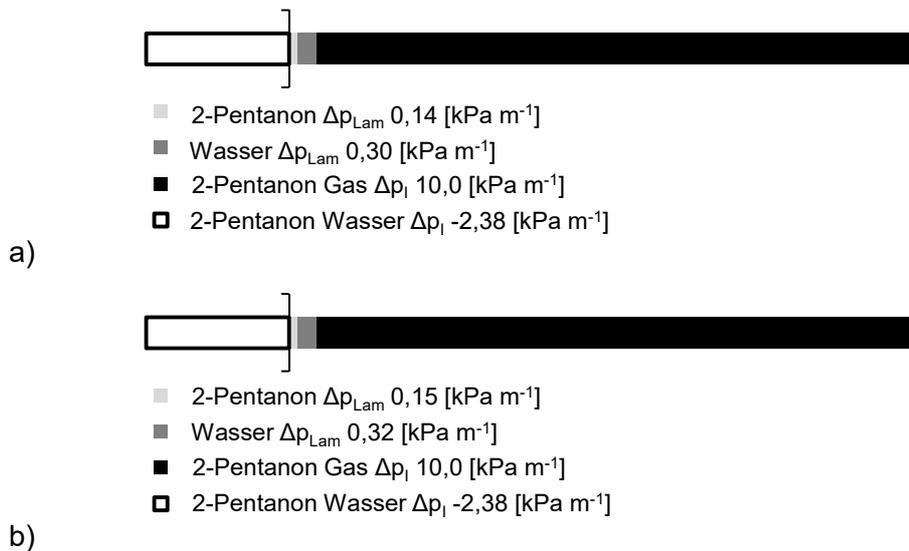


Abbildung 5-38: Laminare und Grenzflächenanteile am Gesamtdruckverlust einer dreiphasigen Blockströmung mit 2-Pentanone als organischer Phase, bei gleichen Phasenanteilen und 1,5 ml min⁻¹ Gesamtvolumenstrom, ohne a) und mit b) den Korrekturfaktoren von Hervai und Torabi [84].

Der dominante Einfluss des Kontaktwinkels auf die Berechnung wird in Abbildung 5-39 an einer Messreihe für 2-Pentanone verdeutlicht. Die Fehlerbalken stellen die Änderung durch einen Fehler von 5° und 1° in allen drei Kontaktwinkeln dar. Bereits Fehler von wenigen Grad können eine korrekte Voraussage des Druckverlustes unmöglich machen. Eine genauere Messung und Berechnung der dynamischen Kontaktwinkel ist somit der wichtigste Aspekt um die Druckverlustberechnungen weiter zu verbessern.

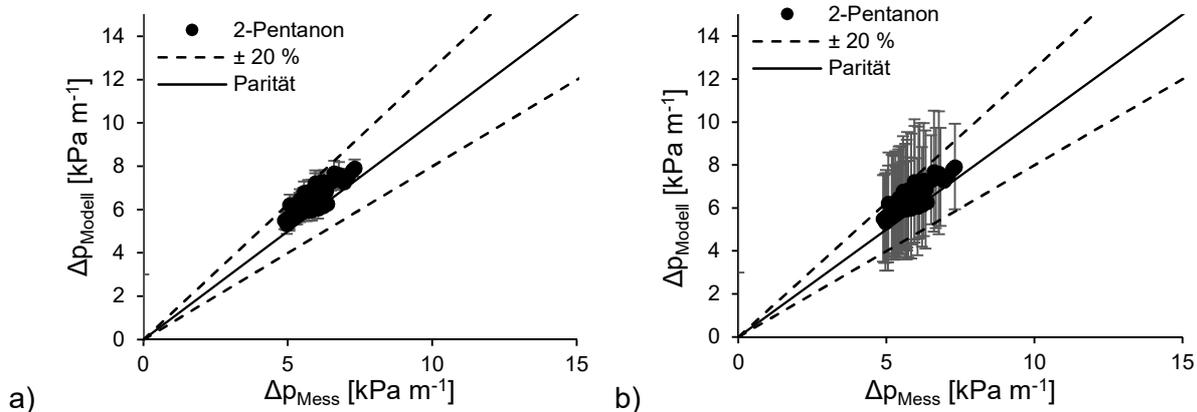


Abbildung 5-39: Fehler der Druckverlustberechnung durch Unsicherheiten in den dynamischen Kontaktwinkeln: a) 1° Unsicherheit und b) 5° Unsicherheit.

Eine Berechnung des Druckverlustes mit dem für Strömungen mit Wandfilm entwickelten Modell ist nicht möglich und führt zu einer starken Abweichung zwischen Experiment und Modell (Abbildung 5-40).

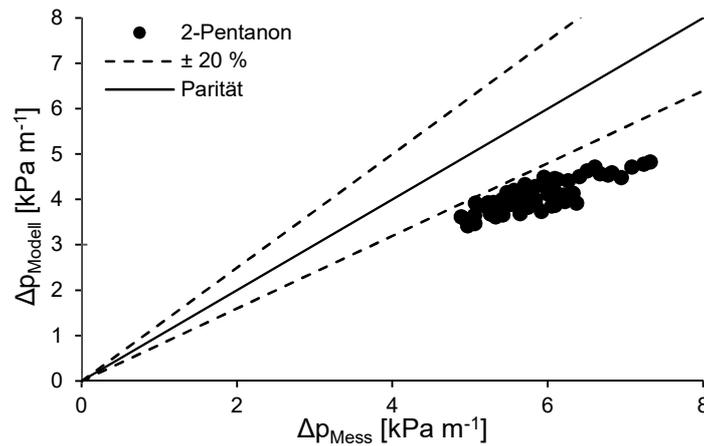


Abbildung 5-40: Berechnung des Druckverlusts der dreiphasigen Blockströmung mit dem Pfropfenströmungsmodell.

Analog zu den Druckverlustmessungen mit Wandfilm wurde auch in diesem Abschnitt für Abbildung 5-37 der Druckverlust für die Bedingungen am Beginn der Messstrecke berechnet. Die Änderung des spezifischen Druckverlustes aufgrund des sich ändernden Druckniveaus wurde mit der gleichen Methode wie im vorangegangenen Abschnitt untersucht. Die Ergebnisse für 2-Pentanon und Toluol als organische Phase sind in Abbildung 5-41 dargestellt.

Die Änderung des spezifischen Druckverlustes ist für Strömungen ohne Wandfilm deutlich stärker vom Druckniveau abhängig als für Strömungen mit Wandfilm. Die Änderung der Phasengrenzflächen pro Meter ist hier durch die Dominanz dieses Druckverlustanteils für den spezifischen Druckverlust entscheidend und wird durch eine Reduktion des laminaren Druckverlustes, aufgrund des abnehmenden Flüssigkeitsanteils, nur teilweise kompensiert. Für Systeme mit größeren Druckänderungen entlang der Kapillare muss somit der Druckverlust durch Integration des Gleichungssystems entlang der Kapillare erfolgen.

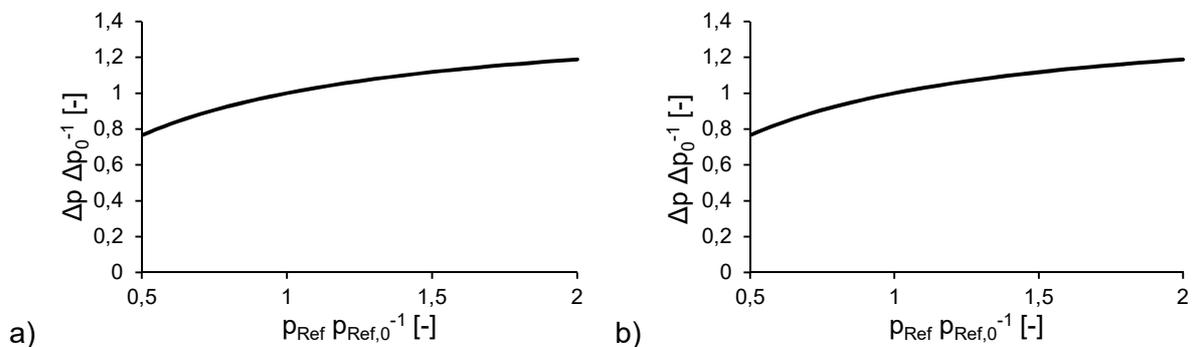


Abbildung 5-41: Prozentuale Änderung des spezifischen Druckverlustes einer dreiphasigen Blockströmung durch eine Änderung des Druckniveaus für a) 2-Pentanon und b) Toluol.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ergab sich eine maximale Abweichung zwischen den beiden Berechnungsmethoden von 1,25% für 2-Pentanon und 2,20% für Toluol. Gegenüber den Unsicherheiten, welche sich aus der Bestimmung der dynamischen Kontaktwinkel ergeben, sind diese Abweichungen vernachlässigbar, weshalb auf eine exaktere Berechnung verzichtet wurde.

Basierend auf den Überlegungen für zweiphasige Pfropfenströmungen ohne Wandfilm konnte somit eine Berechnungsmethode entwickelt werden, welche gegenüber der von Ładosz [43] vorgeschlagenen Methode eine deutlich verbesserte Wiedergabe der Experimente ermöglicht. Die Bestimmung der dynamischen Kontaktwinkel stellt dabei eine Herausforderung dar, welche der Fokus zukünftiger Arbeiten sein sollte. Entscheidend, ob eine GL- oder GLL-Blockströmung einen höheren Druckverlust aufweist, sind somit die Kontaktwinkel der beteiligten Phasen.

5.5. Verweilzeitverteilung

In einer Blockströmung kann die Verweilzeit für alle Phasen exakt mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Die Verweilzeit der dispersen Phasen einer Pfropfenströmung kann, solange man den Stofftransport durch die kontinuierliche Phase vernachlässigt, ebenfalls exakt mit der Pfropfengeschwindigkeit bestimmt werden. Die mittlere Verweilzeit der kontinuierlichen Phase kann, wegen des Wandfilms und des über diesen stattfindenden konvektiven Stoffaustausches zwischen den Wiederholungseinheiten, nicht so einfach bestimmt werden und weist eine Verweilzeitverteilung auf. Deshalb wird im Folgenden nur die kontinuierliche Phase der dreiphasigen Pfropfenströmung näher betrachtet. Zusätzliche Effekte durch den Stofftransport zwischen den Phasen sollen zunächst vernachlässigt werden.

5.5.1. Messaufbau und Methode

Zur Messung der Verweilzeitverteilung wird ein Aufbau ähnlich zu dem der Geschwindigkeitsmessung verwendet. Lichtschranken werden zur Messung der Lichtabsorption der kontinuierlichen Phase am Beginn und am Ende der Messstrecke verwendet (Abbildung 5-42). Im Gegensatz dem vorangehenden Aufbau wird in diesem Fall die Absorption über das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gleichung 5-25) in Konzentrationen umgerechnet. Als Farbstoff wird Sudanschwarz verwendet, welcher eine gute Absorption aufweist und eine vernachlässigbare Löslichkeit in der wässrigen Phase hat.

$$U = U_0 \exp(-g_1 c) + g_2 \quad (5-25)$$

Zur Kalibrierung des Messaufbaus wird vor jeder Messung die Absorption von acht bekannten Konzentrationen und der reinen organischen Phase gemessen. Nach jeder Messreihe wird zusätzlich die Absorption der reinen organischen Phase und der am höchsten konzentrierten Kalibrierlösung bestimmt, um einen Drift der Sensoren zu überprüfen. Abbildung 5-42 zeigt eine Kalibriermessung mit der daraus gefitteten Kalibrierfunktion. Anhand der geringen Abweichungen kann eine gute Eignung der Messmethode erwartet werden.

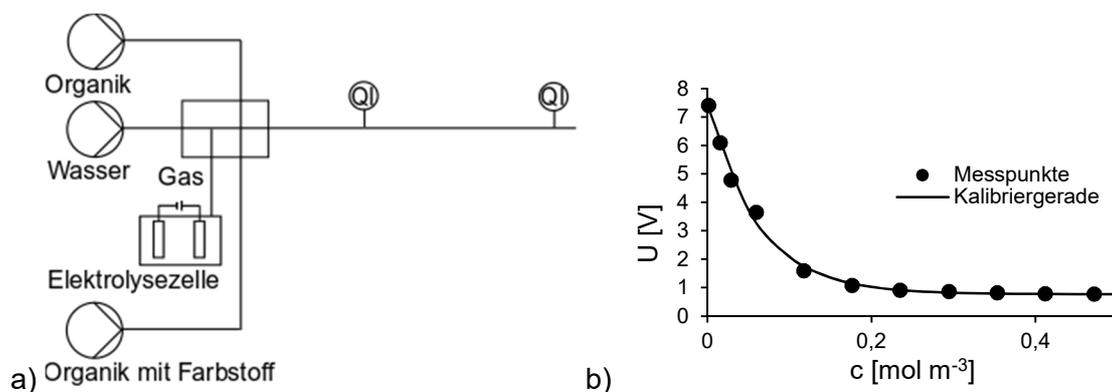


Abbildung 5-42: a) Schematischer Aufbau der Messstrecke und b) gemessene Signale zur Kalibrierung mit verwendeter Fitfunktion für den ersten Sensor.

Die Förderung der einzelnen flüssigen Phasen erfolgt mittels eines Pumpendecks von neMESYS. Dieses System erlaubt eine computergesteuerte Kontrolle der Volumenströme und somit einen schnellen und präzisen Wechsel zwischen den einzelnen Pumpen. Mit diesem Aufbau ist sowohl ein Wechsel zwischen reiner und mit Farbstoff versetzter organischer Phase als auch die Erzeugung kurzer Farbstoffpulse möglich. Es können sowohl Stufen- als auch Pulssignale für die Messungen erzeugt werden. Durch die Verwendung von zwei Lichtschranken können die Nichtidealitäten der Signale und Einflüsse der Kontaktoren aus den Messergebnissen herausgerechnet werden.

Abbildung 5-43a zeigt das Messsignal einer dreiphasigen Strömung ohne Farbstoffzugabe im ersten Sensor. Die einzelnen Phasen können als Plateaus identifiziert werden, deren Signale den der einzelnen Phasen entsprechen. Um Einflüsse durch die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Hexanol ineinander zu minimieren, werden die flüssigen Phasen vor den Versuchen und der Farbstoffzugabe über mehrere Tage in Kontakt gebracht, um den Gleichgewichtszustand zu

erreichen. Abbildung 5-43b zeigt ein gemessenes Stufensignal am zweiten Sensor, in dem der Konzentrations sprung deutlich erkennbar ist.

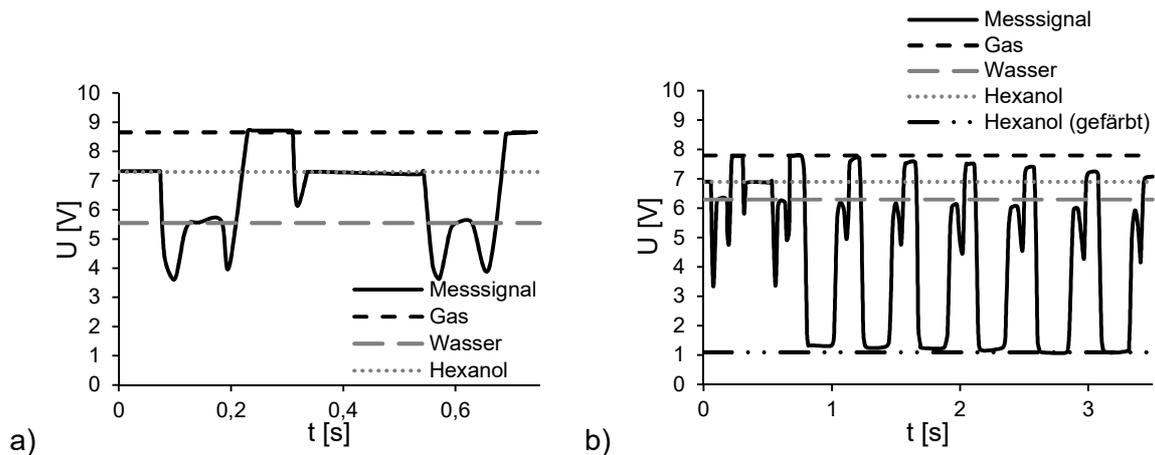


Abbildung 5-43: a) Messsignal der Phasen ohne Farbstoff am ersten Sensor und b) Messsignal eines Stufensignals am zweiten Sensor mit Sudanschwarz als Farbstoff, $\dot{V}_{Ges} = 1,25 \text{ ml min}^{-1}$ und einem gegenüber den anderen Phasen verdoppelten Hexanolvolumenstrom. Durch den Farbstoff im Hexanolwandfilm kommt es auch in den anderen Phasen zu einem geringfügigen Absinken des Messsignals.

Zur Auswertung der Experimente werden die Plateaus der organischen Phase identifiziert und in die entsprechenden Konzentrationen umgerechnet. Da eine direkte Bestimmung der Verweilzeitverteilung E_{Rea} des Kapillarelements aus den Messdaten des Ausgangssignals nur bei einem idealen Stufen- oder Pulssignal als Eingangssignal möglich ist, muss diese aus dem nicht idealen Eingangs- und Ausgangssignals abgeleitet werden. Durch Laplace-Transformation der Fitfunktionen des Ein- und Ausgangssignals kann die Übertragungsfunktion E_{Rea} durch Division von Ein- und Ausgangssignal im Bildbereich und anschließende Rücktransformation ermittelt werden (Gleichungen 5-26 bis 5-28).

$$\tilde{c}_{(s)} = \int_0^{\infty} c_{(t)} \exp^{-st} dt \quad (5-26)$$

$$\tilde{E}_{Rea} = \frac{\tilde{c}_{Aus}}{\tilde{c}_{Ein}} \quad (5-27)$$

$$c_{(t)} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} \tilde{c}_{(s)} \exp^{st} ds \quad t \geq 0, \delta > s_0 \quad (5-28)$$

Das kontinuierliche Segment kann dabei über einen CSTR oder zwei CSTR abstrahiert werden, wobei die letztere Variante eine Unterscheidung zwischen wandnaher Phase und Bulkphase erlaubt. Dies ermöglicht es, einen begrenzten Stofftransport zwischen dem Wandfilm und der Bulkphase zu simulieren, wie er von Kasko et al. beobachtet wurde [117]. Dabei wird angenommen, dass die laminare Strömung des Wandfilms sich auch in der kontinuierlichen Phase fortsetzt (Abbildung 5-44a). Der Kapillarreaktor weist durch die Pfropfenströmung einen gerichteten Stofftransport auf. Der konvektive Stofftransport durch den Wandfilm erfolgt nur von einem Bulkphasenelement in die nachfolgenden Bulkphasenelemente (Abbildung 5-44b). Unter Vernachlässigung des diffusiven Stofftransportes findet im Kapillarreaktor somit ein gerichteter Stofftransport statt und ein in einem Segment aufgegebenener Tracer kann nur in einer Richtung übertragen werden.

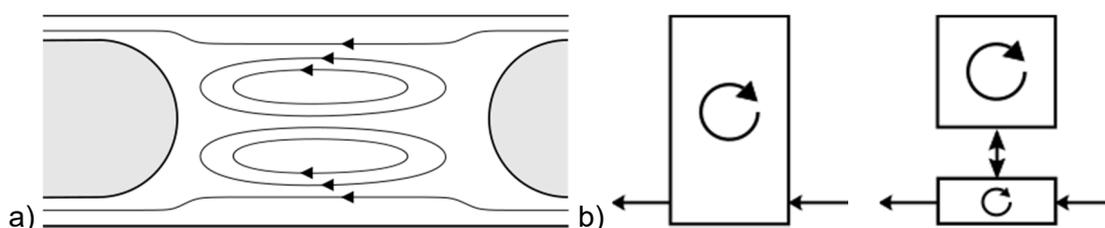


Abbildung 5-44: a) Abstraktion eines kontinuierlichen Segments mit eingezeichneten Stromlinien und b) abstrahierter Stofftransport mit einem oder zwei CSTR zwischen den kontinuierlichen Bulksegmenten für einen pfropfenstationären Beobachter.

Die Verweilzeit in einem kontinuierlichen Segment kann somit über einen CSTR (Gleichung 5-29) oder zwei gewichtete CSTR angenähert werden (Gleichung 5-30).

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{h_1}\right) \quad (5-29)$$

$$F(t) = h_3 \left(\exp\left(-\frac{t}{h_1}\right) \right) + (1 - h_3) \left(\exp\left(-\frac{t}{h_2}\right) \right) \quad (5-30)$$

Abbildung 5-45a und b zeigen das Ein- und Ausgangssignal einer Messung sowie die Fitfunktionen für beide Modelle. Obwohl ein CSTR bereits eine angenäherte Beschreibung ermöglicht, liefert nur das komplexe Modell mit zwei gewichteten CSTR einen ausreichend genauen Fit. Für die weiteren Messungen wird somit dieses Modell verwendet. Zur Bestimmung der Güte des Fits wurde mittels Gleichung 5-31 die mittlere prozentuale Abweichung des Fits von den Messpunkten auf die maximale Farbstoffkonzentration c_0 normierten Signalen bestimmt. Für alle in gefitteten Messreihen lag die mittlere Abweichung unter 2,57 %.

$$\Gamma_3 = \frac{\frac{|c_{Exp} - c_{Fit}|}{c_0}}{\frac{c_{Exp}}{c_0}} 100 \% \quad (5-31)$$

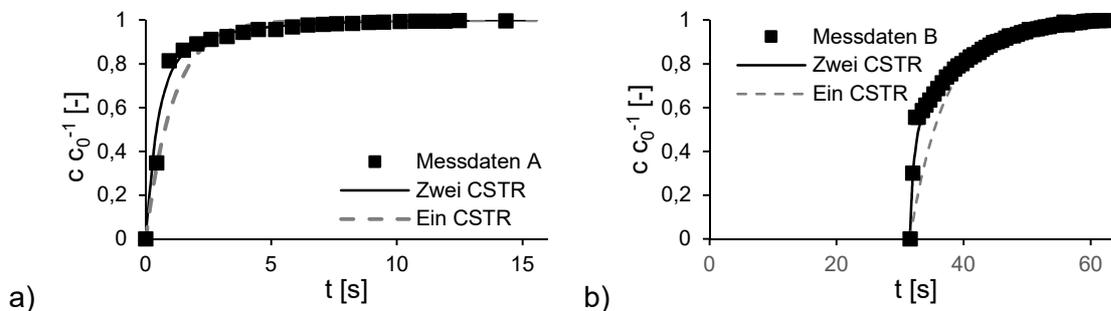


Abbildung 5-45: a) Eingangssignal und b) Ausgangssignal einer Messung mit $L_{Kap} = 0,75 \text{ m}$, $\dot{V}_{Ges} = 1,25 \text{ ml min}^{-1}$, sowie doppeltem Hexanolanteil und an die Messdaten angepassten Fitfunktionen mit einem und zwei CSTR.

Die Verweilzeit der dreiphasigen Pfropfenströmung kann auf unterschiedliche Weise definiert werden. Die Kapillar-Verweilzeit τ_{Kap} , dem Verhältnis von der Kapillarlänge L_{Kap} zur mittleren Geschwindigkeit u_{avg} und wird in der Literatur häufig als erste Näherung der tatsächlichen Verweilzeiten der einzelnen Phasen verwendet. Die mittlere Verweilzeit $\bar{\tau}$ entspricht dem ersten Moment der Verweilzeitverteilungsfunktion E (Gleichung 5-32). Für den Bulkanteil der kontinuierlichen Phase und für die dispersen Phasen ist diese Verweilzeit über die Pfropfengeschwindigkeit definiert (Gleichung 5-33). Diese Pfropfen-Verweilzeit τ_{Pf} entspricht einer Idealisierung des Modells, bei dem kein Stofftransport über den Film stattfindet. Sofern der diffusive Stofftransport durch den Film in Strömungsrichtung vernachlässigbar klein ist, sollten die Tracerelemente, welche bei $\tau_{Pf} = 0$ am Anfang der Kapillare aufgegeben wurden, frühestens bei $\tau_{Pf} = 1$ am Ende der Kapillare austreten. Die zum Zeitpunkt $\tau_{Pf} = 1$ austretenden Tracerelemente sind dabei über die Länge der Kapillare in dem Segment verblieben, welchem sie ursprünglich hinzugefügt wurden. Um eine möglichst übersichtliche Auftragung der Ergebnisse zu ermöglichen, wird in dieser Arbeit, sofern nicht anders angegeben, die Pfropfen-Verweilzeit τ_{Pf} verwendet.

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} (1 - F) dt \quad (5-32)$$

$$\tau_{Pf} = \frac{L_{Kap}}{u_{Pf}} \quad (5-33)$$

5.5.2. Ergebnisse

Zuerst wird die Annahme überprüft, dass der Stofftransport nur in einer Richtung erfolgt. Dazu wird analog zu den Geschwindigkeitsmessungen ein Tracer in die Wasserphase einer kontinuierlichen, dreiphasigen Pfropfenströmung eingebracht. In ausreichenden Abstand (siehe Kapitel 5.3.1) wird ein Tracerpuls in die kontinuierliche, flüssige Phase eingebracht. Aus dem Abstand zwischen beiden Tracern in beiden Sensoren kann überprüft werden, wie sich der Tracer

in der kontinuierlichen Phase verteilt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Beginn des kontinuierlichen Pulses im gleichen Pfropfen verbleibt. Die getroffene Annahme ist somit zutreffend. Alle Messungen wurden mit Hexanol als organischer Phase durchgeführt, da Dreiphasenströmungen mit Hexanol gegenüber anderen in dieser Arbeit verwendeten Stoffsystemen stärker ausgeprägte Wandfilme aufweist. Dadurch ist der Volumenstrom, und damit der Stofftransport, zwischen den Wiederholungseinheiten vergleichsweise hoch (Kapitel 5.3.2). Dadurch ist eine vergleichsweise hohes Tailing zu erwarten, was zum einen eine gute Beobachtung erlaubt, zum anderen ergeben sich so tendenziell schlechtere Verweilzeitverteilungen, was einen konservativen Vergleich mit anderen Experimenten und Reaktormodellen erlaubt.

Zuerst sollen der Einfluss der Kapillarlänge und Strömungsgeschwindigkeit auf die Verweilzeitverteilung ermittelt werden. Abbildung 5-46 zeigt den Einfluss der Kapillarlänge auf die Verweilzeitverteilung. Die Datenreihen wurden aus der Aufgabe von Stoßsignalen gewonnen. Eine steigende Kapillarlänge führt zu einem sinkenden Dirac-Anteil in der Verweilzeitverteilung E_{Rea} und einem Anstieg des Tailings, der nichtideale Anteil steigt somit mit zunehmender Kapillarlänge an. Dies zeigt, dass der Wandfilm als Totzone angesehen werden kann, deren Konzentration sich nur langsam ändert. Für Kapillarreaktoren kann dadurch eine nicht zu vernachlässigende Abweichung vom idealen Strömungsröhr auftreten, welche mit der Kapillarlänge zunimmt.

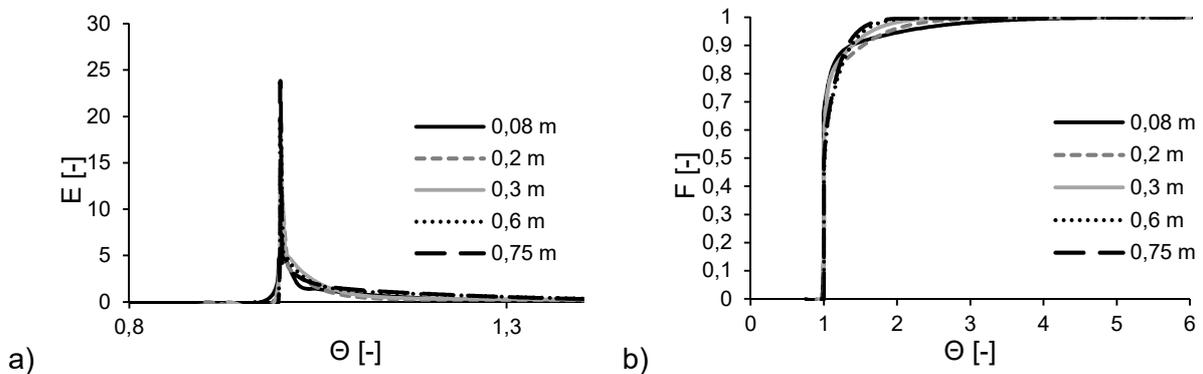


Abbildung 5-46: a) E- und b) F-Kurven aufgetragen über die dimensionslose Zeit $\Theta = t \tau_{Pr}^{-1}$ für eine konstante Geschwindigkeit von 21 mm s^{-1} und variabler Kapillarlänge.

Die Abhängigkeit der Verweilzeitverteilung von der Strömungsgeschwindigkeit ist in Abbildung 5-47 dargestellt. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit führt, bei konstanter Kapillarlänge, zu einem höheren Dirac-Anteil, was durch die abnehmende Kontaktzeit zwischen Film und Bulk erklärbar ist. Dieser Effekt verringert sich allerdings mit zunehmender Geschwindigkeit, da der geringeren Kontaktzeit ein stärker ausgeprägter Wandfilm entgegensteht. Eine Geschwindigkeitsänderung hat bei konstanter Kapillarlänge somit nur einen geringen Einfluss auf die Verweilzeitverteilung.

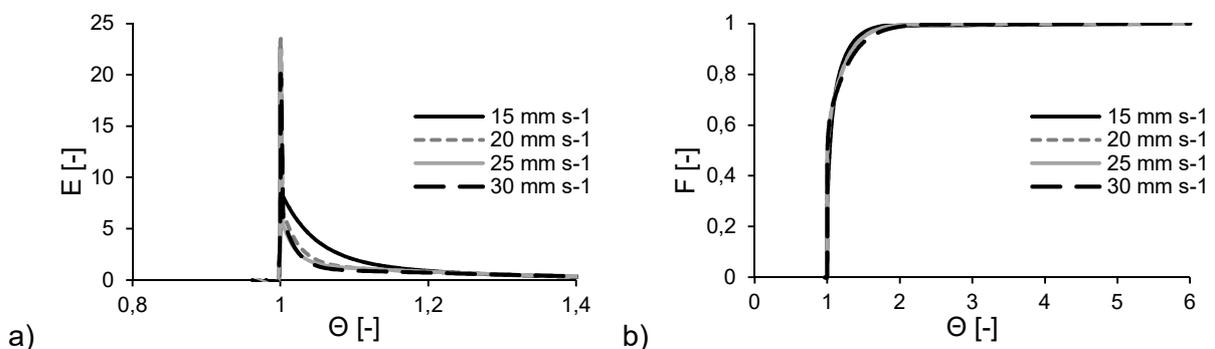


Abbildung 5-47: a) E- und b) F-Kurven aufgetragen über die dimensionslose Zeit $\Theta = t \tau_{Pr}^{-1}$ für eine konstante Kapillarlänge von $0,75 \text{ m}$ und variabler Geschwindigkeit.

Aus den Ergebnissen in Abbildung 5-46 und 5-47 kann auf das Verhalten bei konstanter Verweilzeit und variabler, mittlerer Geschwindigkeit geschlossen werden. Da sich bei gleicher

Länge und steigender Geschwindigkeit nur geringe Änderungen zeigen, kann bei konstanter Verweilzeit mit einer Abnahme des Dirac-Anteil und einer Erhöhung des Tailings bei steigender Geschwindigkeit und damit Kapillarlänge gerechnet werden.

Neben der Geschwindigkeit und der Kapillarlänge haben noch andere Faktoren einen Einfluss auf die Verweilzeitverteilung einer Pfropfenströmung. Die Länge des kontinuierlichen Segments beeinflusst maßgeblich die Verweilzeitverteilung bei gegebener Geschwindigkeit und Kapillarlänge. Der Volumenstrom zwischen den Segmenten ist durch die Fluidodynamik vorgegeben und damit der Stoffstrom der in nachfolgende Segmente übergeht. Die Länge des Segments kann unabhängig von der Fluidodynamik variiert werden und bestimmt das Volumen des Segments. Das steigende Volumen führt, bei konstantem Volumenstrom, zu einer sich verlangsamen Änderung der Konzentration im kontinuierlichen Segment und führt zu einer zunehmend idealeren Verweilzeitverteilung. In Abbildung 5-48a ist das Verhältnis zwischen dem Dirac-Anteil im Eingang- und Ausgangssignal von Pulssignalen mit unterschiedlicher kontinuierlicher Segmentlänge dargestellt. Mit zunehmender Länge kommt es zu einem immer geringeren Absinken der Peakhöhe innerhalb der Messstrecke, was die vorangehende Überlegung bestätigt. Neben der Verweilzeit im Kapillarreaktor muss somit auch die Verweilzeit in einem kontinuierlichen Segment, welche als Verhältnis von Bulkvolumen zu Filmvolumenstrom definiert werden kann, berücksichtigt werden. Dem positiven Effekt auf die Verweilzeitverteilung steht allerdings, bei gleicher Länge der dispersen Phasen, eine verringerte spezifische Oberfläche und damit ein reduzierter Stofftransport zwischen den Phasen entgegen.

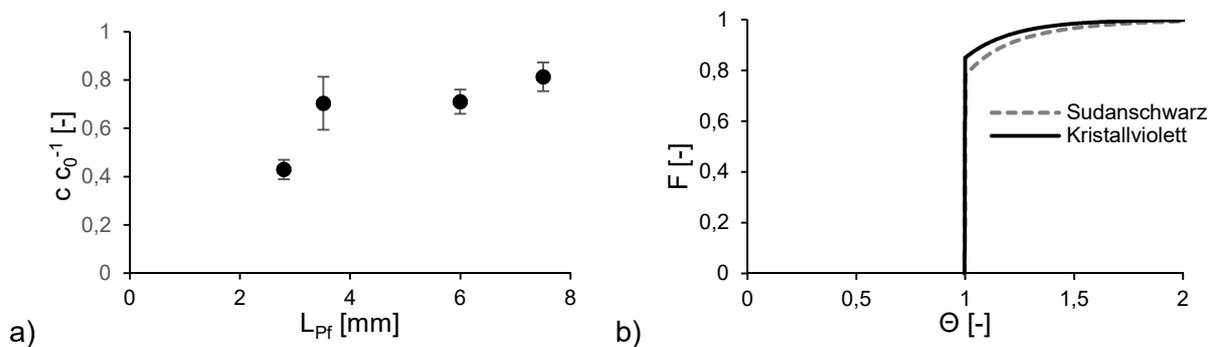


Abbildung 5-48: a) Im ersten Pfropfen verbliebener Anteil der Anfangskonzentration in Abhängigkeit der Länge des kontinuierlichen Segments bei einer konstanten Kapillarlänge von 0,75 m und $u_{avg} = 21 \text{ mm s}^{-1}$. Vergleich der F-Kurven für Sudanschwarz und Kristallviolett bei 0,33 m und $u_{avg} = 0,6 \text{ mm s}^{-1}$.

Für das in dieser Arbeit untersuchte Kapillarreaktor-konzept der dreiphasigen Pfropfenströmung ist es notwendig, dass sich die reaktiven Komponenten auch, in für die Reaktion ausreichendem Maße, in der anderen flüssigen Phase lösen. Um den Einfluss einer geringen Löslichkeit des Tracers in der dispersen Phase zu bestimmen wurde Kristallviolett als Tracer verwendet. Der Verteilungskoeffizient von Kristallviolett wurde mit $K_{KV,H_2O,Hex} = 0,066$ bestimmt. Der Tracer löst sich somit deutlich besser in der organischen Phase, was dem angestrebten Verhalten der reaktiven Komponenten bei einem in der wässrigen Phase vorliegenden Katalysator entspricht. Da eine Messung der Konzentration in der wässrigen Phase nicht möglich war (siehe Kapitel 5.3.2), konnte nur auf die Konzentrationen in der kontinuierlichen Phase zurückgegriffen werden. Abbildung 5-48b zeigt den Vergleich der Verweilzeitverteilung von Sudanschwarz und Kristallviolett in der kontinuierlichen Phase. Die Kurven wurden aus Stoßsignalen mit, bis auf den verwendeten Tracer, gleichen Bedingungen bestimmt. Es zeigt sich nur ein geringer Unterschied zwischen beiden Kurven. Kristallviolett zeigt ein geringfügig geringeres Tailing und einen erhöhten Dirac-Anteil. Diese höhere Idealität kann durch das zusätzliche Gesamtvolumen aus kontinuierlicher und disperser Phase, analog zu einer Erhöhung der Pfropfenlänge, erklärt werden.

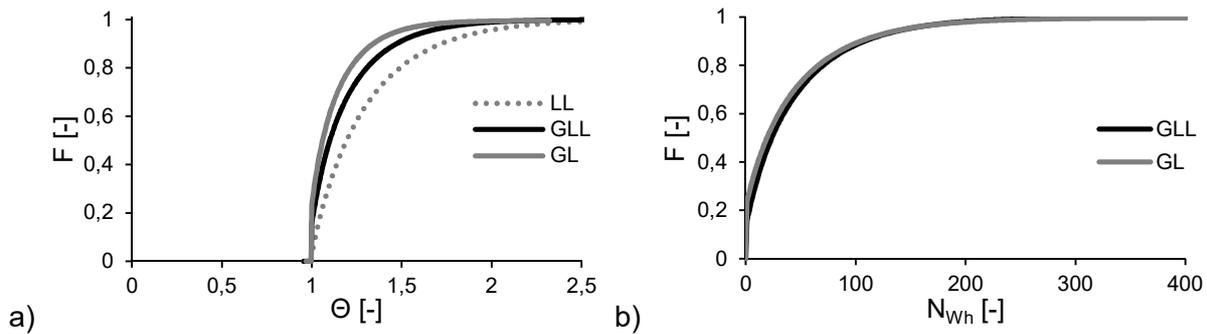


Abbildung 5-49: a) Vergleich der F-Kurven von drei- und zweiphasigen Strömungen. b) F-Kurven der zwei- und dreiphasigen Strömung mit Gasphase aufgetragen über die Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Ein Vergleich zwischen zwei und dreiphasiger Strömung wurde ebenfalls vorgenommen und ist in Abbildung 5-49 dargestellt. Die Auftragung über die Pfropfenverweilzeit zeigt ein deutlich erhöhtes Tailing für den Fall einer LL-Pfropfenströmung im Gegensatz zu einer GL- oder GLL-Pfropfenströmung. Dieser Unterschied ist durch den in der LL-Pfropfenströmung gegenüber der GL- und GLL-Pfropfenströmung deutlich dickeren Wandfilm erklärbar, welcher zu einem erhöhten Stoffaustausch zwischen den Segmenten führt (siehe Kapitel 5.3.2). Auch dieses Ergebnis bestätigt die obige Annahme, dass ein größerer Wandfilm, bei gleicher Pfropfenverweilzeit, zu einem erhöhten Tailing führt.

Der Unterschied zwischen GL- und GLL-Strömung kann durch eine Auftragung über die Anzahl der durch den zweiten Sensor geströmten Wiederholungseinheiten erklärt werden. Um einen identischen Startpunkt im Diagramm zu ermöglichen wird der ersten Wiederholungseinheit bei der eine Tracerkonzentration gemessen wurde der Wert eins zugeordnet. In dieser Auftragung sind die Verläufe in der GL- und GLL-Pfropfenströmung nahezu identisch. Die zwei- und dreiphasige Gas-Pfropfenströmung unterscheiden sich in ihrer Verweilzeitverteilung nur durch die unterschiedliche Anzahl der pro Zeiteinheit durch die Kapillare strömenden Wiederholungseinheiten. Durch eine genauere Betrachtung der Strömung kann dies erklärt werden. Die mittlere Strömungs- und Pfropfengeschwindigkeit sind identisch, was in beiden Fällen für jedes Segment zu einer ebenfalls identischen Kontaktzeit zwischen Bulk und Film und damit einem, bei gleichen Konzentrationen, identischen Stofftransport führt. Der Wandfilm im Bereich der dispersen Phasen hat, bis auf eine geringfügige Durchmischung, keinen Einfluss auf den Stoffaustausch und damit den Verlauf der Verweilzeitkurven. Deshalb kommt es zu einem identischen Kurvenverlauf, wenn die Anzahl der Wiederholungseinheiten betrachtet wird. Durch die, aufgrund der fehlenden wässrigen Phase, um 25 % kürzeren Wiederholungseinheiten der GL-Strömung kommt es, bei einer zeitlichen Auftragung, zu einer entsprechend gestauchten Darstellung der GL-Pfropfenströmung.

Abschließend wurde noch ein Vergleich des dreiphasigen Pfropfenströmungs-Kapillarreaktors mit idealen konventionellen Reaktoren und Mikrofestbetten und Mikrofeststoffschaumstrukturen, welche als Feststoffgerüst das Negativ einer Kugelschüttung darstellt, vorgenommen. Als ideale Reaktoren werden ein Rührkessel (CSTR), eine einphasige, laminare Rohrströmung und eine Kaskade aus zehn CSTR mit einer der Pfropfenströmung gleichenden mittleren Verweilzeit $\bar{\tau}$ betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-50a bis c dargestellt. Die Pfropfenströmung zeigt dabei eine gegenüber allen betrachteten Alternativen engere oder vergleichbare Verweilzeitverteilung. Die am Anfang dieses Abschnitts diskutierte Annahme eines idealen Rohrreaktors (PFTR) als Verweilzeitverteilung erweist sich, zumindest im Vergleich zu anderen Reaktoren, als akzeptable erste Näherung. Zu klären ist allerdings, ob das Tailing bei Kapillarlängen von mehreren Metern zu einer Verschlechterung der relativen Performance führt. Für eine ausreichend lange Strecke kann zudem, sobald die Konzentration im ersten Segment auf näherungsweise Null abfällt, von der Ausbildung einer s-förmigen Verweilzeitverteilung ausgegangen werden, wie sie auch die Kaskade aufweist.

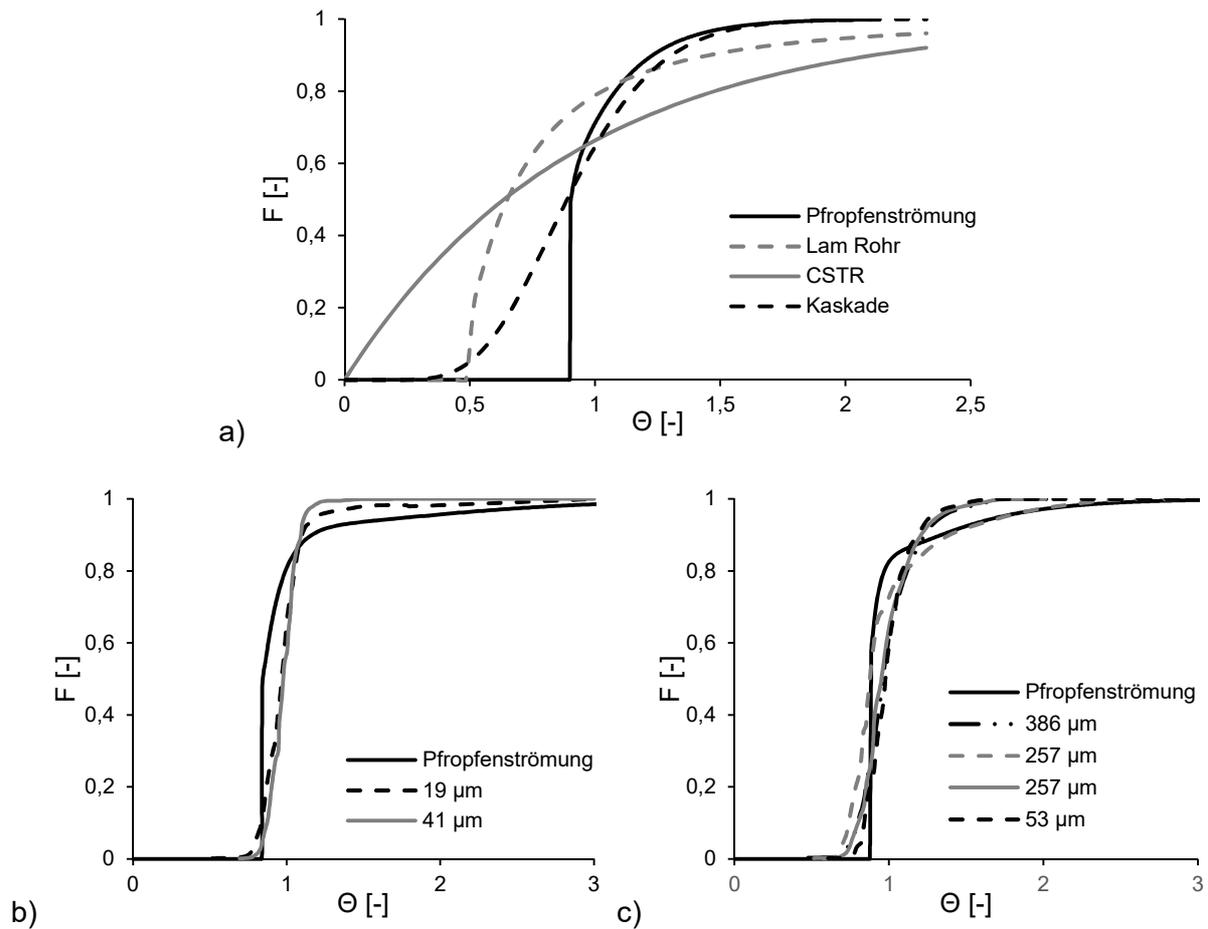


Abbildung 5-50: a) Vergleich der F-Kurven von idealen Reaktoren (Laminare Rohr, kontinuierlicher Rührkessel und Rührkesselkaskade mit 10 Kesseln) mit einer dreiphasigen Pfropfenströmung in einer 0,3 m langen Kapillare. Vergleich der dreiphasigen Pfropfenströmung mit den F-Kurven von zweiphasigen Strömungen in b) Mikrofestbetten mit unterschiedlichen Korngrößen und c) Feststoffschäumstrukturen mit unterschiedlichen Hohlraumvolumina. Feststoffschäum- und Mikrofestbettdaten aus Serres et al. entnommen. [118]

Eine solche Kurve konnte für eine Strecke von 0,75 m durch Verwendung eines graduellen Übergangs zwischen mit Tracer versetzter und klarer organischer Phase gemessen werden. Abbildung 5-51 zeigt das normierte Konzentrationssignal am Ausgang der Messstrecke. Die starken Schwankungen im Konzentrationssignal resultieren aus einem beschädigten elektrischen Kontakt im Messaufbau, dessen Störung bei dem geringen Spannungssignal zu starken Schwankungen führt.

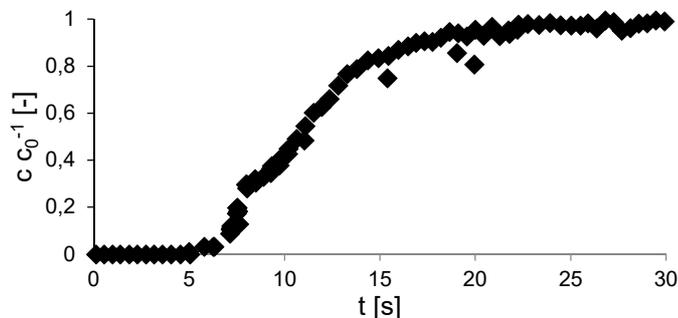


Abbildung 5-51: Konzentrationssignal am Ende der 750 mm langen Messstrecke für einen über 10 s aufgegebenen Farbstoffgradienten bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 30 mm s⁻¹.

5.5.3. Modelle

Mit den experimentellen Daten können nun Modelle für die Verweilzeitverteilung dreiphasiger Pfropfenströmungen entwickelt und verifiziert werden. Diese Modelle können anschließend in einem weiteren Schritt zu einem Reaktormodell für den Kapillarreaktor erweitert werden. Alle im

Folgenden diskutierten Modellansätze vernachlässigen die Schwankungen der Pfropfenlängen und bilden den Fall einer Strömung mit konstanter Pfropfenlänge ab. Eine Vernachlässigung des PDI in einem Modell des Kapillarreaktors ist, in Fällen mit einem geringen Einfluss des PDI auf Umsatz und Selektivität, unproblematisch.

Das Dispersionsmodell ist ein Standardmodell, welches einen leichten Vergleich verschiedener Reaktoren erlaubt. Da die Dispersion innerhalb der Kapillare und auch über beide Grenzen der Messstrecke hinaus konstant ist, kann die Kapillare als offenes Reaktorsystem angesehen werden (Gleichung 5.34).

$$E_{\Theta} = \frac{1}{2\Theta} \sqrt{\frac{Bo}{\pi\Theta}} \exp\left(\frac{-Bo(1-\Theta)^2}{4\Theta}\right) \quad (5.34)$$

Problematisch ist allerdings, dass die Dispersion nicht in beide Richtungen erfolgt, sondern nur in einer Richtung entgegengesetzt zur Strömungsrichtung. Daraus ergibt sich eine unzureichende Wiedergabe der Realität durch das Modell, was in der unzureichenden Übereinstimmung erkennbar ist (Abbildung 5-52a). Das stark asymmetrische Messsignal der E-Kurven (Abbildung 5-46a und 5-47a) kann nicht abgebildet werden. Eine Ermittlung der Bodensteinzahl $Bo = u_{avg} L_{Kap} / D_{ax}$ der Pfropfenströmung ist mit dem Dispersionsmodell zwar möglich, besitzt aufgrund der mangelnden Übereinstimmung keine Aussagekraft.

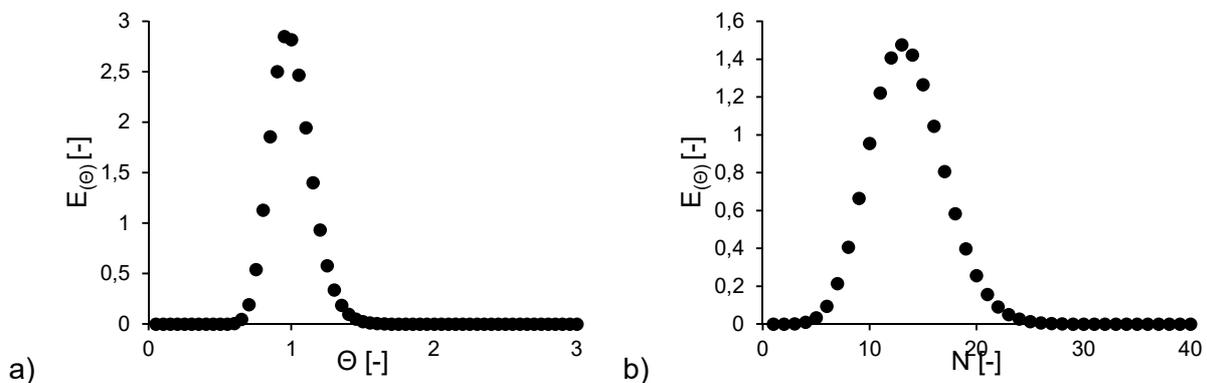


Abbildung 5-52: Ergebnisse a) des Dispersionsmodells, für $Bo = 100$, und b) des ein CSTR Modells ($\tau_{Pf} = 2,45$ und $\tau_{Konti} = 28,5$).

Die Pfropfenströmung kann durch eine Verschaltung mehrerer idealer Reaktoren abstrahiert werden. In Abbildung 5-53 ist die Verschaltung für den flüssigen Stofftransport für einer Wiederholungseinheit gezeigt. Der Unterschied zwischen den beiden Verschaltungen ist die Abstraktion des kontinuierlichen Segments durch einen oder zwei CSTR. In grau ist die disperse flüssige Phase und der Stoffaustausch mit dieser Phase eingezeichnet. Bei der Betrachtung der kontinuierlichen Phase kann dieser Teil, ebenso wie die Gasphase, vernachlässigt werden.

In beiden Modellen wird die Strömung pfropfenstationär betrachtet. Im einfachen CSTR Modell erreicht das erste Segment das Ende der Kapillare nach der Pfropfenverweilzeit τ_{Pf} . Das nachfolgende Segment erreicht das Ende der Kapillare nach $\tau_{Pf} + t_{WH}$, wobei t_{WH} die Zeit ist, die eine Wiederholungseinheit zum Ausströmen aus der Kapillare benötigt, also $t_{WH} = L_{WH} \cdot u_{Pf}^{-1}$. Zur Vereinfachung der Berechnung können die, in Abbildung 5-53 gezeigten, idealen Rohrreaktoren mit der Verweilzeit t_{WH} zwischen den CSTR entfernt werden und die Konzentrationen aller CSTR zum Zeitpunkt τ_{Pf} bestimmt werden. Dabei entspricht die Konzentration im Nten CSTR der aus der Kapillare austretenden Konzentration zum Zeitpunkt $\tau_{Pf} + (N-1) \cdot t_{WH}$, wobei der erste CSTR dem Segment der Traceraufgabe entspricht. In diesem Modell entspricht die Verweilzeitverteilung der Pfropfenströmung somit der örtlichen Verteilung in einer Rührkesselskaskade zum Zeitpunkt τ_{Pf} (Gleichung 5.35). Die Verweilzeit τ_{Konti} in einem kontinuierlichen Segment kann aus $V_{Konti} \cdot \dot{V}_{Film}^{-1}$ berechnet werden. Wie der Unterschied von Abbildung 5.52b zu den gemessenen Daten in Abbildung 5-46 und 5-47 zeigt, erzielt auch dieses Modell nur eine unzureichende Wiedergabe der Experimente. Grund dafür ist eine zu schnelle Konzentrationsabnahme in den kontinuierlichen Segmenten durch die ideale Durchmischung.

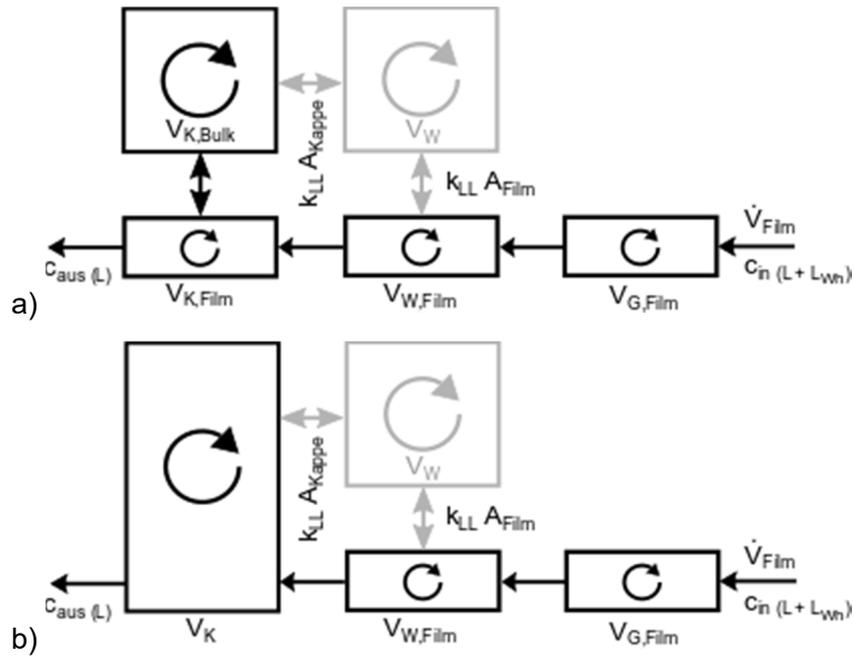


Abbildung 5-53: Abstraktion der dreiphasigen Pfropfenströmung durch ideale Reaktoren mit a) einem CSTR für das kontinuierliche Segment und b) zwei CSTR zur Unterscheidung zwischen Bulk- und Wandfilmbereich.

$$E_{t=\tau_{Pf}}(N) = \frac{1}{(N-1)!} \exp\left(-\frac{\tau_{Pf}}{\tau_{Konti}}\right) \left(\frac{\tau_{Pf}}{\tau_{Konti}}\right)^{N-1} \quad (5.35)$$

Das zwei CSTR Modell kann nicht auf eine einfache Kaskade reduziert werden, weshalb keine einfache analytische Lösung existiert und eine numerische Simulation durchgeführt werden muss. Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung der kontinuierlichen Phase werden die Kenntnisse der vorausgegangenen Abschnitte genutzt. Die Pfropfengeschwindigkeit und die Wandfilmdicken werden, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, berechnet. Der Druckverlust und die daraus resultierende Änderung der Pfropfengeschwindigkeit wird vernachlässigt, da der Einfluss in den, zur Verifikation des Modells gemessenen, experimentellen Daten ebenfalls gering ist. Dies kann bei Bedarf jedoch ohne Schwierigkeiten ergänzt werden. Zur Bestimmung der Bulk- und Filmvolumens des kontinuierlichen Segments wird die Wandfilmdicke der schnelleren dispersen Phase genutzt, also der Phase die direkt vor dem kontinuierlichen Segment liegt. Es wird angenommen, dass die Grenze zwischen beiden Teilbereichen des kontinuierlichen Segments der Wandfilmdicke entspricht. Die Tracerkonzentration in der kontinuierlichen Phase wird ebenfalls über eine Gewichtung der Konzentrationen in Bulk und Film mit den jeweiligen Volumina ermittelt.

Zur Reduktion des Rechenaufwands, insbesondere bei langen Kapillaren, wird jeweils nur eine Wiederholungseinheit berechnet und der ausgehende Volumenstrom und dessen Konzentration $c_{aus(L)}$ dienen dem nachfolgenden Segment als neuer Eingangsstrom $c_{ein(L)}$ (Abbildung 5.54). Der einzige nicht über Korrelationen bestimmte Parameter der Simulation ist dabei der Austauschkoefizient zwischen Film und Bulk des kontinuierlichen Segments. Dieser wird an die zuvor ermittelten experimentellen Daten angepasst.

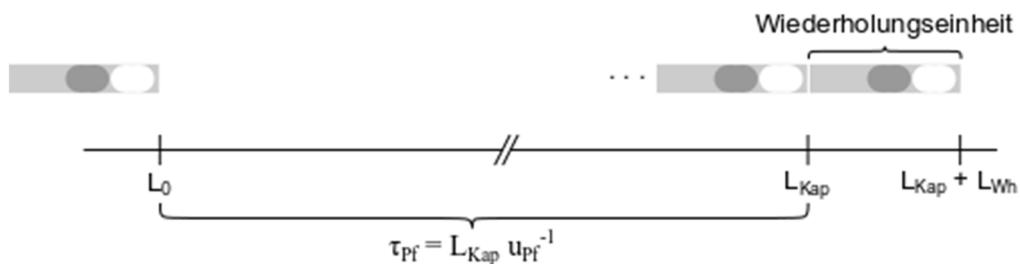


Abbildung 5.54: Start und Endposition eines Segments für die VWZ-Simulation mit zwei CSTR als kontinuierliche Phase.

Simuliert wird ein Stoßsignal bei dem die eintretende Konzentration von Null auf Eins steigt. Der eintretende Stoffstrom hat für die erste Wiederholungseinheit somit konstant den Wert Null. Zum Startzeitpunkt wird im Bulk eine Konzentration c_0 von Eins angenommen. Im Film liegt aufgrund der langsamen Strömungsgeschwindigkeit eine geringere Konzentration vor. Diese wird über Gleichung 5.36 ermittelt. Dabei werden die Startkonzentration des Tracers und die Filmkonzentration der vorangegangenen Wiederholungseinheit mit dem Parameter μ gewichtet. Die Simulation wird bis zur Position $L_{Kap} + L_{Wh}$ durchgeführt, damit für die nachfolgende Wiederholungseinheit eine egehende Konzentration bis L_{Kap} vorhanden ist. Für Längen über L_{Kap} wird $c_{in(L)} = c_{(L_{Kap})}$ gesetzt. Der dadurch entstehende Fehler wurde überprüft, indem die Länge der Kapillare erhöht wurde. Die berechneten Abweichungen lagen unter 1 % und können somit vernachlässigt werden.

$$c_{Film,N(L=0)} = (1 - \mu)c_{aus,N-1(L=0)} + \mu c_0 \tag{5.36}$$

Die Ergebnisse der Simulation und die Fitparameter sind in Abbildung 5-55 und Tabelle 5-9 gezeigt. Für die in Abbildung 5-55 gezeigten Versuche mit verschiedenen Kapillarlängen ist eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erkennbar. Die mittlere Abweichung von 5,54 % für eine Kapillarlänge von 0,3 m stellt die schlechteste Übereinstimmung aller in dieser Arbeit simulierten Verweilzeitkurven mit den entsprechenden experimentellen Daten dar. Da diese Verweilzeitverteilung auch innerhalb der experimentellen Daten eine starke Abweichung aufweist, kann die schlechte Wiedergabe durch die Simulation wahrscheinlich zum Teil auf Abweichungen im Experiment zurückgeführt werden. Die mittlere Abweichung zwischen Simulation und Experiment lag im Mittel bei 2,57 % und wurde über Gleichung 5.31 bestimmt. Tabelle 5-10 zeigt, dass der angenommene Stoffaustauschkoeffizient k_{Sim} zwischen Film und Bulk mit der Kapillarlänge absinkt. Dies könnte auf eine direkt nach dem Kontaktpunkt verstärkte Vermischung hinweisen, wie sie für andere Stofftransportprozesse auch schon beobachtet wurde.

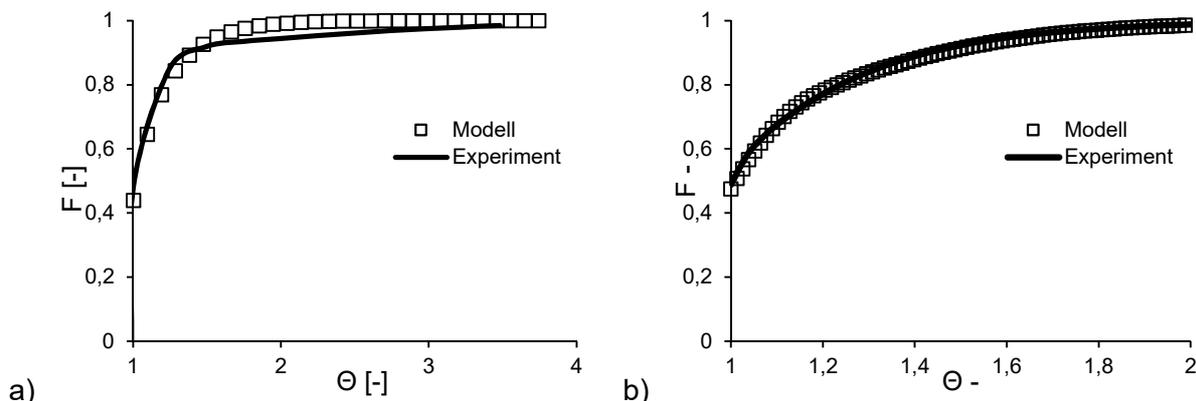


Abbildung 5-55: Modell und experimenteller Fit für die Variation der Kapillarlänge a) 0,08 m und b) 0,75 m. Der Zeitpunkt $\Theta = 1$ entspricht dem Zeitpunkt zu dem der erste tracerbeladene Pfropfen die Messstrecke verlässt.

Tabelle 5-10: Parameter der Simulationen für variable Kapillarlänge. Das Absinken des Anhand der experimentellen Werte angepassten k_{Sim} kann über einen erhöhten Stofftransport der noch nicht eingelaufenen Pfropfenströmung erklärt werden.

L_{Kap} [m]	k_{Sim} [-]	μ [-]	Γ_3 [%]
0,08	$80 \cdot 10^{-6}$	0,3	3,4
0,2	$10 \cdot 10^{-6}$	0,3	2,7
0,3	$7 \cdot 10^{-6}$	0,3	5,5
0,6	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,3	1,2
0,75	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,3	1,3

Durch eine Änderung der Abbruchbedingung und eine Ergänzung von Reaktionstermen in der dispersen flüssigen Phase kann das Verweilzeitmodell auch als Reaktormodell genutzt werden. Dadurch kann ein Vergleich von Batch und Kapillarreaktor erfolgen. Wie im beschriebenen Verweilzeitmodell wird eine Wiederholungseinheit simuliert und der austretende Filmvolumenstrom als eintretender Volumenstrom des folgenden Segments genutzt. Die Simulation wird abgebrochen, sobald das Gleichgewicht erreicht wurde. Das Gleichgewicht wird

als erreicht betrachtet, wenn sich die Konzentrationen im ausgehenden Volumenstrom zweier aufeinanderfolgender Wiederholungseinheiten zu jedem Zeitpunkt um weniger als $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ unterscheiden. Als Reaktion wird eine Folgereaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ verwendet, bei der B das Zielprodukt ist und die Reaktionskonstanten k_{rea} beider Schritte identisch sind. Für die Berechnung werden homogene Reaktionen 1. Ordnung angenommen. In Tabelle 5-11 sind die Reaktionsparameter aufgelistet.

Tabelle 5-11: Parameter der Batch- und Kapillarreaktorberechnung. Die Reaktionskonstanten $k_{rea,1}$ und $k_{rea,2}$ beschreiben die Reaktionsschritte $A \rightarrow B$ beziehungsweise $B \rightarrow C$.

$k_{rea,1} [\text{s}^{-1}]$	0,25	$k_{Sim} [-]$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
$k_{rea,2} [\text{s}^{-1}]$	0,25	$\mu [-]$	0,3

Zum Vergleich mit dem Kapillarreaktor wird die Reaktion in einem einphasigen Batchreaktor simuliert. Die Stofftransport und Reaktionsparameter wurden so gewählt, dass die Makrokinetik im Kapillarreaktor nur unwesentlich durch den Stofftransport beeinflusst wird, wie es aufgrund des hohen Stoffaustausches in Mikroreaktoren zu erwarten ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-56 und Tabelle 5-12 gezeigt. Der Kapillarreaktor weist über die gesamte Kapillarlänge ein nahezu identisches Verhalten zum Batchreaktor auf. Die maximale Ausbeute und Selektivität liegen nur geringfügig unter den Werten des Batchprozesses. Die Nichtidealität durch den Stofftransport zwischen den Wiederholungseinheiten führt somit nur zu geringen Abweichungen vom idealen Verhalten des Batchreaktors. Dies zeigt die Eignung des Reaktorkonzepts als kontinuierlich betriebene Alternative zu konventionellen Batchprozessen in der Feinchemie oder Pharmaindustrie.

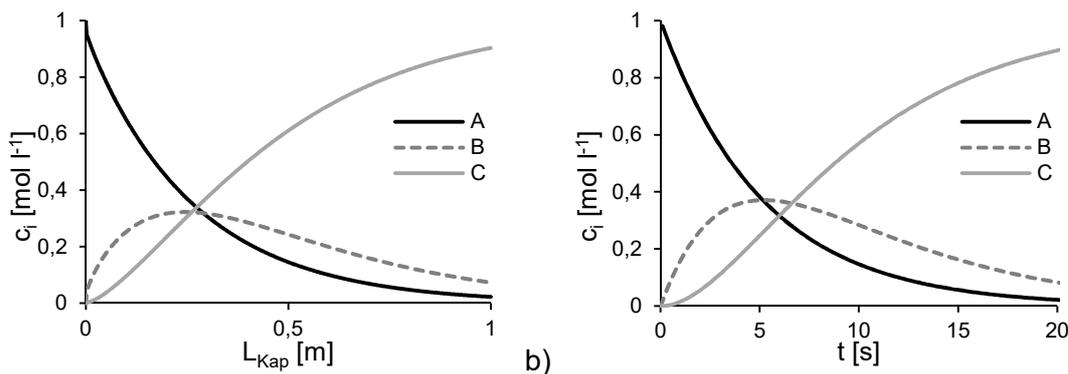


Abbildung 5-56: Konzentrationsverlauf der Komponenten A, B und C a) über die Länge des Kapillarreaktors und b) über die Reaktionszeit im Batchreaktor.

Tabelle 5-12: Maximale Ausbeute Y der Komponente B und Selektivität S der Reaktion $A \rightarrow B$ an diesem Punkt für den Kapillar- und Batchreaktor.

	Kapillarreaktor	Batchreaktor
$Y_{B,Max} [\%]$	33,3	36,8
$S_{A,B} (Y_{B,Max}) [\%]$	54,5	58,2

Ein theoretischer Vergleich der Raum-Zeit-Ausbeuten zwischen Batchreaktor und dreiphasigem Kapillarreaktor kann ebenfalls durchgeführt werden. Zur Vereinfachung wird dabei eine Reaktion mit zeitlich konstanter Reaktionsrate angenommen, welche nicht von der Eduktkonzentration beeinflusst wird, was einer Reaktion 0. Ordnung entspricht. Die Reaktion wird bis zum vollständigen Umsatz der organischen Phase zum gewünschten Zielprodukt durchgeführt und es wird angenommen, dass die Gasphase bei vollständigem Umsatz ebenfalls komplett umgesetzt wurde. Dies entspricht einem ideal arbeitenden Kapillarreaktor. Im Falle eines unvollständigen Umsatzes der organischen Phase ist die Raum-Zeit-Ausbeute entsprechend reduziert. Durch eine Zwischengaseinspeisung (Kapitel 4.4) kann allerdings ein vollständiger Umsatz garantiert werden. Für den Kapillarreaktor wird von einem anfänglichen Gasanteil von 0,33, einer mittleren Geschwindigkeit von 30 mm s^{-1} und gleichen Flüssigphasenanteilen ausgegangen. Dies entspricht einem mittleren Gasphasenanteil von 0,179 und einer durchschnittlichen mittleren Geschwindigkeit von $25,4 \text{ mm s}^{-1}$. Für den Batchreaktor wird ein Volumen von $1,2 \text{ m}^3$ angenommen, welcher 1 m^3 Flüssigkeit enthält. Die Raum-Zeit-Ausbeuten in Abbildung 5-57

zeigen, dass für kurze Reaktionszeiten der Kapillarreaktor höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt. Es ergibt sich somit für kurze Reaktionszeiten ein Bereich in dem der Kapillarreaktor dem Batchprozess überlegen ist. Die mit zunehmender Verweilzeit notwendige Kapillarlänge führt zu einem Absinken der Leistung. Es ist zudem nicht erwiesen, ob über beliebig große Längen eine stabile Pfropfenströmung realisiert werden kann. Die maximale in dieser Arbeit realisierte Länge liegt bei 20 m in gerader Kapillarführung und bei 60 m im gewickelten Zustand. Es scheint somit zumindest plausibel, dass auch deutlich größere Längen realisierbar sind.

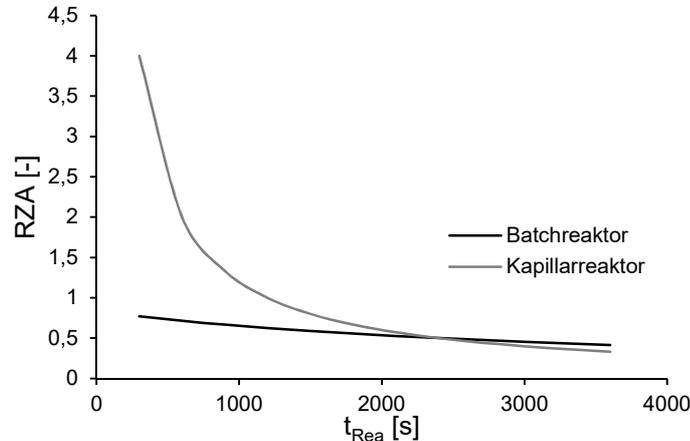


Abbildung 5-57: Raum-Zeit-Ausbeute RZA des Batch- und der Kapillarreaktors für Reaktionszeiten t_{Rea} von 300 bis 3600 s.

5.6. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Fluidodynamik der dreiphasigen segmentierten Strömung näher untersucht. Es konnte ein positiver Einfluss der dritten Phase auf die Stabilität, sowohl von GL- als auch LL-Pfropfenströmungen, gezeigt werden. Die Struktur der dreiphasigen Strömung konnte für den Fall einer Pfropfen- als auch einer Blockströmung aufgeklärt und Vorhersagekriterien entwickelt werden. Dabei konnte für den Fall einer Doppelpfropfenströmung die Existenz eines die dispersen Phasen trennenden kontinuierlichen Films nachgewiesen werden. Die Ausbildung und der Verlust des kontinuierlichen Wandfilms ist, nach Kenntnis des Autors, zum ersten Mal für das dreiphasige System betrachtet worden. Es konnte dabei gezeigt werden, dass für das dreiphasige System auf die Erkenntnisse der zweiphasigen Systeme zurückgegriffen werden kann. Zwei vom Startzustand des Systems abhängige Übergangspunkte konnten nachgewiesen werden, womit auch die Wahl des Kontaktors die Ausbildung des Wandfilms beeinflusst. Durch eine Anpassung von Literaturkorrelationen an die Bedingungen in einer 1 mm ID Kapillare konnte eine Voraussage der Übergangspunkte erreicht werden. Für die Pfropfengeschwindigkeiten, Wandfilmdicken und den Druckverlust wurden, auf Basis experimenteller Daten, neue Korrelationen zur Vorhersage entwickelt. Beim Druckverlust konnte die Genauigkeit existierender Druckverlustkorrelationen für dreiphasige Pfropfenströmungen erheblich verbessert werden, während für die Blockströmung ein erstes Druckverlustmodell entwickelt wurde, welches eine Voraussage mit akzeptabler Genauigkeit ermöglicht. Die Verweilzeitverteilung der dreiphasigen Pfropfenströmung ist experimentell untersucht worden, wobei der Einfluss der Wandfilmdicke, der mittleren Strömungsgeschwindigkeit und der Kapillarlänge bestimmt wurden. Zusätzliche Einflüsse der Pfropfenlänge und der Löslichkeit in der dispersen Phase wurden ebenfalls betrachtet. Die Filmdicke und die Pfropfenverweilzeit erwiesen sich dabei als die relevanten Größen, welche die Verweilzeitverteilung maßgeblich beeinflussen. Ein Vergleich mit alternativen Reaktoren zeigte, dass die dreiphasige Pfropfenströmung eine vergleichsweise enge Verweilzeitverteilung aufweist. Auf Basis der experimentellen Daten wurde ein Modell entwickelt, welches durch Anpassung der Fitparameter eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten ermöglicht. Dieses Modell konnte auch zur Modellierung des Kapillarreaktors genutzt werden, wo anhand einer Beispielreaktion gezeigt werden konnte, dass das Verhalten des Kapillarreaktors nahezu dem eines Batchreaktors oder idealen Rohrreaktors entspricht.

6. Stofftransport

Der Stofftransport der dreiphasigen Suspensionspfropfenströmung ist entscheidend für die Nutzbarkeit dieser Strömung für Extraktionen oder Reaktionen. Aufgrund der drei beteiligten Phasen ist der Stofftransport zwischen Phasen ein komplexes System, welches sich aus vielen einzelnen Beiträgen zusammensetzt (Abbildung 6-1).

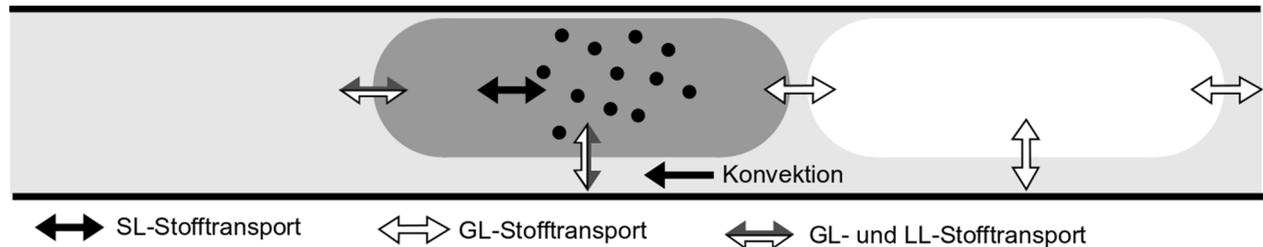


Abbildung 6-1: Diffusive und konvektive Stofftransportwege in einer Wiederholungseinheit der dreiphasigen Pfropfenströmung. Gasphase in Weiß, disperse flüssige Phase in Dunkelgrau, kontinuierliche flüssige Phase in Hellgrau und Partikel in Schwarz.

In jedem Segment kommt es zu einem konvektiven Mischvorgang, welcher in dem gewählten Stoffsystem, wie von Scheiff nachgewiesen wurde, innerhalb weniger Sekunden abläuft [8]. Der kontinuierliche Wandfilm führt ebenfalls zu einem konvektiven Stofftransport zwischen den Segmenten aus kontinuierlicher Phase, allerdings findet der Transport hier nur entgegen der Strömungsrichtung statt. Des Weiteren gibt es einen diffusiven Transport über die vorhandenen Phasengrenzflächen, wobei über die GL-Phasengrenzfläche nur Stoffe mit einem nicht vernachlässigbaren Dampfdruck transportiert werden. In Kapitel 5.5 konnte gezeigt werden, dass auch zwischen dem Filmbereich und dem Bulk der kontinuierlichen Phase keine ideale Vermischung stattfindet, sondern ebenfalls ein messbarer Stofftransportwiderstand vorliegt.

Wegen der gut definierten Struktur der Strömung ist es prinzipiell möglich jeden einzelnen Teilwiderstand zu quantifizieren, was für zweiphasige Systeme auch schon von einigen Autoren in Teilen realisiert wurde [49, 117]. Im dreiphasigen System ist die Messung eines einzelnen Widerstandes, aufgrund der vielfältigeren Transportwege, noch komplexer als im zweiphasigen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit nur ein generelles Verständnis der Stofftransporteinflüsse angestrebt und eine detailliertere Studie der einzelnen Transportschritte zukünftigen Studien überlassen. Die Untersuchungen des Stofftransports werden deshalb auf die für das angestrebte Reaktorkonzept relevanten Transporte beschränkt: Den LL-Stofftransport, den SL-Stofftransport und den Transport zwischen Gasphase und disperser, flüssiger Phase, da angenommen wird, dass das Edukt in den meisten Fällen in der organischen und der Katalysator in der wässrigen Phase vorliegt.

Zur Messung wird dabei auf klassische, in der Mikroverfahrenstechnik etablierte Verfahren zurückgegriffen, da sich die kontaktlose Leitfähigkeitsmessung, für die notwendigen Messungen, als nicht ausgereift erwiesen hat (Anhang K).

6.1. Flüssig-Flüssig-Stofftransport

Zur Messung des LL-Stofftransports wird die Extraktion von Kristallviolett durch Messung der optischen Absorption bestimmt. Der Messaufbau entspricht dem im Kapitel 5.5 beschriebenen Aufbau. In Abbildung 6-2 sind der Messaufbau und die den Messungen zugrundeliegende Kalibriergerade gezeigt (Gleichung 6-1).

$$c_{KV} = - \frac{\ln\left(\frac{U-0,815}{8,135}\right)}{17,59} \quad (6-1)$$

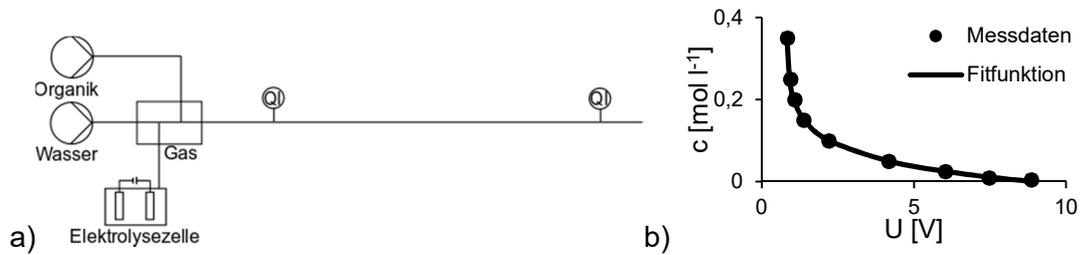


Abbildung 6-2: a) Messaufbau und b) Kalibriergerade für die LL-Stofftransportmessungen mit Kristallviolett.

Zur Einschätzung des LL- Stofftransportes in der dreiphasigen Pfropfenströmung ist ein Vergleich mit der zweiphasigen LL-Pfropfenströmung notwendig. Dadurch kann beurteilt werden, ob die zusätzliche Gasphase einen negativen Einfluss auf den Stofftransport hat. Insbesondere für die Anwendung der dreiphasigen Pfropfenströmung im Bereich der Extraktion und LL-Reaktion ist dies relevant, um zu beurteilen, ob der verbesserten Verweilzeitverteilung ein reduzierter Stofftransport entgegensteht. In Abbildung 6-3 sind die Ergebnisse für ein zwei- und dreiphasiges System bei gleichen Phasenanteilen und gleichen Pfropfenlängen der kontinuierlichen und dispersen flüssigen Phase im zwei- und dreiphasigen gezeigt. Aufgrund der Definition der spezifischen Phasengrenzfläche über das Volumen der gesamten Wiederholungseinheit ergeben sich im dreiphasigen um ca. 33 % geringere $k_L a$ -Werte. Die dreiphasigen $k_L a$ -Werte zeigen, für eine nur auf die flüssigen Phasen bezogene spezifische Oberfläche, ein nahezu identisches Verhalten zu den zweiphasigen Werten. Wie in Abbildung 6-3b erkennbar ist, ergeben sich daraus nahezu identische k_L -Werte, was mit den Ergebnissen von Assmann et al. übereinstimmt, welche erst für höhere Strömungsgeschwindigkeiten eine Steigerung des dreiphasigen $k_L a$ -Wertes nachwies [33]. Daraus folgt, dass aus der zusätzlichen Gasphase keine negative Beeinflussung des LL-Stofftransportes der Pfropfenströmung resultiert.

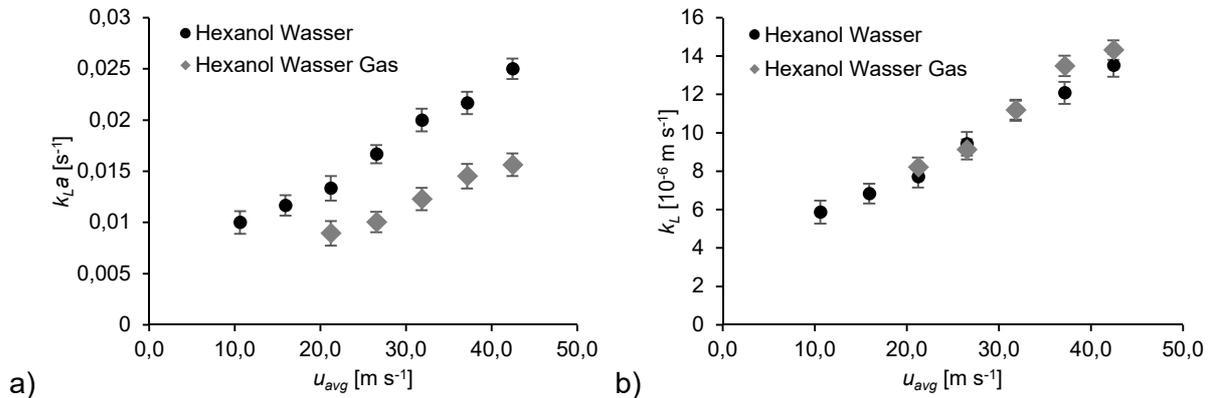


Abbildung 6-3: Ergebnisse der Stofftransportmessung a) Stoffdurchgangskoeffizient und b) Stofftransportkoeffizient in zwei- und dreiphasigen Pfropfenströmungen.

Durch die Gasphase kann es in der dreiphasigen segmentierten Strömung auch zur Ausbildung einer Blockströmung kommen, welche keinen Wandfilm besitzt. Ein direkter Vergleich von Block- und Pfropfenströmung ist theoretisch, durch die in Abschnitt 5.2 nachgewiesene Hysterese, möglich. Durch Nutzung unterschiedlicher Kontaktoren können beide Strömungszustände bei gleichen Geschwindigkeiten erzeugt werden. Für eine Hexanol-Wasser-Stickstoff-Strömung liegt dieser Geschwindigkeitsbereich zwischen 1,4 und 12 mm s^{-1} . Ein direkter Vergleich ist somit nur in einem kleinen Geschwindigkeitsbereich möglich. Experimentell führten der zugesetzte Farbstoff und dessen Extraktion zu einer instabilen Strömung, welche über die Messstrecke zwischen Block- und Pfropfenströmung schwankt. Eine direkte quantitative Beurteilung des Wandfilmverlustes ist somit nicht möglich gewesen. Ein qualitativer Vergleich konnte durch die Betrachtung des Stofftransports mit 2-Pentanon als organischer Phase erreicht werden, da in diesem Fall über den gesamten in Abbildung 6-3 gezeigten Geschwindigkeitsbereich eine Blockströmung vorliegt. Der Vergleich von Pfropfen- und Blockströmung ist in Abbildung 6-4 gezeigt. Der $k_L a$ -Wert und damit der Stoffstrom zwischen den Phasen sind in der Blockströmung, wegen der deutlich kleineren spezifischen Phasengrenzfläche, deutlich reduziert. Der gemessene k_L -Wert ist für beide Systeme in einer vergleichbaren Größenordnung. Für einen genaueren

Vergleich muss der Effekt der unterschiedlichen Viskosität der organischen Phasen berücksichtigt werden. Dies kann über die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 6-2) erfolgen.

$$D_{i,j} = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_j R_0} \quad (6-2)$$

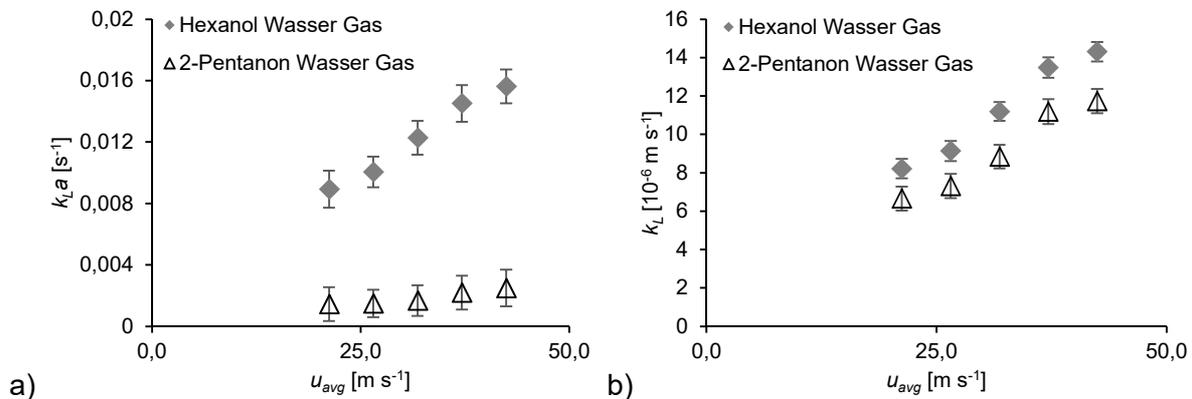


Abbildung 6-4: Vergleich von a) Stoffdurchgangskoeffizient und b) Stofftransportkoeffizient der dreiphasigen Block- und Pfropfenströmung.

Die Boltzmannkonstante k_B , die Temperatur T und der hydrodynamischen Radius R_0 der übergehenden Komponente können als konstant angenommen werden, sodass nur die Viskosität der beiden organischen Phasen für einen Vergleich betrachtet werden muss. Der Viskositätsunterschied der beiden organischen Phasen führt zu einem theoretisch ca. zehnfach höheren Diffusionskoeffizienten bei 2-Pentanon, welcher unter der Annahme einer in beiden Phasen gleichen Filmdicke, zu einem gegenüber Hexanol entsprechend erhöhten k_L -Wert führen sollte. Der gemessene k_L -Wert der Blockströmung liegt ca. 20 % unter dem der Pfropfenströmung. Die Annahme einer, in beiden Fällen identischen, Filmdicke ist somit nicht haltbar. Der Stofftransportkoeffizient zwischen beiden Phasen ist somit in der Blockströmung gegenüber der Pfropfenströmung deutlich reduziert. Die deutlich geringere Phasengrenzfläche führt ebenfalls zu einem in der Blockströmung deutlich geringeren Stofftransport. In Tabelle 6-1 sind die spezifischen Oberflächen und erreichbaren $k_L a$ -Werte für Pfropfenströmung, Blockströmung und konventionelle Apparate gegenübergestellt. Für die segmentierten Strömungen werden dabei Pfropfenlängen von 1 bis 3 mm pro Phase angenommen.

Tabelle 6-1: Stoffdurchgangskoeffizient und spezifische Phasengrenzfläche für konventionelle Prozesse und in dieser Arbeit beobachtete dreiphasigen Pfropfen- und Blockströmung.

	a [m ² m ⁻³]	k _L a [s ⁻¹]
Pfropfenströmung	1000 - 1333	89,3 – 156,3 10 ⁻⁴
Blockströmung	110 - 330	14,5 – 25 10 ⁻⁴
Extraktionskolonne	67 – 440 [207]	7,4 – 24 10 ⁻⁴ [46]
Mehrphasenreaktor	<1000 [62]	0,16 – 16,6 10 ⁻⁴ [46]

Die Pfropfenströmung erreicht einen gegenüber konventionellen Apparaten gesteigerten Stofftransportkoeffizienten und eine gesteigerte spezifische Oberfläche, welche aufgrund der zusätzlichen Gasphase allerdings geringer ausfällt als in zweiphasigen Pfropfenströmungen. Die Blockströmung erreicht spezifische Grenzflächen, welche im Bereich konventioneller Apparate liegt. Eine technische Nutzung der Blockströmung ist somit nur für langsame Reaktionen sinnvoll, bei denen die Kombination aus kontinuierlicher Fahrweise und einer dem Batchreaktor entsprechenden Verweilzeit vorteilhaft ist und der reduzierte Stofftransport nicht nachteilig ist.

6.2. Gas-Flüssig-Stofftransport

Zur Messung des GL-Stofftransportes zwischen der dispersen wässrigen Phase und der Gasphase wird die Absorption von Kohlendioxid in Wasser genutzt. Der Fortschritt der physikalischen Absorption wird dabei über eine direkte Messung der Leitfähigkeit der wässrigen Phase verfolgt. Um einen Einfluss des organischen Wandfilms auf die Messung auszuschließen,

wird 5 mm vor der Messstelle die Benetzungseigenschaft des Wandmaterials geändert, wodurch es zu einer Phaseninversion kommt und die wässrige Phase die Wand benetzt.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt mit einem Oszilloskop von JoyIt (JoyScope MX 50), welches eine direkte Übertragung der Messdaten an einen PC ermöglicht. Die Frequenz des angelegten Wechselstroms ist mit 5 kHz hoch genug, um Polarisierungseffekte an den Elektroden zu verhindern. Als Elektroden werden zwei Edelstahlelemente mit 0,78 mm² Oberfläche seitlich in die Kapillare eingebracht und in einem Abstand von 0,5 mm fixiert. Der gegenüber dem Kapillardurchmesser reduzierte Abstand garantiert auch bei kurzen Pfropfen eine ausreichende Verweilzeit der wässrigen Phase zwischen den Elektroden. Aus dem sinusförmigen Messsignal mit bekannter Frequenz wird mittels Fourier-Transformation die Amplitude bestimmt. Durch eine Kalibrierung mit wässrigen Lösungen unterschiedlichen CO₂-Gehalts wird eine Kalibrierfunktion ermittelt (Gleichung 6-3). In Abbildung 6-5 sind der Messaufbau, das Messsignal und die Kalibrierung des gefilterten Messsignals gezeigt.

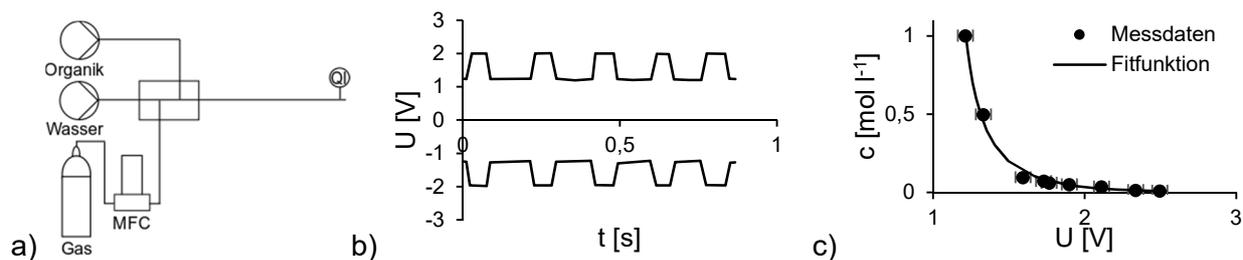
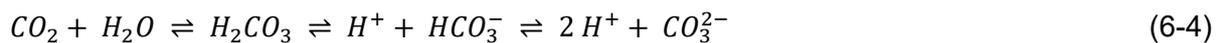


Abbildung 6-5: a) Messaufbau, b) gemessene Messsignalextrémwerte des Oszilloskops und c) Kalibrierung des gefilterten Messsignals.

$$c_{CO_2} = 0,05 - \sqrt{0,0025 - \frac{0,064 - \ln U}{258}} \quad (6-3)$$

Aufgrund der Reaktion von CO₂ in H₂O zu Kohlensäure und der Dissoziation der Kohlensäure in Hydrogencarbonat- und Carbonationen, was die Messung der CO_{2(aq)} Konzentration über eine Leitfähigkeitsmessung erst ermöglicht, muss dies in der Absorption berücksichtigt werden. Das Reaktionssystem kann über Gleichung 6-4 beschrieben werden, woraus sich die Gleichgewichtsgleichungen 6-5 bis 6-7 ergeben. Die Gaslöslichkeit kann über das Henry-Gesetz abgeschätzt werden, siehe Gl. 6-8.



$$K_1 = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} \quad (6-5)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (6-6)$$

$$K_3 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (6-7)$$

$$c_{CO_2} = H_{H_2O,CO_2} p_{CO_2} \quad (6-8)$$

Die Henry-Koeffizient für CO₂, und die Gleichgewichtskonstanten K₁, K₂ und K₃, für eine Ionenstärke von Null, sowie die Gleichgewichtskonzentrationen der unterschiedlichen Spezies, bei einem CO₂-Partialdruck von 1 bar, sind in Tabelle 6-2 aufgeführt.

Tabelle 6-2: Henry-Koeffizient [208] und Gleichgewichtskonstanten [209] des Reaktionssystems CO₂ und H₂O für 25 °C, sowie Gleichgewichtskonzentrationen aller Komponenten bei einem CO₂ Partialdruck von 10⁵ Pa.

H _{H₂O,CO₂} [mol l ⁻¹ bar ⁻¹]	3,4 · 10 ⁻²	c _{CO₂} [mol l ⁻¹]	3,36 · 10 ⁻²
K ₁	1,7 · 10 ⁻³	c _{H₂CO₃} [mol l ⁻¹]	5,71 · 10 ⁻⁵
K ₂	2,5 · 10 ⁻⁴	c _{HCO₃} [mol l ⁻¹]	1,2 · 10 ⁻⁴
K ₃	4,69 · 10 ⁻¹¹	c _{CO₃} [mol l ⁻¹]	5,61 · 10 ⁻¹¹

Bei 25 °C reagieren, in destilliertem Wasser, nur 0,17 % des gelösten CO₂ zu Kohlensäure. Die Absorption von CO₂ in destilliertem Wasser kann somit in guter Näherung als physikalische Absorption betrachtet werden und mit Gleichung 2-53 beschrieben werden.

Wie für den LL-Stofftransport wird auch für den GL-Stofftransport zunächst die zwei- und dreiphasige Strömung verglichen. Der Gesamtstofftransportwiderstand zwischen den dispersen Phasen setzt sich aus mehreren einzelnen Anteilen zusammen. Der Stoffaustausch erfolgt zum einen über den Bulk der organischen Phase zum anderen über den Film, welcher für Hexanol als organische Phase zuerst mit der Gasphase und anschließend mit der wässrigen Phase in Kontakt tritt. Heckmann konnte zeigen, dass der Stofftransport zwischen Pfropfen und Film im betrachteten Geschwindigkeitsbereich zu über 80 % über den Wandfilm erfolgt (Gleichung 2-51) [158]. Der Transport über die Kappen wird zusätzlich durch den konvektiven Transport durch den Bulk der kontinuierlichen Phase verzögert und kann somit für eine erste Abschätzung vernachlässigt werden. Der konvektive Transport durch den Wandfilm kann über den Abstand der Wandfilmbereiche der dispersen Phasen voneinander und der Pfropfengeschwindigkeit abgeschätzt werden. Der Abstand ergibt sich aus der Form der Kappen beider disperser Phasen und liegt somit im Bereich < 1 mm für Kapillaren mit 1 mm ID. Aus den Pfropfengeschwindigkeiten im untersuchten Messbereich ergeben sich so Transportzeiten von 0,1 – 0,017 s zwischen den Phasen. Diese Transportzeit ist gegenüber der hydrodynamischen Verweilzeit in der Messstrecke von 25 – 150 s vernachlässigbar klein. Unter Vernachlässigung des schnellen konvektiven Transports durch den Film und den Transportweg durch die Bulkphase kann der Stofftransport, bei identischer spezifischer Phasengrenzfläche beider Phasen, vereinfacht mit Gleichung 6-9 beschrieben werden.

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{1}{k_L a} \quad (6-9)$$

Durch die Beschränkung auf gleiche spezifische Grenzflächen für beide disperse Phasen ist es möglich einen Gesamtstofftransportkoeffizienten K_G zu bestimmen und diesen mit dem Stofftransportkoeffizienten k_G der zweiphasigen Messungen zu vergleichen. In Abbildung 6-6 sind die Ergebnisse der Messungen für gleiche Phasenanteile dargestellt. Im Gegensatz zu den LL-Stofftransportmessungen ist ein deutlicher Abfall des Stofftransportkoeffizienten in der dreiphasigen Pfropfenströmung zu erkennen.

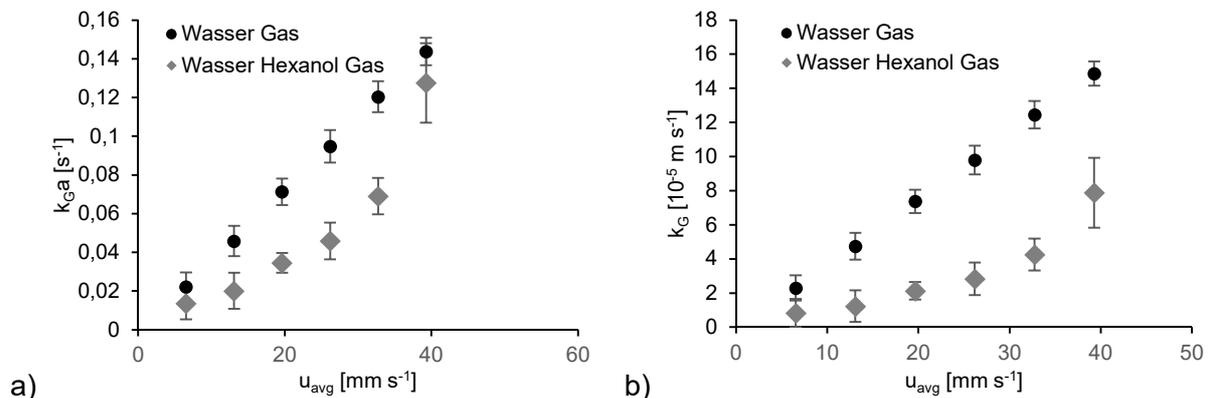


Abbildung 6-6: Ergebnisse der Stofftransportmessung a) Stoffdurchgangskoeffizient und b) Stofftransportkoeffizient in zwei- und dreiphasigen Strömungen.

Der Stofftransportwiderstand in der Gasphase kann vernachlässigt werden, da alle Versuche mit reinem CO₂ durchgeführt wurden. Der zweiphasige Stofftransportkoeffizient k_G entspricht somit dem Widerstand in der wässrigen Phase k_W . Es kann als erste Näherung angenommen werden, dass k_W in der zwei- und dreiphasigen Strömung identisch ist. Im dreiphasigen kann der Gesamtwiderstand K_G somit als Reihenschaltung von k_W und dem Stofftransportwiderstand der organischen Phase k_O dargestellt werden (Gleichung 6-10). Der Faktor zwei ergibt sich aus dem doppelten Durchtritt durch die organische Grenzschicht beim Übergang vom Wasserpfropfen, über die organische Phase, in die Gasphase.

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_W a} + 2 \frac{1}{k_O a} \tag{6-10}$$

Mit Gleichung 6-10 kann k_O abgeschätzt werden, welcher in der gleichen Größenordnung wie k_W liegt.

Im Gegensatz zum LL-Stofftransport wurde beim GL-Stofftransport eine Abhängigkeit des k_G -Wertes von der Pfropfenlänge und damit Pfropfenoberfläche beobachtet (Abbildung 6-7). Dies weist auf eine Sättigung der flüssigen Phase im Film hin. Eine Erklärung dafür bietet eine lokale Sättigung im Film, welche dazu führt, dass der Stoffstrom aus dem Film in den Bulk der kontinuierlichen Phase bei einer weiteren Erhöhung der Pfropfenlänge nur noch in geringem Maße ansteigt. Der durch die Erhöhung der Pfropfenlänge steigenden Oberfläche des Pfropfens steht somit kein im gleichen Maße erhöhter Stoffstrom in die Bulkphase gegenüber. Dies führt zu einem Absinken des, über die Konzentration in der Bulkphase, gemessenen k_G beziehungsweise K_G , wie es in Abbildung 6-7 erkennbar ist.

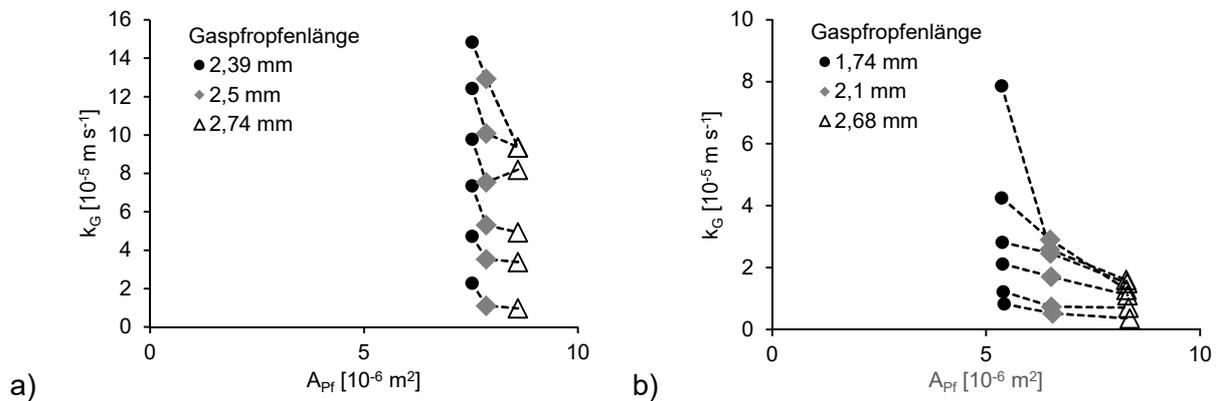


Abbildung 6-7: Gemessener Stofftransportkoeffizient in der a) zwei- und b) dreiphasigen Strömung, bei verschiedenen Gaspfropfenoberflächen bei konstanter Länge der anderen Phasen. Die gestrichelten Linien verbinden Messungen bei konstantem Gesamtvolumenstrom, welcher von unten nach oben in 0,5 ml min⁻¹-Schritten von 0,5 ml min⁻¹ auf 3 ml min⁻¹ ansteigt.

Zur Prüfung dieser Vermutung wird die lokale Konzentration im kontinuierlichen Wandfilm des Gaspfropfens berechnet. Dazu wird ein Filmelement mit der Dicke h_{Film} und der Verweilzeit t_{Film} , welche sich aus der Pfropfengeschwindigkeit u_{Pr} und der Länge des Films L_{Film} , ergibt betrachtet. Die L_{Film} ergibt sich aus L_G durch Subtraktion von d_{Kap} , um die als halbkugelförmig angenommenen Kappen zu berücksichtigen. Als lokaler Stofftransportkoeffizient wird im zweiphasigen der gemessene k_G für gleiche Phasenanteile verwendet. Im dreiphasigen wird mit Gleichung 6-10 der k_O aus dem K_G für gleiche Phasenanteile abgeschätzt. Die GGW-Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten von CO_2 in Wasser und Hexanol wurden aus der Literatur entnommen [208] und sind zusammen mit den verwendeten k_G und k_O für einen Gesamtvolumenstrom von 0,5 und 3 ml min⁻¹ in Tabelle 6-3 aufgeführt.

Tabelle 6-3: Parameter für die Berechnung der lokalen CO_2 -Konzentration im Wandfilm.

	Hexanol		Wasser
$c_{\text{CO}_2, \text{GGW}}$ [mol l ⁻¹]	0,086	$c_{\text{CO}_2, \text{GGW}}$ [mol l ⁻¹]	0,034
$D_{\text{CO}_2, \text{Hex}}$ [m ² s ⁻¹]	$5,22 \cdot 10^{-10}$	$D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$ [m ² s ⁻¹]	$2,35 \cdot 10^{-9}$
$k_{O, 0,5 \text{ ml/min}}$ [m s ⁻¹]	$2,45 \cdot 10^{-5}$	$k_{G, 0,5 \text{ ml/min}}$ [m s ⁻¹]	$2,35 \cdot 10^{-5}$
$k_{O, 3,0 \text{ ml/min}}$ [m s ⁻¹]	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$k_{G, 3,0 \text{ ml/min}}$ [m s ⁻¹]	$1,49 \cdot 10^{-4}$

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abbildung 6-8 dargestellt. Es ist erkennbar, dass es bei einem Volumenstrom vom 0,5 ml min⁻¹ zu einer teilweisen Sättigung im Film kommt und die übertragene Stoffmenge über die Länge des Films abnimmt. Dieser Effekt fällt bei 3 ml min⁻¹

deutlich geringer aus. Ursache hierfür ist die gestiegene Filmdicke, wodurch die Konzentration im Film deutlich langsamer zunimmt. Der gestiegene Stoffübergangskoeffizient wird durch die, aufgrund der höheren Geschwindigkeit, reduzierten Kontaktzeit kompensiert, sodass die auf die Filmlänge bezogene übergegangene Stoffmenge nahezu konstant bleibt. Die in Abbildung 6-7 gemessenen Gaspfropfenlängen sind in Abbildung 6-8 markiert. Das experimentell beobachtete Absinken von k_G beziehungsweise K_G kann somit durch eine beginnende Sättigung im Film erklärt werden. Allerdings wäre nach dem Modell für das dreiphasige System kein so starker Abfall zu erwarten gewesen. Die lokale Konzentration im Film kann somit, insbesondere bei den geringen GGW-Konzentrationen von Gasen, zu einem Absinken des gesamten Stofftransportes führen. Bei der Auslegung von Kapillarreaktoren muss somit die lokale Filmkonzentration berücksichtigt werden.

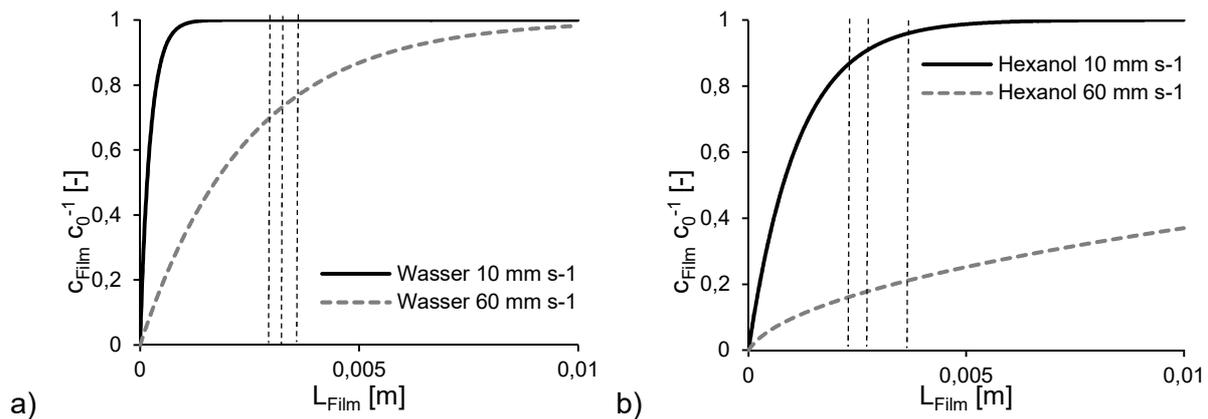


Abbildung 6-8: Berechnete lokale CO_2 -Konzentration im Film in Abhängigkeit von L_{Film} für a) Wasser und b) Hexanol. Die vertikalen Linien entsprechen den Gaspfropfenlängen in Abbildung 6-7.

6.3. Fest-Flüssig-Stofftransport

Der Messaufbau für die Messung des SL-Stofftransportes entspricht dem der GL-Stofftransportmessungen. Als Testsystem wird das auch von Scheiff genutzte System aus saurem DOWEX 50W X8 Ionentauscher und Natronlauge verwendet. Um eine Neutralisation vor der Pfropfenströmung zu minimieren, werden die Natronlauge und die in wässriger Phase suspendierten Mikropartikel erst unmittelbar vor dem Kontaktor über einen Y-Mischer mit 45° Winkel in Kontakt gebracht. Abbildung 6-9 zeigt die Ergebnisse für eine dreiphasige Pfropfenströmung und vergleicht diese mit den von Scheiff für eine zweiphasige Strömung gemessenen Werten [8]. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Stofftransportkoeffizienten zu erkennen, wie es aufgrund der ähnlichen internen Wirbelmuster [33] erwartbar ist.

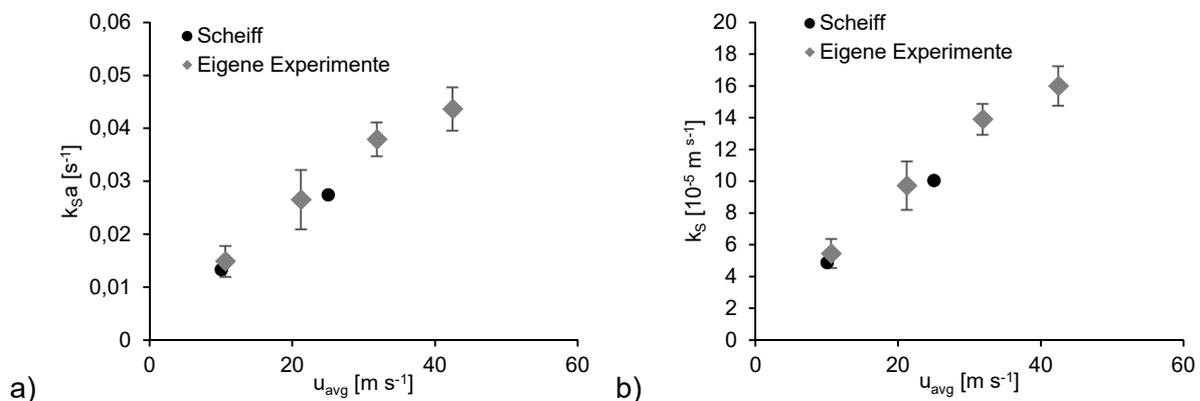


Abbildung 6-9; Ergebnisse der dreiphasigen SL-Stofftransportmessungen a) Stoffdurchgangskoeffizient und b) Stofftransportkoeffizient, sowie Vergleich mit den Ergebnissen von Scheiff für eine zweiphasige LL-Pfropfenströmung.

6.4. Zusammenfassung

Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben eine erste Einordnung des dreiphasigen Stofftransports und einen Vergleich mit den Transportwiderständen in zweiphasigen Strömungen. Der Transport zwischen kontinuierlicher und disperser Phase ist, ebenso wie der Transport zwischen Mikropartikeln und umgebender flüssiger Phase, durch eine zusätzliche Phase nicht beeinflusst worden. Es ergeben sich somit keine Nachteile aus der zusätzlichen Phase. Der Verlust des Wandfilms führt, durch eine erhebliche Senkung der zur Verfügung stehenden Oberfläche, zu einer starken Reduzierung des Stofftransports, welcher dadurch im Bereich konventioneller Apparate liegt. Der Stofftransport zwischen den dispersen Phasen ist, gegenüber dem Transport zwischen kontinuierlicher und disperser Phase, ebenfalls reduziert. Grund hierfür ist die zwischen den dispersen Phasen liegende kontinuierliche Phase, welche zu zusätzlichen Transportwiderständen führt. Eine Betrachtung der Größe der einzelnen Widerstände (Tabelle 6-4) zeigt, dass trotz des reduzierten GL-Stofftransportes zwischen den dispersen Phasen der LL-Stofftransport die limitierende Komponente im Gesamtsystem darstellt.

Tabelle 6-4: Vergleich von Stofftransportkoeffizienten und Stoffdurchgangskoeffizienten in der dreiphasigen Gas-Wasser-Hexanol-Pfropfenströmung mit suspendiertem Feststoff.

$K_G \cdot 10^{-5} \text{ [m s}^{-1}\text{]}$	0,83 – 7,88	$K_{Ga} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0,014 – 0,128
$k_L \cdot 10^{-5} \text{ [m s}^{-1}\text{]}$	0,82 – 1,43	$k_{La} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0,009 – 0,016
$k_s \cdot 10^{-5} \text{ [m s}^{-1}\text{]}$	5,45 – 16,05	$k_{sa} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0,015 – 0,044

Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass falls der Katalysator in der kontinuierlichen Phase suspendiert wird, keine Reduzierung der Stofftransportleistung im Vergleich zum zweiphasigen System zu erwarten ist.

7. Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit wurde die Eignung der dreiphasigen Pfropfenströmung für die heterogene Suspensionskatalyse bewertet. Es wurden sowohl Fortschritte im apparativen Aufbau als auch in der Vorhersage, sowie dem theoretischen Verständnis der dreiphasigen Strömung erreicht. Die existierende Suspensionsvorlage wurde optimiert, wodurch sowohl Partikelabrasion als auch Partikelsedimentation in der Vorlage vermieden werden können. Durch den Austausch der Wellendichtung durch eine Magnetkupplung konnte der Anwendungsbereich der Suspensionsvorlage auf hohe Drücke erweitert werden. Das Handling der Suspension wurde erneut bewertet und der sichere Arbeitsbereich erweitert, was den Einbau von Ventilen ermöglicht, und somit einen kontinuierlichen Betrieb der Suspensionsvorlage erlaubt. Die bekannten Resuspendierungsmaßnahmen wurden für die Eignung in dreiphasigen Pfropfenströmungen bewertet und neue, auf den magnetischen Partikeleigenschaften beruhende, Resuspendierungsmaßnahmen entwickelt. Eine schnelle Phasentrennung für den ersten Trennschritt, das heißt die Abtrennung der Gasphase oder die Trennung der Flüssigphasen, wurde experimentell untersucht und hinsichtlich Trennleistung bewertet. Sowohl eine Abtrennung der Gasphase als auch eine Trennung der Flüssigphasen konnte erfolgreich realisiert werden. Beide Trennverfahren sind dabei auch für partikelhaltige Strömungen geeignet. Ein neuartiger Phasenkontaktor, zur Erzeugung dreiphasiger Strömungen, wurde entwickelt. Der neuartige Kontaktor ermöglicht dabei eine von den anderen Parametern unabhängige Einstellung der erzeugten Pfropfenlängen, wodurch die spezifische Oberfläche, ohne Änderung anderer Parameter, an die Anforderungen der Extraktion oder Reaktion angepasst werden kann. Die Eignung der Wasserelektrolyse als neue Gasquelle für die Mikroverfahrenstechnik wurde untersucht und großes Potential für Regelung, Parallelisierung und Zwischengaseinspeisung nachgewiesen.

In der Voraussage der Strömungsmuster und wichtiger Prozessparameter wurden umfangreiche neue Erkenntnisse erzielt, welche eine Voraussage der erzeugten dreiphasigen Strömung und wichtiger Prozessparameter ermöglicht. Basierend auf der Arbeit von Arsenjuk et al. für zweiphasige Pfropfenströmungen wurde, für den in dieser Arbeit entwickelten doppelten koaxialen Kontaktor, ein Modell zur Voraussage der Phasenlängen der erzeugten dreiphasigen Strömung entwickelt. Das bei einem hohen dispersen Phasenverhältnis auftretende, für die disperse Phase mit der geringeren Pfropfengeschwindigkeit beobachtete, Zerteilen der Strömung konnte anhand des Funktionsprinzips des Kontaktors erklärt werden. Die notwendigen Bedingungen an die Grenzflächenspannungen der einzelnen Phasen zur Erzeugung einer Doppelpfropfenströmung wurden ermittelt und die Existenz eines die dispersen Phasen trennenden organischen Films nachgewiesen. Die Betriebsgrenzen und Möglichkeiten von Mikroelektrolysezellen zur Gaspfropfenerzeugung in Pfropfenströmungen wurden bestimmt, insbesondere für die Zeiten t_{an} und t_{aus} , sowie die maximal erreichbare Gaspfropfenlänge. Ein positiver Einfluss der dritten Phase auf den Stabilitätsbereich der dreiphasigen Pfropfenströmung konnte, für die disperse Flüssigphase und die Gasphase, nachgewiesen werden. Eine genaue Untersuchung der Pfropfenform durch mikroskopische Aufnahmen zeigte, bei geringen Geschwindigkeiten, einen durch die Gasphase ausgelösten Verlust des kontinuierlichen Wandfilms. Ein Vergleich mit der zweiphasigen GL-Strömung zeigte identische, von der Kapillarzahl abhängige, Grenzen für zwei- und dreiphasige Strömung. Insbesondere die Identifizierung eines Hysterese Effekts und der daraus resultierende Einfluss des verwendeten Kontaktors auf die erzeugte Strömung stellen wichtige Erkenntnisse dar. Basierend auf den Korrelationen für zweiphasige Pfropfenströmungen, konnte eine Korrelation für die dreiphasige Strömung entwickelt werden. Dabei konnte auch gezeigt werden, dass diese ungefähr der langsameren Pfropfengeschwindigkeit der einzelnen dispersen Phasen entspricht und der Einfluss des Phasenverhältnisses der dispersen Phasen auf die dreiphasige Pfropfengeschwindigkeit vernachlässigbar ist. Aus der Pfropfengeschwindigkeit konnte ein theoretischer Ansatz zur Bestimmung der Wandfilmdicken beider disperser Phasen in der Doppelpfropfenströmung entwickelt werden, welcher durch experimentelle Ergebnisse qualitativ verifiziert werden konnte. Der Druckverlust der dreiphasigen Pfropfenströmung konnte durch einen verbesserten Ansatz mit deutlich größerer Genauigkeit gegenüber vorangegangenen Arbeiten berechnet werden. Erstmals wurde auch der Druckverlust einer dreiphasigen Blockströmung mit hinreichender Genauigkeit berechnet. Allerdings ist dafür, aufgrund der

Empfindlichkeit des Modells gegenüber Abweichungen dieser Größe, eine exakte Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels erforderlich. Ein Vergleich der Verweilzeitverteilung der dreiphasigen Pffropfenströmung mit konventionellen Reaktoren und zweiphasigen Pffropfenströmungen, sowie Mikrofestbetten bestätigte die sehr enge Verweilzeitverteilung der Pffropfenströmung. Basierend auf einem Modell der Verweilzeitverteilung einer Wiederholungseinheit der Pffropfenströmung konnte ein Reaktormodell entwickelt werden, welches einen Vergleich von Batch- und Kapillarreaktor erlaubt. Hierbei konnte an einer Beispielreaktion theoretisch nachgewiesen werden, dass der Kapillarreaktor sich trotz seiner kontinuierlichen Betriebsweise nahezu wie ein Batchreaktor verhält. Eine zusätzliche Betrachtung des Einflusses des PDI auf den mittleren Umsatz der Strömung zeigte, dass die Vernachlässigung der durch den PDI beschriebenen Schwankungen der Pffropfenlängen zulässig ist.

Der Vergleich des Stofftransports innerhalb der dreiphasigen Pffropfenströmung zeigte nur für den Stofftransport zwischen den dispersen Phasen einen geringeren Stofftransport als in der entsprechenden zweiphasigen Pffropfenströmung. Im Vergleich mit konventionellen Reaktoren bleibt der Vorteil des intensivierten Stofftransportes der Mikroströmung allerdings erhalten.

Aus den Fortschritten ergeben sich weitere Forschungsansätze die in Zukunft verfolgt werden sollten, um das Verständnis und die apparative Verwirklichung des GLL-Kapillarreaktors weiter voranzutreiben: Die Realisierung einer kontinuierlich betreibbaren Suspensionsvorlage und das Schließen des Suspensionskreislaufs. Konstruktion einer Mikroelektrolysezelle mit direkt aufliegenden Elektroden, um den Dauerbetrieb ohne Austausch des Elektrolyten auf der Wasserstoffseite zu ermöglichen und Nutzung der entwickelten Korrelationen um die Pffropfenerzeugung und Zwischengaseinspeisung zu automatisieren, wodurch eine rechnergestützte Steuerung aller relevanten Prozess- und Reaktionsparameter möglich wird. Neben diesen Punkten sollte auch eine detailliertere Messung der einzelnen Stofftransportwege in der dreiphasigen Strömung erfolgen. Darauf aufbauend kann dann eine detaillierte Modellierung einer Wiederholungseinheit erfolgen.

In dieser Arbeit wurden die wesentlichen Parameter der dreiphasigen Pffropfenströmung betrachtet und Möglichkeiten zur Voraussage dieser Parameter entwickelt. Anhand des Vergleichs mit zweiphasigen Strömungen konnte gezeigt werden, dass die zusätzliche Phase bis auf eine Reduzierung des Stofftransportes zwischen den dispersen Phasen, im Vergleich zu einer zweiphasigen Pffropfenströmung aus diesen Phasen, keinen limitierenden Einfluss auf das Reaktorkonzept hat. Häufig ergibt sich durch die dritte Phase sogar ein positiver Effekt, sodass die dreiphasige Pffropfenströmung als eine geeignete Alternative zu zweiphasigen Pffropfenströmungen angesehen werden kann.

Literatur

- [1] D. M. Roberge, M. Gottsponer, M. Eyholzer, N. Kockmann, Industrial design, scale-up, and use of microreactors, *Chemistry Today* **2009**, *27*, 8-11.
- [2] N. Kockmann, M. Gottsponer, D. M. Roberge, Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production, *Chemical Engineering Journal* **2011**, *167*, 2-3, 718 – 726. DOI: 10.1016/j.cej.2010.08.089.
- [3] L. Henke, H. Winterbauer, A Modular Micro Reactor for Mixed Acid Nitration, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, *28*, 7, 749 – 752. DOI: 10.1002/ceat.200500096.
- [4] T. Willms, H. Kryk, M. Wiezorek, U. Hampel, Development of a modular microreactor for the partial hydrocarbon oxidation, *Chemical Engineering Communications* **2018**, *205*, 3, 269 – 280. DOI: 10.1080/00986445.2017.1384728.
- [5] Fuel from CO₂ – compact decentralised facilities enable emission-free mobility, *Bioeconomy BW* **2018**.
- [6] State of the Art of Microreaction Technology, *Microreactors* (Eds: W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, FRG **2000**.
- [7] C. Wiles, P. Watts, ChemInform Abstract: Recent Advances in Micro Reaction Technology, *ChemInform* **2011**, *42*, 41, no-no. DOI: 10.1002/chin.201141246.
- [8] F. Scheiff, *Kombinierte Fluidodynamik, Stofftransporte und Reaktion der Suspensionskatalyse bei der Flüssig/flüssigPfpfenströmung in Mikrokanälen*, Dissertation, TU Dortmund, Dortmund **2014**.
- [9] V. Hessel, Mirroring the evolution of microreaction technology: the vast contributions of IMRET, *Green Processing and Synthesis* **2012**, *1*, 4. DOI: 10.1515/gps-2012-0049.
- [10] O. Machhammer, Prozessintensivierung: Worthülse oder Zukunftskonzept?, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 11, 1635. DOI: 10.1002/cite.200590925.
- [11] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Microstructured reactors for catalytic reactions, *Catalysis Today* **2005**, *110*, 1-2, 2 – 14. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.09.011.
- [12] N. Kockmann, *Transport phenomena in micro process engineering*, Heat and Mass Transfer, Springer, Berlin **2008**.
- [13] V. Hessel, Novel Process Windows - Gate to Maximizing Process Intensification via Flow Chemistry, *Chemical Engineering & Technology* **2009**, *32*, 11, 1655 – 1681. DOI: 10.1002/ceat.200900474.
- [14] M. Mendorf, D. W. Agar, Scale-up of Capillary Extraction Equipment, *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83*, 7, 1120 – 1124. DOI: 10.1002/cite.201100026.
- [15] Millireaktor im Produktionsbetrieb, *Chemmanager-online* **2016**.
- [16] B. Zheng, R. F. Ismagilov, A microfluidic approach for screening submicroliter volumes against multiple reagents by using preformed arrays of nanoliter plugs in a three-phase liquid/liquid/gas flow, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, *44*, 17, 2520 – 2523. DOI: 10.1002/anie.200462857.
- [17] V. Hessel, P. Angeli, A. Gavriilidis, H. Löwe, Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Microstructured Reactors: Contacting Principles and Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 25, 9750 – 9769. DOI: 10.1021/ie0503139.
- [18] E. Klemm, H. Döring, A. Geisselmann, S. Schirrmeyer, Microstructured Reactors in Heterogeneous Catalysis, *Chemical Engineering & Technology* **2007**, *30*, 12, 1615 – 1621. DOI: 10.1002/ceat.200700311.
- [19] C. G. Frost, L. Mutton, Heterogeneous catalytic synthesis using microreactor technology, *Green Chemistry* **2010**, *12*, 10, 1687. DOI: 10.1039/c0gc00133c.
- [20] M. N. Kashid, L. Kiwi-Minsker, Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 14, 6465 – 6485. DOI: 10.1021/ie8017912.
- [21] S. McGovern, G. Harish, C. Pai, W. Mansfield, J. Taylor, S. Pau, R. Besser, Multiphase flow regimes for hydrogenation in a catalyst-trap microreactor, *Chemical Engineering Journal* **2008**, *135*, S229-S236. DOI: 10.1016/j.cej.2007.07.055.
- [22] M. W. Losey, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, Microfabricated Multiphase Packed-Bed Reactors: Characterization of Mass Transfer and Reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, 12, 2555 – 2562. DOI: 10.1021/ie000523f.

- [23] A.-K. Liedtke, F. Bornette, R. Philippe, C. de Bellefon, Gas–liquid–solid “slurry Taylor” flow: Experimental evaluation through the catalytic hydrogenation of 3-methyl-1-pentyn-3-ol, *Chemical Engineering Journal* **2013**, *227*, 174 – 181. DOI: 10.1016/j.cej.2012.07.100.
- [24] F. Scheiff, D. W. Agar, Solid Particle Handling in Microreaction Technology: Practical Challenges and Application of Microfluid Segments for Particle-Based Processes, *Micro-Segmented Flow*, Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering (Eds: J. M. Köhler, B. P. Cahill), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2014**.
- [25] K. Haas-Santo, R. Dittmeyer, Batch to conti: Modulare Mikrostrukturreaktoren für die Suspensionskatalyse [Vortrag], *In Jahrestreffen der Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik* **2013**.
- [26] Roessler F., Catalysis in the Industrial Production of Pharmaceuticals and Fine Chemicals, *Catalysis in Switzerland* **1996**, *50*, 106 – 109.
- [27] A.-K. Liedtke, F. Scheiff, F. Bornette, R. Philippe, D. W. Agar, C. de Bellefon, Liquid–Solid Mass Transfer for Microchannel Suspension Catalysis in Gas–Liquid and Liquid–Liquid Segmented Flow, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, *17*, 4699 – 4708. DOI: 10.1021/ie504523y.
- [28] F. Scheiff, F. Neemann, S. J. Tomasiak, D. W. Agar, Suspensionskatalyse im Pfropfenströmungs-Mikroreaktor - experimentelle und numerische Stofftransportbewertung, *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, *86*, *4*, 504 – 518. DOI: 10.1002/cite.201300131.
- [29] G. K. Kurup, A. S. Basu, Field-free particle focusing in microfluidic plugs, *Biomicrofluidics* **2012**, *6*, *2*, 22008 – 2200810. DOI: 10.1063/1.3700120.
- [30] K. Olivon, F. Sarrazin, Heterogeneous reaction with solid catalyst in droplet-flow millifluidic device, *Chemical Engineering Journal* **2013**, *227*, 97 – 102. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.098.
- [31] A. Ufer, D. Sudhoff, A. Mescher, D. W. Agar, Suspension catalysis in a liquid–liquid capillary microreactor, *Chemical Engineering Journal* **2011**, *167*, 2-3, 468 – 474. DOI: 10.1016/j.cej.2010.09.088.
- [32] A. R. Abate, D. A. Weitz, Air-bubble-triggered drop formation in microfluidics, *Lab on a chip* **2011**, *11*, *10*, 1713 – 1716. DOI: 10.1039/c1lc20108e.
- [33] N. Assmann, P. R. von Rohr, Extraction in microreactors: Intensification by adding an inert gas phase, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2011**, *50*, *8*, 822 – 827. DOI: 10.1016/j.cep.2011.05.009.
- [34] J. Cech, M. Přibyl, D. Snita, Three-phase slug flow in microchips can provide beneficial reaction conditions for enzyme liquid-liquid reactions, *Biomicrofluidics* **2013**, *7*, *5*, 54103. DOI: 10.1063/1.4821168.
- [35] V. M. Rajesh, V. V. Buwa, Experimental characterization of gas–liquid–liquid flows in T-junction microchannels, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *207-208*, 832 – 844. DOI: 10.1016/j.cej.2012.07.082.
- [36] L. Shui, J. C. T. Eijkel, A. van den Berg, Multiphase flow in microfluidic systems --control and applications of droplets and interfaces, *Advances in colloid and interface science* **2007**, *133*, *1*, 35 – 49. DOI: 10.1016/j.cis.2007.03.001.
- [37] Y. Su, G. Chen, Y. Zhao, Q. Yuan, Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer by gas agitation in a microchannel, *AIChE Journal* **2009**, *55*, *8*, 1948 – 1958. DOI: 10.1002/aic.11787.
- [38] K. Wang, Y. Lu, K. Qin, G. Luo, T. Wang, Generating Gas-Liquid-Liquid Three-Phase Microflows in a Cross-Junction Microchannel Device, *Chemical Engineering & Technology* **2013**, *36*, *6*, 1047 – 1060. DOI: 10.1002/ceat.201200561.
- [39] K. Wang, Y. C. Lu, J. Tan, B. D. Yang, G. S. Luo, Generating gas/liquid/liquid three-phase microdispersed systems in double T-junctions microfluidic device, *Microfluidics and Nanofluidics* **2010**, *8*, *6*, 813 – 821. DOI: 10.1007/s10404-009-0514-6.
- [40] K. Wang, K. Qin, Y. Lu, G. Luo, T. Wang, Gas/liquid/liquid three-phase flow patterns and bubble/droplet size laws in a double T-junction microchannel, *AIChE Journal* **2015**, *61*, *5*, 1722 – 1734. DOI: 10.1002/aic.14758.
- [41] J. Yue, E. V. Rebrov, J. C. Schouten, Gas-liquid-liquid three-phase flow pattern and pressure drop in a microfluidic chip: similarities with gas-liquid/liquid-liquid flows, *Lab on a chip* **2014**, *14*, *9*, 1632 – 1649. DOI: 10.1039/c3lc51307f.

- [42] A. Wegmann, J. Melke, P. Rudolf von Rohr, Three phase liquid–liquid–gas flows in 5.6mm and 7mm inner diameter pipes, *International Journal of Multiphase Flow* **2007**, *33*, 5, 484 – 497. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2006.10.004.
- [43] A. Ładosz, E. Rigger, P. Rudolf von Rohr, Pressure drop of three-phase liquid–liquid–gas slug flow in round microchannels, *Microfluidics and Nanofluidics* **2016**, *20*, 3, 1713. DOI: 10.1007/s10404-016-1712-7.
- [44] A. Ufer, M. Mendorf, A. Ghaini, D. W. Agar, Liquid/Liquid Slug Flow Capillary Microreactor, *Chemical Engineering & Technology* **2011**, *34*, 3, 353 – 360. DOI: 10.1002/ceat.201000334.
- [45] F. Sarrazin, K. Loubière, L. Prat, C. Gourdon, T. Bonometti, J. Magnaudet, Experimental and numerical study of droplets hydrodynamics in microchannels, *AIChE Journal* **2006**, *52*, 12, 4061 – 4070. DOI: 10.1002/aic.11033.
- [46] J. Jovanović, W. Zhou, E. V. Rebrov, T. A. Nijhuis, V. Hessel, J. C. Schouten, Liquid–liquid slug flow: Hydrodynamics and pressure drop, *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 1, 42 – 54. DOI: 10.1016/j.ces.2010.09.040.
- [47] J. R. Burns, C. Ramshaw, The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries, *Lab on a chip* **2001**, *1*, 1, 10 – 15. DOI: 10.1039/b102818a.
- [48] M. N. Kashid, D. W. Agar, Hydrodynamics of liquid–liquid slug flow capillary microreactor: Flow regimes, slug size and pressure drop, *Chemical Engineering Journal* **2007**, *131*, 1-3, 1 – 13. DOI: 10.1016/j.cej.2006.11.020.
- [49] A. Ghaini, M. N. Kashid, D. W. Agar, Effective interfacial area for mass transfer in the liquid–liquid slug flow capillary microreactors, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2010**, *49*, 4, 358 – 366. DOI: 10.1016/j.cep.2010.03.009.
- [50] G. Dummann, U. Quittmann, L. Gröschel, D. W. Agar, O. Wörz, K. Morgenschweis, The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid–liquid reactions, *Catalysis Today* **2003**, *79-80*, 433 – 439. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00056-7.
- [51] J.M. Köhler, T. Henkel, A. Grodrian, T. Kirner, M. Roth, K. Martin, J. Metze, Digital reaction technology by micro segmented flow—components, concepts and applications, *Chemical Engineering Journal* **2004**, *101*, 1-3, 201 – 216. DOI: 10.1016/j.cej.2003.11.025.
- [52] D. Mark, S. Haerberle, G. Roth, F. von Stetten, R. Zengerle, Microfluidic Lab-on-a-Chip Platforms: Requirements, Characteristics and Applications, *Microfluidics Based Microsystems: Fundamentals and Applications*, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, Vol. 7 (Eds: S. Kakaç, B. Kosoy, D. Li, A. Pramuanjaroenkij), Springer Science+Business Media B.V. Dordrecht **2010**.
- [53] D. V. Ravi Kumar, B.L.V. Prasad, A. A. Kulkarni, Segmented flow synthesis of Ag nanoparticles in spiral microreactor: Role of continuous and dispersed phase, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *192*, 357 – 368. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.084.
- [54] A. Knauer, A. Csáki, F. Möller, C. Hühn, W. Fritzsche, J. M. Köhler, Microsegmented Flow-Through Synthesis of Silver Nanoprisms with Exact Tunable Optical Properties, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 16, 9251 – 9258. DOI: 10.1021/jp210842g.
- [55] M. O. Besenhard, P. Neugebauer, O. Scheibelhofer, J. G. Khinast, Crystal Engineering in Continuous Plug-Flow Crystallizers, *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*, 12, 6432 – 6444. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01096.
- [56] M. Jiang, C. D. Papageorgiou, J. Waetzig, A. Hardy, M. Langston, R. D. Braatz, Indirect Ultrasonication in Continuous Slug-Flow Crystallization, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 5, 2486 – 2492. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00263.
- [57] M. Jiang, Z. Zhu, E. Jimenez, C. D. Papageorgiou, J. Waetzig, A. Hardy, M. Langston, R. D. Braatz, Continuous-Flow Tubular Crystallization in Slugs Spontaneously Induced by Hydrodynamics, *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 2, 851 – 860. DOI: 10.1021/cg401715e.
- [58] J. M. Köhler, B. P. Cahill, *Micro-Segmented Flow*, Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2014**.
- [59] B. Zhao, A. Alizadeh Pahlavan, L. Cueto-Felgueroso, R. Juanes, Forced Wetting Transition and Bubble Pinch-Off in a Capillary Tube, *Physical review letters* **2018**, *120*, 8, 84501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.084501.

- [60] D. Quéré, On the minimal velocity of forced spreading in partial wetting, *Comptes Rendus De l'Académie des Sciences Série II* **1991**, 313(3), 313 – 318.
- [61] C. O. Vandu, H. Liu, R. Krishna, Mass transfer from Taylor bubbles rising in single capillaries, *Chemical Engineering Science* **2005**, 60, 22, 6430 – 6437. DOI: 10.1016/j.ces.2005.01.037.
- [62] M. N. Kashid, Y. M. Harshe, D. W. Agar, Liquid-Liquid Slug Flow in a Capillary: An Alternative to Suspended Drop or Film Contactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46, 25, 8420 – 8430. DOI: 10.1021/ie070077x.
- [63] W. Wang, T. Shao, S. Zhao, Y. Jin, Y. Cheng, Experimental and numerical study of mixing behavior inside droplets in microchannels, *AIChE Journal* **2013**, 59, 5, 1801 – 1813. DOI: 10.1002/aic.13945.
- [64] J. Aubin, M. Ferrando, V. Jiricny, Current methods for characterising mixing and flow in microchannels, *Chemical Engineering Science* **2010**, 65, 6, 2065 – 2093. DOI: 10.1016/j.ces.2009.12.001.
- [65] W. Tanthapanichakoon, N. Aoki, K. Matsuyama, K. Mae, Design of mixing in microfluidic liquid slugs based on a new dimensionless number for precise reaction and mixing operations, *Chemical Engineering Science* **2006**, 61, 13, 4220 – 4232. DOI: 10.1016/j.ces.2006.01.047.
- [66] M. N. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Influence of Flow Regime on Mass Transfer in Different Types of Microchannels, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 11, 6906 – 6914. DOI: 10.1021/ie102200j.
- [67] A.-L. Dessimoz, L. Cavin, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors, *Chemical Engineering Science* **2008**, 63, 16, 4035 – 4044. DOI: 10.1016/j.ces.2008.05.005.
- [68] S. K. R. Cherlo, S. Kariveti, S. Pushpavanam, Experimental and Numerical Investigations of Two-Phase (Liquid-Liquid) Flow Behavior in Rectangular Microchannels, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 2, 893 – 899. DOI: 10.1021/ie900555e.
- [69] Y. Zhao, G. Chen, Q. Yuan, Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel, *AIChE Journal* **2006**, 52, 12, 4052 – 4060. DOI: 10.1002/aic.11029.
- [70] C. Y. Lee, S. Y. Lee, Influence of surface wettability on transition of two-phase flow pattern in round mini-channels, *International Journal of Multiphase Flow* **2008**, 34, 7, 706 – 711. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2008.01.002.
- [71] J. H. Snoeijer, G. Delon, M. Fermigier, B. Andreotti, Avoided critical behavior in dynamically forced wetting, *Physical review letters* **2006**, 96, 17, 174504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.174504.
- [72] J. H. Snoeijer, B. Andreotti, G. Delon, M. Fermigier, Relaxation of a dewetting contact line. Part 1. A full-scale hydrodynamic calculation, *Journal of Fluid Mechanics* **2007**, 579, 63 – 83. DOI: 10.1017/S0022112007005216.
- [73] J. Eggers, Contact line motion for partially wetting fluids, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2005**, 72, 6 Pt 1, 61605. DOI: 10.1103/PhysRevE.72.061605.
- [74] J. Eggers, Hydrodynamic theory of forced dewetting, *Physical review letters* **2004**, 93, 9, 94502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.094502.
- [75] J. Eggers, Existence of receding and advancing contact lines, *Physics of Fluids* **2005**, 17, 8, 82106. DOI: 10.1063/1.2009007.
- [76] P. Gao, A. Liu, J. J. Feng, H. Ding, X.-Y. Lu, Forced dewetting in a capillary tube, *Journal of Fluid Mechanics* **2019**, 859, 308 – 320. DOI: 10.1017/jfm.2018.834.
- [77] J. E. Seebergh, J. C. Berg, Dynamic wetting in the low capillary number regime, *Chemical Engineering Science* **1992**, 47, 17-18, 4455 – 4464. DOI: 10.1016/0009-2509(92)85123-S.
- [78] P. Hayoun, *Partial wetting of thin liquid films in polymer tubes*, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris **2016**.
- [79] T. S. Chan, J. H. Snoeijer, J. Eggers, Theory of the forced wetting transition, *Physics of Fluids* **2012**, 24, 7, 72104. DOI: 10.1063/1.4736531.
- [80] G. Callegari, A. Calvo, J. P. Hulin, Dewetting processes in a cylindrical geometry, *The European physical journal. E, Soft matter* **2005**, 16, 3, 283 – 290. DOI: 10.1140/epje/i2004-10082-4.

- [81] G. Callegari, A. Calvo, J.-P. Hulin, F. Brochard-Wyart, Dewetting versus Rayleigh Instability inside Capillaries, *Langmuir* **2002**, *18*, 12, 4795 – 4798. DOI: 10.1021/la011862w.
- [82] L. Landau, B. Levich, Dragging of a Liquid by a Moving Plate, *Dynamics of Curved Fronts*, Elsevier **1988**.
- [83] F. P. Bretherton, The motion of long bubbles in tubes, *Journal of Fluid Mechanics* **1961**, *10*, 02, 166. DOI: 10.1017/S0022112061000160.
- [84] P. Heravi, F. Torabi, A mathematical model for pressure drop of two-phase dry-plug flow in circular mini/micro channels, *International Journal of Multiphase Flow* **2016**, *87*, 9 – 15. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.07.014.
- [85] T. D. Blake, The physics of moving wetting lines, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *299*, 1, 1 – 13. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.03.051.
- [86] T. D. Blake, M. Bracke, Y. D. Shikhmurzaev, Experimental evidence of nonlocal hydrodynamic influence on the dynamic contact angle, *Physics of Fluids* **1999**, *11*, 8, 1995 – 2007. DOI: 10.1063/1.870063.
- [87] M. Bracke, F. Voeght, P. Joos, The kinetics of wetting: the dynamic contact angle, *Trends in Colloid and Interface Science III* **1989**, *79*, 142 – 149. DOI: 10.1007/BFb0116200.
- [88] D. Yu, C. Choi, M. H. Kim, Pressure drop and dynamic contact angle of triple-line motion in a hydrophobic microchannel, *Experimental Thermal and Fluid Science* **2012**, *39*, 60 – 70. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2012.01.009.
- [89] T.-S. Jiang, O.H. Soo-Gun, J. C. Slattery, Correlation for dynamic contact angle, *Journal of colloid and interface science* **1979**, *69*, 1, 74 – 77. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90081-X.
- [90] P. G. de Gennes, Deposition of Langmuir-Blodgett layers, *Colloid and Polymer Science* **1986**, *264*, 5, 463 – 465. DOI: 10.1007/BF01419552.
- [91] R. G. Cox, The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow, *Journal of Fluid Mechanics* **1986**, *168*, -1, 169. DOI: 10.1017/S0022112086000332.
- [92] O. V. Voinov, Hydrodynamics of wetting, *Fluid Dynamics* **1977**, *11*, 5, 714 – 721. DOI: 10.1007/BF01012963.
- [93] G. Delon, M. Fermigier, J. H. Snoeijer, B. Anderotti, Relaxation of a dewetting contact line. Part 2. Experiments, *Journal of Fluid Mechanics* **2008**, *604*, 55 – 75. DOI: 10.1017/S0022112008000979.
- [94] G. I. Taylor, Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube, *Journal of Fluid Mechanics* **1961**, *10*, 02, 161. DOI: 10.1017/S0022112061000159.
- [95] P. Aussillous, D. Quéré, Quick deposition of a fluid on the wall of a tube, *Journal of Fluid Mechanics* **2000**, *12*, 10, 2367. DOI: 10.1063/1.1289396.
- [96] Y. Han, N. Shikazono, Measurement of the liquid film thickness in micro tube slug flow, *International Journal of Heat and Fluid Flow* **2009**, *30*, 5, 842 – 853. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2009.02.019.
- [97] M. Mac Giolla Eain, V. Egan, J. Punch, Film thickness measurements in liquid-liquid slug flow regimes, *International Journal of Heat and Fluid Flow* **2013**, *44*, 515 – 523. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2013.08.009.
- [98] M. N. Kashid, *Experimental and Modelling Studies in Liquid-Liquid Slug Flow Capillary Microreactors*, Dissertation, TU Dortmund, Dortmund **2007**.
- [99] K. B. J. Zierep, *Grundzüge der Strömungslehre*, Vieweg+Teubner Verlag **2010**.
- [100] R. Gupta, D. F. Fletcher, B. S. Haynes, On the CFD modelling of Taylor flow in microchannels, *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 12, 2941 – 2950. DOI: 10.1016/j.ces.2009.03.018.
- [101] H. Ganapathy, E. Al-Hajri, M. M. Ohadi, Phase field modeling of Taylor flow in mini/microchannels, Part II: Hydrodynamics of Taylor flow, *Chemical Engineering Science* **2013**, *94*, 156 – 165. DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.048.
- [102] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, C. R. Kleijn, J. J. Heiszwolf, Inertial and interfacial effects on pressure drop of Taylor flow in capillaries, *AIChE Journal* **2005**, *51*, 9, 2428 – 2440. DOI: 10.1002/aic.10495.
- [103] E. Walsh, Y. Muzychka, P. Walsh, V. Egan, J. Punch, Pressure drop in two phase slug/bubble flows in mini scale capillaries, *International Journal of Multiphase Flow* **2009**, *35*, 10, 879 – 884. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2009.06.007.

- [104] M. J. F. Warnier, M. H. J. M. de Croon, E. V. Rebrov, J. C. Schouten, Pressure drop of gas–liquid Taylor flow in round micro-capillaries for low to intermediate Reynolds numbers, *Microfluidics and Nanofluidics* **2010**, *8*, 1, 737. DOI: 10.1007/s10404-009-0448-z.
- [105] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley, New York **1997**.
- [106] H. Pedersen, C. Horvath, Axial dispersion in a segmented gas-liquid flow, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1981**, *20*, 3, 181 – 186. DOI: 10.1021/i100003a001.
- [107] R. H. Patrick, T. Klindera, L. L. Crynes, R. L. Cerro, M. A. Abraham, Residence time distribution in three-phase monolith reactor, *AIChE Journal* **1995**, *41*, 3, 649 – 657. DOI: 10.1002/aic.690410321.
- [108] T. C. Thulasidas, M. A. Abraham, R. L. Cerro, Dispersion during bubble-train flow in capillaries, *Chemical Engineering Science* **1999**, *54*, 1, 61 – 76. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00240-1.
- [109] A. Günther, S. A. Khan, M. Thalmann, F. Trachsel, K. F. Jensen, Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow, *Lab on a chip* **2004**, *4*, 4, 278 – 286. DOI: 10.1039/b403982c.
- [110] F. Trachsel, A. Günther, S. Khan, K. F. Jensen, Measurement of residence time distribution in microfluidic systems, *Chemical Engineering Science* **2005**, *60*, 21, 5729 – 5737. DOI: 10.1016/j.ces.2005.04.039.
- [111] S. K. Kurt, M. G. Gelhausen, N. Kockmann, Axial Dispersion and Heat Transfer in a Milli/Microstructured Coiled Flow Inverter for Narrow Residence Time Distribution at Laminar Flow, *Chemical Engineering & Technology* **2015**, *38*, 7, 1122 – 1130. DOI: 10.1002/ceat.201400515.
- [112] M. Wörner, B. Ghidersa, A. Onea, A model for the residence time distribution of bubble-train flow in a square mini-channel based on direct numerical simulation results, *International Journal of Heat and Fluid Flow* **2007**, *28*, 1, 83 – 94. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2006.04.011.
- [113] W. Salman, A. Gavriilidis, P. Angeli, Axial mass transfer in Taylor flow through circular microchannels, *AIChE Journal* **2007**, *53*, 6, 1413 – 1428. DOI: 10.1002/aic.11148.
- [114] M. Sardin, D. Schweich, F. J. Leij, M. T. van Genuchten, Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media: A Review, *Water Resources Research* **1991**, *27*, 9, 2287 – 2307. DOI: 10.1029/91WR01034.
- [115] W. Salman, A. Gavriilidis, P. Angeli, A model for predicting axial mixing during gas–liquid Taylor flow in microchannels at low Bodenstein numbers, *Chemical Engineering Journal* **2004**, *101*, 1-3, 391 – 396. DOI: 10.1016/j.cej.2003.10.027.
- [116] W. Salman, P. Angeli, A. Gavriilidis, Sample Pulse Broadening in Taylor Flow Microchannels for Screening Applications, *Chemical Engineering & Technology* **2005**, *28*, 4, 509 – 514. DOI: 10.1002/ceat.200500008.
- [117] L. Arsenjuk, F. Kaske, J. Franzke, D. W. Agar, Experimental investigation of wall film renewal in liquid–liquid slug flow, *International Journal of Multiphase Flow* **2016**, *85*, 177 – 185. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.06.009.
- [118] M. Serres, D. Schweich, V. Vidal, R. Philippe, Liquid residence time distribution of multiphase horizontal flow in packed bed milli-channel: Spherical beads versus open cell solid foams, *Chemical Engineering Science* **2018**, *190*, 149 – 163. DOI: 10.1016/j.ces.2018.05.004.
- [119] J.-N. Tourvieille, R. Philippe, C. de Bellefon, Milli-channel with metal foams under an applied gas–liquid periodic flow: Flow patterns, residence time distribution and pulsing properties, *Chemical Engineering Science* **2015**, *126*, 406 – 426. DOI: 10.1016/j.ces.2014.11.059.
- [120] A. Bittante, J. García-Serna, P. Biasi, F. Sobrón, T. Salmi, Residence time and axial dispersion of liquids in Trickle Bed Reactors at laboratory scale, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *250*, 99 – 111. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.062.
- [121] T. C. Thulasidas, M. A. Abraham, R. L. Cerro, Bubble-Train Flow in Capillaries of circular and square cross section, *Chemical Engineering Science* **1994**, *50*, 183 – 199.
- [122] D. Jaritsch, A. Holbach, N. Kockmann, Counter-Current Extraction in Microchannel Flow: Current Status and Perspectives, *Journal of Fluids Engineering* **2014**, *136*, 9. DOI: 10.1115/1.4026608.

- [123] K. Benz, K.-P. Jäckel, K.-J. Regenauer, J. Schiewe, K. Drese, W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, Utilization of Micromixers for Extraction Processes, *Chemical Engineering & Technology* **2001**, *24*, 1, 11 – 17. DOI: 10.1002/1521-4125(200101)24:1.
- [124] A. Wojcik, R. Marr, Mikroverfahrenstechnische Prinzipien in der Flüssig/Flüssig-Extraktion, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 6, 653 – 668. DOI: 10.1002/cite.200407102.
- [125] S. Kumar, B. Kumar, M. Sampath, D. Sivakumar, U. Kamachi Mudali, R. Natarajan, Development of a micro-mixer-settler for nuclear solvent extraction, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2012**, *291*, 3, 797 – 800. DOI: 10.1007/s10967-011-1447-6.
- [126] C. A. Petty, S. M. Parks, Flow structures within miniature hydrocyclones, *Minerals Engineering* **2004**, *17*, 5, 615 – 624. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.01.020.
- [127] G. Zhu, J.-L. Liow, A. Neely, Computational study of the flow characteristics and separation efficiency in a mini-hydrocyclone, *Chemical Engineering Research and Design* **2012**, *90*, 12, 2135 – 2147. DOI: 10.1016/j.cherd.2012.05.020.
- [128] P. Bhardwaj, P. Bagdi, A. K. Sen, Microfluidic device based on a micro-hydrocyclone for particle-liquid separation, *Lab on a chip* **2011**, *11*, 23, 4012 – 4021. DOI: 10.1039/c1lc20606k.
- [129] S. Ookawara, T. Ishikawa, K. Ogawa, Applicability of a Miniaturized Micro-Separator/Classifier to Oil-Water Separation, *Chemical Engineering & Technology* **2007**, *30*, 3, 316 – 321. DOI: 10.1002/ceat.200600335.
- [130] R. Wengeler, H. Nirschl, F. Herbstritt, W. Ehrfeld, Studies on a micro hydrocyclone for liquid-liquid separation., *Filtration*, **2006**, *6* (1), 21 – 26.
- [131] J. G. Kralj, H. R. Sahoo, K. F. Jensen, Integrated continuous microfluidic liquid-liquid extraction, *Lab on a chip* **2007**, *7*, 2, 256 – 263. DOI: 10.1039/b610888a.
- [132] W. A. Gaakeer, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, J. C. Schouten, Liquid-liquid slug flow separation in a slit shaped micro device, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *207-208*, 440 – 444. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.148.
- [133] D. E. Angelescu, B. Mercier, D. Siess, R. Schroeder, Microfluidic capillary separation and real-time spectroscopic analysis of specific components from multiphase mixtures, *Analytical chemistry* **2010**, *82*, 6, 2412 – 2420. DOI: 10.1021/ac902698m.
- [134] E. Kolehmainen, I. Turunen, Micro-scale liquid-liquid separation in a plate-type coalescer, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2007**, *46*, 9, 834 – 839. DOI: 10.1016/j.cep.2007.05.027.
- [135] L. Hohmann, S. K. Kurt, S. Soboll, N. Kockmann, Separation units and equipment for lab-scale process development, *Journal of flow chemistry* **2016**, *6*, 3, 181 – 190. DOI: 10.1556/1846.2016.00024.
- [136] O. K. Castell, C. J. Allender, D. A. Barrow, Novel biphasic separations utilising highly selective molecularly imprinted polymers as biorecognition solvent extraction agents, *Biosensors and Bioelectronics* **2006**, *22* (4), 526 – 533.
- [137] F. Scheiff, M. Mendorf, D. Agar, N. Reis, M. Mackley, The separation of immiscible liquid slugs within plastic microchannels using a metallic hydrophilic sidestream, *Lab on a chip* **2011**, *11*, 6, 1022 – 1029. DOI: 10.1039/c0lc00442a.
- [138] Y. Yang, X. Li, Experimental and analytical study of ultrasonic micro powder feeding, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2003**, *36*, 11, 1349 – 1354. DOI: 10.1088/0022-3727/36/11/316.
- [139] X. Lu, S. Yang, J. R. G. Evans, Microfeeding with different ultrasonic nozzle designs, *Ultrasonics* **2009**, *49*, 6-7, 514 – 521. DOI: 10.1016/j.ultras.2009.01.003.
- [140] R. L. Hartman, J. R. Naber, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, K. F. Jensen, Overcoming the Challenges of Solid Bridging and Constriction during Pd-Catalyzed C-N Bond Formation in Microreactors, *Organic Process Research & Development* **2010**, *14*, 6, 1347 – 1357. DOI: 10.1021/op100154d.
- [141] V. Ramachandran, H. S. Fogler, Plugging by hydrodynamic bridging during flow of stable colloidal particles within cylindrical pores, *Journal of Fluid Mechanics* **1999**, *385*, 129 – 156. DOI: 10.1017/S0022112098004121.
- [142] H. M. Wyss, D. L. Blair, J. F. Morris, H. A. Stone, D. A. Weitz, Mechanism for clogging of microchannels, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2006**, *74*, 6 Pt 1, 61402. DOI: 10.1103/PhysRevE.74.061402.

- [143] K. V. Sharp, R. J. Adrian, On flow-blocking particle structures in microtubes, *Microfluidics and Nanofluidics* **2005**, 1, 4, 376 – 380. DOI: 10.1007/s10404-005-0043-x.
- [144] I. A. Shields, W. P. Ott, J. C. van Uchelen, Application of Similarity Principles and Turbulence Research to Bed-load Movement, *Soil Conservation Service Cooperative Laboratory: California Institute of Technology* **1936**.
- [145] Carl Roth GmbH + Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt Aluminiumoxid* **2019** (Abgerufen: 20.06.2019).
- [146] F. Takemura, J. Magnaudet, Lateral migration of a small spherical buoyant particle in a wall-bounded linear shear flow, *Physics of Fluids* **2009**, 21, 8, 83303. DOI: 10.1063/1.3206729.
- [147] W. H. Grover, A. K. Bryan, M. Diez-Silva, S. Suresh, J. M. Higgins, S. R. Manalis, Measuring single-cell density, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2011**, 108, 27, 10992 – 10996. DOI: 10.1073/pnas.1104651108.
- [148] P. Pieranski, Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals, *Physical review letters* **1980**, 45, 7, 569 – 572. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.569.
- [149] O. K. Castell, C. J. Allender, D. A. Barrow, Liquid-liquid phase separation: characterisation of a novel device capable of separating particle carrying multiphase flows, *Lab on a chip* **2009**, 9, 3, 388 – 396. DOI: 10.1039/b806946h.
- [150] W. G. Whitman, The two film theory of gas absorption, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1962**, 5, 5, 429 – 433. DOI: 10.1016/0017-9310(62)90032-7.
- [151] M. Kashid, L. Kiwi-Minsker, Quantitative prediction of flow patterns in liquid–liquid flow in micro-capillaries, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2011**, 50, 10, 972 – 978. DOI: 10.1016/j.cep.2011.07.003.
- [152] K.-I. Sotowa, Fluid Behavior and Mass Transport Characteristics of Gas-Liquid and Liquid-Liquid Flows in Microchannels, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2014**, 47, 3, 213 – 224. DOI: 10.1252/jcej.13we141.
- [153] N. Assmann, A. Ładosz, P. Rudolf von Rohr, Continuous Micro Liquid-Liquid Extraction, *Chemical Engineering & Technology* **2013**, 36, 6, 921 – 936. DOI: 10.1002/ceat.201200557.
- [154] B. Xu, W. Cai, X. Liu, X. Zhang, Mass transfer behavior of liquid–liquid slug flow in circular cross-section microchannel, *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, 91, 7, 1203 – 1211. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.01.014.
- [155] J. B. Fernandes, M. M. Sharma, Effective interfacial area in agitated liquid–liquid contactors, *Chemical Engineering Science* **1967**, 22, 10, 1267 – 1282. DOI: 10.1016/0009-2509(67)80018-6.
- [156] N. Di Miceli Raimondi, L. Prat, C. Gourdon, P. Cognet, Direct numerical simulations of mass transfer in square microchannels for liquid–liquid slug flow, *Chemical Engineering Science* **2008**, 63, 22, 5522 – 5530. DOI: 10.1016/j.ces.2008.07.025.
- [157] M. N. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Gas–liquid and liquid–liquid mass transfer in microstructured reactors, *Chemical Engineering Science* **2011**, 66, 17, 3876 – 3897. DOI: 10.1016/j.ces.2011.05.015.
- [158] C. Heckmann, *Spatially-resolved mass transport in a liquid/liquid slug-flow micro-capillary reactor*, Dissertation, TU Dortmund, Dortmund **2019**.
- [159] N. Aoki, S. Tanigawa, K. Mae, A new index for precise design and advanced operation of mass transfer in slug flow, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 167, 2-3, 651 – 656. DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.071.
- [160] P. Walzel, Effects and New Applications of Pulsed Flow, *Chemical Engineering & Technology* **2013**, 36, 1, 15 – 21. DOI: 10.1002/ceat.201200566.
- [161] D. Fries, S. Waelchli, P. Rudolf von Rohr, Gas–liquid two-phase flow in meandering microchannels, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135, S37-S45. DOI: 10.1016/j.cej.2007.07.052.
- [162] J. M. van Baten, R. Krishna, CFD simulations of mass transfer from Taylor bubbles rising in circular capillaries, *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 12, 2535 – 2545. DOI: 10.1016/j.ces.2004.03.010.
- [163] G. Bercic, A. Pintar, The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries, *Chemical Engineering Science* **1997**, 52, 21-22, 3709 – 3719. DOI: 10.1016/S0009-2509(97)00217-0.

- [164] S. Irandoust, S. Ertlé, B. Andersson, Gas-liquid mass transfer in Taylor flow through a capillary, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1992**, *70*, 1, 115 – 119. DOI: 10.1002/cjce.5450700116.
- [165] J. Yue, G. Chen, Q. Yuan, L. Luo, Y. Gonthier, Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel, *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 7, 2096 – 2108. DOI: 10.1016/j.ces.2006.12.057.
- [166] Z. Pan, X. Zhang, Y. Xie, W. Cai, Instantaneous Mass Transfer under Gas-Liquid Taylor Flow in Circular Capillaries, *Chemical Engineering & Technology* **2014**, *37*, 3, 495 – 504. DOI: 10.1002/ceat.201300354.
- [167] W. Krieger, J. Lamsfuß, W. Zhang, N. Kockmann, Local Mass Transfer Phenomena and Chemical Selectivity of Gas-Liquid Reactions in Capillaries, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40*, 11, 2134 – 2143. DOI: 10.1002/ceat.201700420.
- [168] J. L. Valverde, A. de Lucas, M. Carmona, M. González, J. F. Rodríguez, Model for the determination of diffusion coefficients of heterovalent ions in macroporous ion exchange resins by the zero-length column method, *Chemical Engineering Science* **2005**, *60*, 21, 5836 – 5844. DOI: 10.1016/j.ces.2005.05.043.
- [169] A. A. Hekmatzadeh, A. Karimi-Jashani, N. Talebbeydokhti, B. Kløve, Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments, *Desalination* **2012**, *284*, 22 – 31. DOI: 10.1016/j.desal.2011.08.033.
- [170] J. A. Wesselingh, R. Krishna, *Mass transfer in multicomponent mixtures*, VSSD, Delft **2006**.
- [171] V. G. Pangarkar, A. A. Yawalkar, M. M. Sharma, A. A. C. M. Beenackers, Particle-Liquid Mass Transfer Coefficient in Two-/Three-Phase Stirred Tank Reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 17, 4141 – 4167. DOI: 10.1021/ie010933j.
- [172] F. Scala, Particle-fluid mass transfer in multiparticle systems at low Reynolds numbers, *Chemical Engineering Science* **2013**, *91*, 90 – 101. DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.012.
- [173] P. Harriott, Mass transfer to particles: Part I. Suspended in agitated tanks, *AIChE Journal* **1962**, *8*, 1, 93 – 101. DOI: 10.1002/aic.690080122.
- [174] A. Ghaini, A. Mescher, D. W. Agar, Hydrodynamic studies of liquid-liquid slug flows in circular microchannels, *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 6, 1168 – 1178. DOI: 10.1016/j.ces.2010.12.033.
- [175] S. R. Hodgers, O. E. Jensen, J. M. Rallison, The motion of a viscous drop through a cylindrical tube, *Journal of Fluid Mechanics* **2004**, *501*, 279 – 301. DOI: 10.1017/S0022112003007213.
- [176] G. K. Kurup, A. S. Basu, Shape dependent Laplace vortices in deformed liquid-liquid slug flow, *Conference proceedings Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. Annual Conference* **2011**, *2011*, 4034 – 4037. DOI: 10.1109/IEMBS.2011.6091002.
- [177] I. Dittmar, P. Ehrhard, Numerische Untersuchung einer Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in einem Mikrokapillarreaktor, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *60*, 12, n/a-n/a. DOI: 10.1002/cite.201200141.
- [178] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim **2012**.
- [179] U. Eberle, R. von Helmolt, Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview, *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 6, 689. DOI: 10.1039/c001674h.
- [180] D. Bessarabov, H. Wang, H. Li, N. Zhao, *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*, s.l. **2015**.
- [181] F. Kohlrausch, *Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen: Methoden, resultate und chemische anwendungen (classic reprint)*, FORGOTTEN Books **2016**.
- [182] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [183] S. T. Revankar, Nuclear Hydrogen Production, *Storage and hybridization of nuclear energy: Techno-economic integration of renewable and nuclear energy*, Academic Press, an imprint of Elsevier. London, San Diego, Cambridge, Kidlington **2019**.
- [184] The Chemours Company FC, Nafion D520CS/521CS, D2020CS/2021CS Ion Exchange Materials, **2020**.

- [185] Agfa-Gevaert N.V., *Technical Data Sheet Zirfon Perl UTP 500 2019* (Abgerufen: 23.10.2019).
- [186] S. Grigriev, V. Poremsky, V. Fateev, Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy, *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, 31, 2, 171 – 175. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.038.
- [187] K. E. Ayers, J. N. Renner, N. Danilovic, J. X. Wang, Y. Zhang, R. Maric, H. Yu, Pathways to ultra-low platinum group metal catalyst loading in proton exchange membrane electrolyzers, *Catalysis Today* **2016**, 262, 121 – 132. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.10.019.
- [188] J. N. Renner, L. F. Greenlee, K. E. Ayres, A. M. Herring, Electrochemical Synthesis of Ammonia: A Low Pressure, Low Temperature Approach, *Interface magazine* **2015**, 24, 2, 51 – 57. DOI: 10.1149/2.F04152if.
- [189] N. Hanada, S. Hino, T. Ichikawa, H. Suzuki, K. Takai, Y. Kojima, Hydrogen generation by electrolysis of liquid ammonia, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, 46, 41, 7775 – 7777. DOI: 10.1039/c0cc01982h.
- [190] A. L. Dipu, Y. Ujisawa, J. Ryu, Y. Kato, Electrolysis of carbon dioxide for carbon monoxide production in a tubular solid oxide electrolysis cell, *Annals of Nuclear Energy* **2015**, 81, 257 – 262. DOI: 10.1016/j.anucene.2015.02.046.
- [191] T. Pardal, S. Messias, M. Sousa, A. S. R. Machado, C. M. Rangel, D. Nunes, J. V. Pinto, R. Martins, M. N. da Ponte, Syngas production by electrochemical CO₂ reduction in an ionic liquid based-electrolyte, *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, 18, 62 – 72. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.01.007.
- [192] G. Laudadio, W. de Smet, L. Struik, Y. Cao, T. Noël, Design and application of a modular and scalable electrochemical flow microreactor, *Journal of flow chemistry* **2018**, 8, 3, 157 – 165. DOI: 10.1007/s41981-018-0024-3.
- [193] J.-i. Yoshida, ChemInform Abstract: Organic Electrochemistry, Microreactors, and Their Synergy, *ChemInform* **2010**, 41, 12, 40. DOI: 10.1002/chin.201012248.
- [194] M. E. Oruc, A. V. Desai, R. G. Nuzzo, P. J.A. Kenis, Design, fabrication, and characterization of a proposed microchannel water electrolyzer, *Journal of Power Sources* **2016**, 307, 122 – 128. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.062.
- [195] J. O. Majasan, J. I.S. Cho, I. Dedigama, D. Tsaoulidis, P. Shearing, D. J.L. Brett, Two-phase flow behaviour and performance of polymer electrolyte membrane electrolyzers: Electrochemical and optical characterisation, *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43, 33, 15659 – 15672. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.003.
- [196] S. S. Lafmejani, A. C. Olesen, S. K. Kær, VOF modelling of gas-liquid flow in PEM water electrolysis cell micro-channels, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 26, 16333 – 16344. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.079.
- [197] S. Yang, J.R.G. Evans, Metering and dispensing of powder; the quest for new solid freeforming techniques, *Powder Technology* **2007**, 178, 1, 56 – 72. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.04.004.
- [198] L. Arsenjuk, M. Asshoff, J. Kleinheider, D. W. Agar, A device for continuous and flexible adjustment of liquid-liquid slug size in micro-channels, *Journal of flow chemistry* **2020**, 49, 4, 358. DOI: 10.1007/s41981-019-00064-7.
- [199] Caleffi S.p.A., *Differenzdruckregler Absperrund Voreinstellventil 2020* (Abgerufen: 20.06.2020).
- [200] Q. Duan, H. Wang, J. Benziger, Transport of liquid water through Nafion membranes, *Journal of Membrane Science* **2012**, 392-393, 88 – 94. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.12.004.
- [201] P. Jankowski, P. Garstecki, Stable hydrophilic surface of polycarbonate, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 226, 151 – 155. DOI: 10.1016/j.snb.2015.11.100.
- [202] P. Jankowski, D. Ogończyk, W. Lisowski, P. Garstecki, Polyethyleneimine coating renders polycarbonate resistant to organic solvents, *Lab on a chip* **2012**, 12, 14, 2580 – 2584. DOI: 10.1039/C2LC21297H.
- [203] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, G. M. Whitesides, Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction-scaling and mechanism of break-up, *Lab on a chip* **2006**, 6, 3, 437 – 446. DOI: 10.1039/b510841a.
- [204] Merck KGaA, *Sicherheitsdatenblatt Fluorescein-Natrium reinst 2019* (Abgerufen: 18.12.2019).

- [205] Santa Cruz Biotechnology Inc., *Sicherheitsdatenblatt Nilrot* **2019** (Abgerufen: 18.12.2019).
- [206] R. L. Hoffman, A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid—gas systems, *Journal of colloid and interface science* **1975**, *50*, 2, 228 – 241.
DOI: 10.1016/0021-9797(75)90225-8.
- [207] ZPWK Zakład Produkcji Wypełnień Kolumnowych, *Produktinformationen Biatecki-Ringe - Metall* **2019** (Abgerufen: 03.12.2019).
- [208] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: A user's handbook*, 2nd ed., Taylor & Francis, Boca Raton **2007**.
- [209] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd ed., Elsevier-Butterworth-Heinemann, Amsterdam **2010**.
- [210] Demond A. H., Lindner A. S., Estimation of Interfacial Tension between Organic Liquids and Water, *Environmental Science and Technology* **1993**, *27*, 2318 – 2331.
- [211] C. Wang, C. Piao, X. Zhai, F. N. Hickman, J. Li, Synthesis and characterization of hydrophobic calcium carbonate particles via a dodecanoic acid inducing process, *Powder Technology* **2010**, *198*, 1, 131 – 134. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.10.026.
- [212] H. Ji, Z. Li, B. Wang, Z. Huang, H. Li, Y. Yan, Design and implementation of an industrial C4D sensor for conductivity detection, *Sensors and Actuators A: Physical* **2014**, *213*, 1 – 8. DOI: 10.1016/j.sna.2014.03.024.
- [213] B. P. Cahill, R. Land, T. Nacke, M. Min, D. Beckmann, Contactless sensing of the conductivity of aqueous droplets in segmented flow, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *159*, 1, 286 – 293. DOI: 10.1016/j.snb.2011.07.006.

Anhang

A) Stoffdaten

Tabelle A-1: Reinstoffdaten der verwendeten Gase.

Name	CAS- Nummer	Masse [g mol ⁻¹]	Dichte [kg m ³]	Viskosität [μPa s]	Reinheit
Kohlendioxid	124-38-9	44,01	1,98	13,8	99,5 %
Sauerstoff	7782-44-7	16	1,43	19,2	-
Stickstoff	7727-37-9	14,01	1,25	16,6	99,5 %
Wasserstoff	1333-74-0	2,02	0,09	8,4	-

Tabelle A-2: Reinstoffdaten der verwendeten Flüssigkeiten.

Name	CAS- Nummer	Masse [g mol ⁻¹]	Dichte [kg m ³]	Viskosität [mPa s]	Reinheit
Wasser	7789-20-0	18	998	0,981	99,9 %
1-Butanol	71-36-3	74	810	2,95	95 %
1-Hexanol	111-27-3	102	820	4,5	99 %
1-Octanol	111-87-5	130	820	7,3	99 %
1-Decanol	112-30-1	158	830	14,1	95 %
Toluol	108-88-3	92	870	0,56	95 %
n-Hexan	110-54-3	86	660	0,32	95 %
n-Heptan	142-82-5	100	680	0,41	99 %
n-Decan	124-18-5	142	730	0,92	99 %
n-Hexadecan	544-76-3	226	770	3,59	95 %
2-Pentanon	107-87-9	86	810	0,47	99 %
M3-Silikonöl	63148-62- 9	-	910	2,7	-
M20-Silikonöl	63148-62- 9	-	960	19,8	-
Ölsäure	112-80-1	283	890	15,1	99 %
Polyethylenimin	25978-06- 8	-	-	-	95 %
Polyethylenmaleinanhydrid	9006-26-2	-	-	-	95 %

Tabelle A-3: Daten der verwendeten Feststoffe und Indikatoren.

Name	CAS-Nummer	Masse [g mol ⁻¹]	Dichte [kg m ³]	Reinheit
Kristallviolett	548-629	408	1190	99,5 %
Sudan III (rot)	85-86-9	352	-	99,5 %
Sudan schwarz	4197-25-5	457	-	99,5 %
Methylblau	28983-56-4	800	-	99,5 %
Rhodamin B	81-88-9	479	-	99 %
Uranin	518-47-8	376	-	99,5 %
DOWEX W50 X8	-	-	1501 (trocken) 1139 (feucht)	
HZSM5	-	-	2091	-
CaCO ₃	471-34-1	100	2730	99 %
Al ₂ O ₃	1344-28-1	102	3950	99 %
Noblyst P8059	-	-	-	-
Nickelsulfat	7786-81-4	155	3,68	-

Tabelle A-4: Grenzflächenspannungen und Löslichkeit der verwendeten Flüssigkeiten. Daten solange nicht anders angegeben aus [210].

Name	Löslichkeit Wasser in Organik [Mol%]	Löslichkeit Organik in Wasser [Mol%]	Oberflächen- spannung Organikphase [mN m ⁻¹]	Oberflächen- spannung Wasserphase [mN m ⁻¹]	Grenzflächen- spannung [mN m ⁻¹]
Wasser	-	-	-	-	-
Butanol	51,2	1,82	24,95	31,11	1,8
Hexanol	29	0,104	25,81	33,95	6,8
Octanol	19,4	0,0063	27,5	38,12	8,5
Decanol	-	-	-	-	-
Toluol	0,237	0,011	27,93	61,74	36,1
Hexan	0,043	0,0003	18,4	72,4	50,7
Heptan	0,04	0,00005	19,66	72,6	51,2
Decan	0,057	1,9 10 ⁻⁷	23,8	72,7	52,0
Hexadecan	0,069	7*10 ⁻⁹	27	71,8	53,3
2-Pentanon	14	1,31	29,52	24,15	6,28
M3-Silikonöl	-	-	21,2a	72,4a	27,3a
M20-Silikonöl	-	-	21,2a	71,9a	28,8a

a) Nur über eigene Messungen mit Tensiometer bestimmt

Die angegebenen Stoffdaten sind solange nicht anders angegeben den Datenblättern der Lieferanten entnommen. Die Viskosität und Oberflächenspannungen der verwendeten Flüssigkeiten wurden mit eigenen Messungen verifiziert.

- Viskosität η : *Kapillarviskosimetermessung* (KPG Ubbelohde Kapillarviskosimeter 501 10, SCHOTT,), rel. Standardabweichung 6%
- Grenzflächenspannung γ : *Pendant drop-Methode* (OCA 15, DataPhysics Instruments), rel. Standardabweichung 0,3%

B) Kapillarmodifikation

Zur Modifikation der Benetzungseigenschaften des Kapillarmaterials wird eine von Janowski et al. für Polyurethan (PU) entwickelte Methode modifiziert [201], da kein Kapillarmaterial mit 1 mm ID aus PU kommerziell verfügbar war. PMMA war sowohl als Kapillarmaterial und als Werkstoff für die anzufertigen Bauteile verfügbar. Da das Oberflächenbeschichtungsverfahren von Janowski et al. auf einer Reaktion mit Carbonsäure bzw. Estergruppen im Polymer beruht kann auch PMMA modifiziert werden, die abweichenden thermischen Eigenschaften, sowie die unterschiedliche Lösemittelstabilität und Reaktivität erfordern allerdings eine Modifikation des Verfahrens.

Im ersten Schritt wird die gereinigte PMMA-Oberfläche für 2,5 h bei 70°C mit einer 10 Gew. % Polyethyleniminlösung (BPEI) durchspült. Als Lösemittel wird Wasser mit 5 Gew. % Isopropanol verwendet. Isopropanol ist notwendig um das BPEI und die anderen aktiven Komponenten in späteren Schritten zu lösen, höhere Alkoholkonzentrationen greifen allerdings das PMMA an und führen zu opaquen Oberflächen. Für Kapillaren mit 1 mm ID wird ein Volumenstrom von 0,3 ml min⁻¹ verwendet. Anschließend an die erste Beschichtung wird das Bauteil 30 min mit destilliertem Wasser gewaschen, danach mit Druckluft getrocknet und im Anschluss 3 h bei 90 °C im Ofen getrocknet und weiter zur Reaktion gebracht. Höhere Ofentemperaturen sind aufgrund des Glaspunkts von PMMA (ca. 100 °C) nicht möglich, da es zu Verformungen des Bauteils kommen kann.

Im zweiten Schritt wird eine 2 Gew. % Polyethylenmaleinanhidrid (PEMA) Lösung, mit dem in Schritt eins beschriebenen Isopropanolanteil, für 10 s durch das Bauteil gefördert und anschließend mit Wasser gespült. Längere Kontaktzeiten mit PEMA führen zur Bildung opaquer Oberflächen. Danach erfolgt eine Trocknung mit Druckluft und eine 2 h Reaktionszeit bei 90 °C im Ofen.

Letzter Schritt der Modifikation ist die Aktivierung der Anhydridgruppen durch spülen mit $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ HCl-Lösung und anschließend $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH-Lösung für jeweils 10 min mit 3 ml min^{-1} für 1 mm ID Kapillaren. Anschließend wird das Bauteil für 0,5 h mit destilliertem Wasser gespült und mit Luft getrocknet.

Die entstandene Oberfläche ist, im Gegensatz zu modifiziertem PMMA, beständig gegen organische Lösemittel, weist keine Trübung auf und besitzt deutlich hydrophilere Eigenschaften (Abbildung B-1). Eine Phaseninversion einer zweiphasigen Wasser-Hexanol-Strömung ist mit der Oberflächenmodifikation möglich (Abbildung B-2).

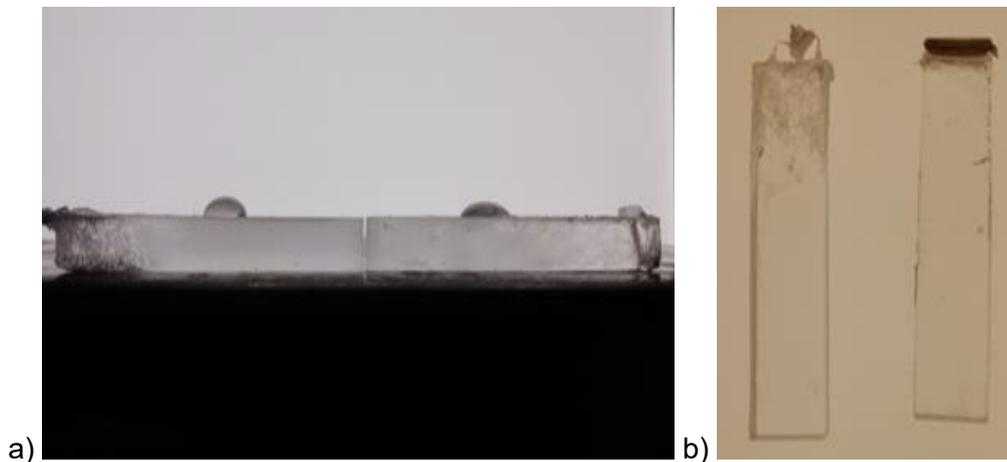


Abbildung B-1: Unbeschichtete (links) und beschichtete (Rechts) PMMA Plättchen. a) Kontaktwinkeltest mit destilliertem Wasser. b) Plättchen nach Kontakt mit Isopropanol, links sind im oberen Bereich deutliche Schädigungen durch das Lösemittel erkennbar. 48 h beschichtetes (rechts) und 2 h unbeschichtetes Plättchen (links).

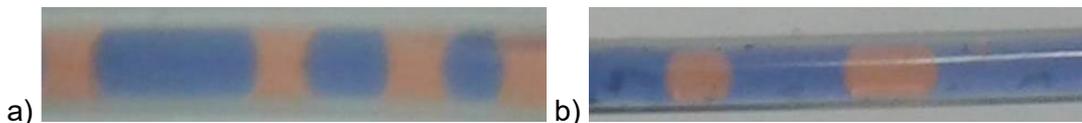


Abbildung B-2: Zweiphasige Wasser (blau) und Hexanol (rot) Pfropfenströmung in unmodifiziertem (links) und modifiziertem (rechts) PMMA.

C) Oberflächenmodifikation der Partikel

Scheiff und Khasid wurden bereits Methoden zur Oberflächenmodifikation von Aluminiumoxidpartikeln, Silizium-Aluminiumoxid Zeolithen und Aktivkohlepartikeln beschrieben. Die Partikel waren unmodifiziert hydrophil und sammelten sich in der Wasserphase eines Wasser-organik-Zweiphasensystems. Durch die Modifikation konnten sowohl in der Organik präsenzte hydrophobe, sowie grenzflächenaktive Partikel erzeugt werden.

Zur Partikelmodifikation wird eine Synthesemethode für hydrophobe Kalziumkarbonatpartikel von Wang et al. angepasst, um eine nachträgliche Oberflächenmodifikation zu erlauben [211]. Die Kalziumkarbonatpartikel werden für 2 h bei $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Ölsäure zur Reaktion gebracht und anschließend jeweils 10 min mit Hexan und Wasser gewaschen. Die modifizierten Partikel liegen stabil in der organischen Phase vor.

Mit der erfolgreichen Oberflächenmodifikation von Kalziumkarbonatpartikeln in dieser Arbeit existiert somit, für die meisten gängigen heterogenen Katalysatorträger, eine Möglichkeit zur Oberflächenmodifikation und einer freien Wahl der Katalysatorträgerphase.

D) Magnetisierung der Ionentauscherpartikel

DOWEX 50W X8 (200 – 400 mesh) werden als Basis der erzeugten para- und ferromagnetischen Mikropartikel verwendet.

Für die Herstellung paramagnetischer Mikropartikel werden 10 g Ionentauscher mit 50 ml 10 Gew. % Fe(III)Cl_3 -Lösung für 20 min zur Reaktion gebracht und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült, bis die Leitfähigkeit des Wasser $< 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ beträgt. Der entstandene mit Eisenionen beladene Ionentauscher weist die gewünschten paramagnetischen Eigenschaften auf und ist farblich leicht vom unbehandelten Ionentauscher unterscheidbar.

Ferromagnetische Mikropartikel können erzeugt werden, indem Magnetit auf den Ionentauscherpartikeln abgeschieden wird, was zu einer schwarzen Färbung der Partikel führt. Zur Herstellung werden 10 g Ionentauscher mit 2,8 g Fe(II)Cl_2 , gelöst in 7 ml 2 mol l^{-1} HCl-Lösung und 7,6 g Fe(III)Cl_3 in 25 ml 2 mol l^{-1} HCl-Lösung gemischt. Nach zweiminütigem Rühren wird tropfenweise eine Lösung aus 20,9 ml 10% NH_3 und 290 ml deionisiertem Wasser zugegeben. Nach Abschluss der Reaktion und abkühlen der Lösung werden die Partikel ebenfalls mit Wasser gespült und getrocknet.

Die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften sind in Abbildung D-1 zu erkennen. Aufgrund der starken Haftung der ferromagnetischen Partikel am Magneten wurde in diesem Fall auf einen direkten Kontakt zwischen Partikeln und Magnet verzichtet.

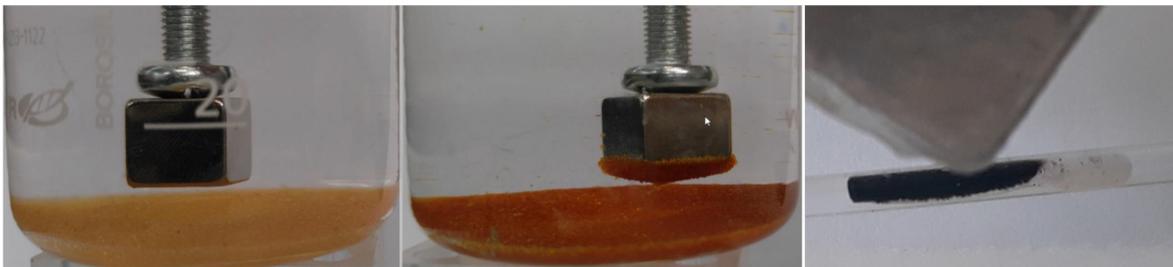


Abbildung D-1: Unmodifizierte (inks), paramagnetische (mitte) und ferromagnetische (rechts) Ionentauscherpartikel.

E) Vernickelung

Um eine Oxidation des Elektrodenmaterials der Anode in der Elektrolysezelle zu vermeiden, müssen die gefertigten Eisen und Edelstahlelektroden mit einer Nickelschicht überzogen werden. Die Nickelschicht bildet eine Passivschicht aus Nickeloxid aus und verhindert eine weitergehende Korrosion der Anode. Zur Vernickelung der Elektroden wird ein kommerziell erhältliches Nিকেlelektrolyt genutzt.

Die galvanische Vernickelung der Bauteile erfolgt bei 2 V, um eine Bildung von Wasserstoff zu vermeiden. Die gereinigten Eisen- oder Stahlbauteile werden als Kathode in die Galvaniklösung getaucht, während eine Nickelanode das zur Vernickelung notwendige Material liefert. Zum Korrosionsschutz wird eine $20 \mu\text{m}$ dicke Nickelschicht aufgebracht, die dafür notwendige Zeit kann über Gleichung E-1 in Abhängigkeit von der erreichten Stromstärke und der zu beschichtenden Oberfläche berechnet werden.

$$h_{Ni} = \frac{I t M_{Ni}}{A \rho_{Ni} z F} \quad (\text{E-1})$$

Die entstandene Nickelschicht weist eine gleichmäßige und glatte Oberfläche auf (Abbildung E-1) und erweist sich korrosionsfest.



Abbildung E-1: Teilvernickelte Elektrode mit sichtbarem Eisenkern (links).

F) Bestimmung der Partikelkonzentration

Die Bestimmung der Aluminiumoxidpartikelkonzentration in der Suspension wurde über die Pyknometermethode in Anlehnung an DIN EN 725-7 durchgeführt. Verwendet wurden 5 ml Messgefäße von BRAND mit denen sich für Aluminiumoxid eine Standardabweichung von 2 % der Partikelkonzentration ergab. Diese Methode ist für Partikel mit geringer Dichte, wie beispielsweise DOWEX W50 X8 Ionentauschern ungeeignet, da die Messungsgenauigkeit zu groß wird.

Zur Verifikation der Pyknometermethode und zur Bestimmung der Ionentauscherkonzentration wird eine titrimetrische Messung genutzt. 20 ml Probe werden dabei mit $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ -Lösung (saure DOWEX-Partikel) oder $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel) titriert und die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt (Leitfähigkeitsmessgerät GMH 3430 (GREISINGER electronic)). Die Leitfähigkeit wird anschließend über das zugegebene Volumen aufgetragen und die Partikelkonzentration über den Punkt der Steigungsänderung in der Leitfähigkeit zu erkennen. Aus der bekannten Stöchiometrie beziehungsweise Austauschkapazität kann der Feststoffgehalt aus der Menge an zugegebener Titrationslösung bestimmt werden.

G) Korngrößenverteilung

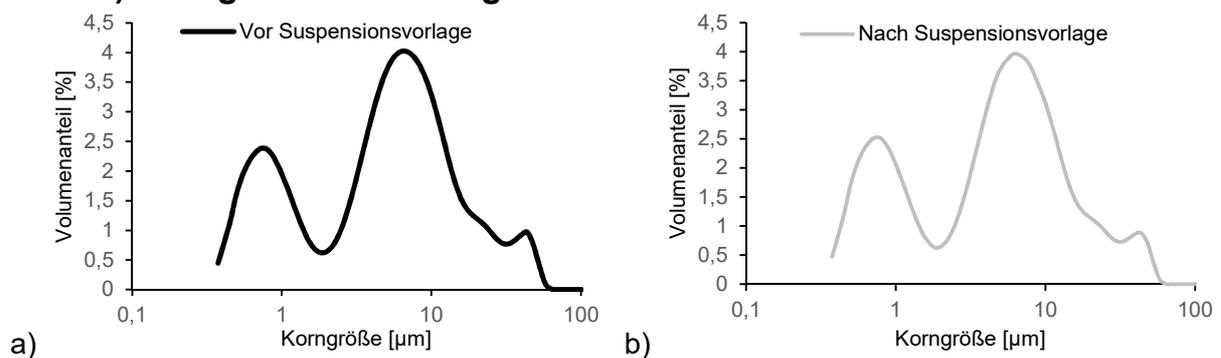


Abbildung G-1: Korngrößenverteilung von Noblyst P8059 Katalysatorpartikeln vor a) und nach b) 0,5 h Rühren in der Suspensionsvorlage bei 600 rpm.

H) Strom-Gas-Kurven

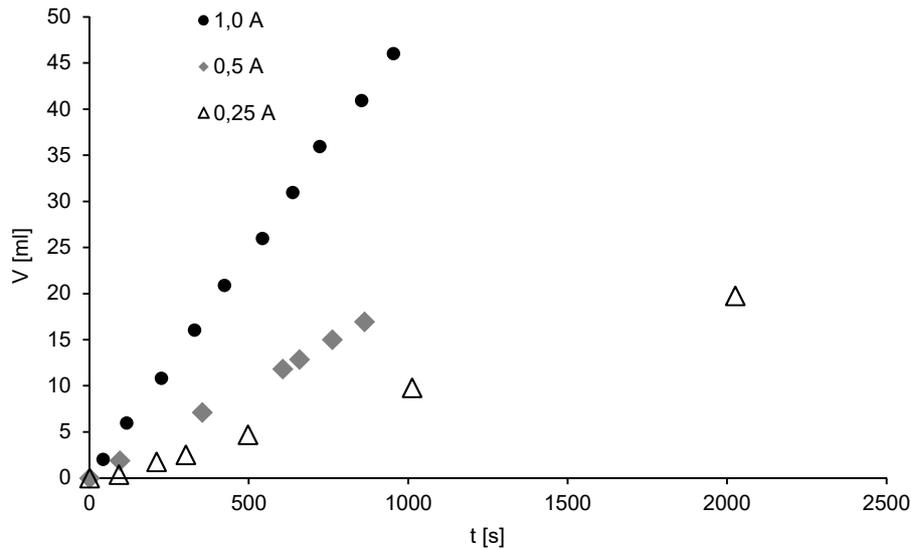


Abbildung H-1: Erzeugte Gasmenge in Zelle 2 bei unterschiedlichen Stromstärken und einer Natronlaugekonzentration vom 1 mol l⁻¹.

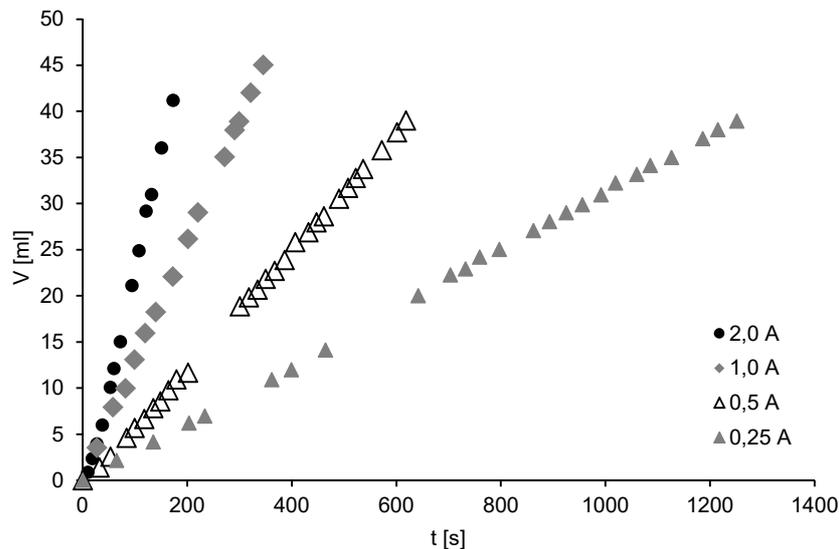


Abbildung H-2: Erzeugte Gasmenge in Zelle 1 bei unterschiedlichen Stromstärken und einer Natronlaugekonzentration vom 1 mol l⁻¹.

I) Bildanalyse

Zur optischen Bestimmung der Pfropfenlängen wird ein in Matlab implementiertes Bildauswertungsprogramm verwendet. Die aufgenommene Kapillare wird von hinten mit einem LED-Panel beleuchtet um Helligkeitsschwankungen im Bild zu minimieren. Als Längenreferenz sind zwei Grüne Kreise in 20 cm Abstand auf dem Panel befestigt und die Aufnahme verfügen über eine Auflösung von mindestens 20 Pixeln pro mm, so dass die Pfropfenposition auf $\pm 0,05$ mm genau bestimmt werden kann. Bei einer Belichtungszeit von 0,0005 s liegt die maximale Bewegungsunschärfe bei einem Volumenstrom von 7,5 ml min⁻¹ bei 0,1 mm.

Für die Bestimmung der Pfropfenlängen wird das RGB-Bild in Matlab zuerst in den LAB-Farbraum überführt. Im LAB-Farbraum stellt die Helligkeit eine von der Farbe unabhängige Größe dar, sodass die Bildhelligkeit im gesamten Bild auf einen konstanten in der Bildmitte bestimmten Wert geändert werden kann, ohne die Farben zu manipulieren. Diese Operation reduziert den Effekt

von Helligkeitsschwankungen, welche sich im RGB-Farbraum auch auf die Farbintensität auswirken. In Abbildung I-1 ist eine Beispielaufnahme vor und nach der Helligkeitsanpassung zu sehen. Obwohl die Anpassung der Helligkeit die Identifikation der Pfropfen für einen menschlichen Betrachter erschwert, verbessert sich dadurch die maschinelle Auswertbarkeit erheblich.

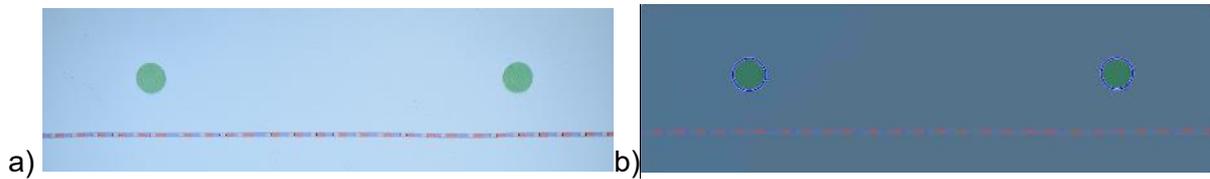


Abbildung I-1: Beispielaufnahme vor a) und nach b) Helligkeitsangleich.

Die anschließende Zerlegung des Bildes in die einzelnen Farbräume erfolgt nach einer Rücktransformation in den RGB-Farbraum. Durch eine Subtraktion des halben Wertes der anderen Farbkanäle von der Intensität Z jedes Kanals werden weiße und graue Bereiche möglichst ausgeblendet (Gleichung I-1). Abbildung I-2 zeigt die getrennten Farbkanäle.

$$Z_i = Z_i - \frac{Z_j + Z_k}{2} \quad (I-1)$$

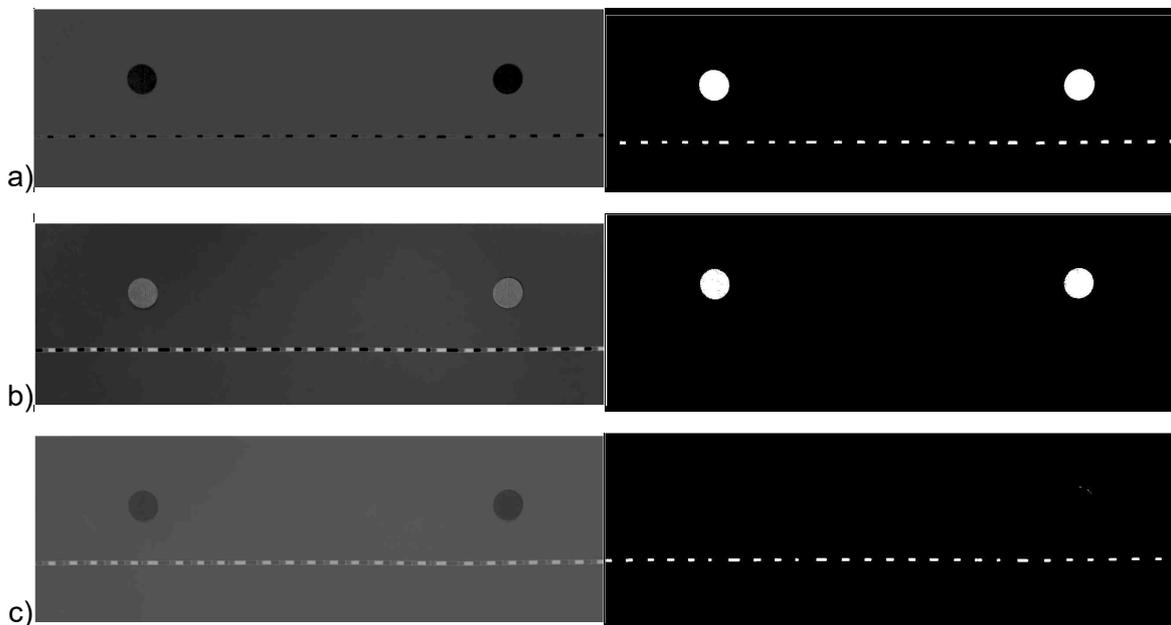


Abbildung I-2: Zerlegung in die Farbkanäle zur Bestimmung a) der Wasserpfropfen, b) Organikpfropfen und c) der Referenzlänge vor und nach Anwendung der Binärisierung.

Zur weiteren Bildbearbeitung werden die Farbkanäle, mit Farbwerten von 0 bis 255, in Binärbilder umgewandelt, wobei der zu identifizierende Teil als weiß (Wert eins) definiert wird. Der Trennwert kann dabei händisch justiert werden, oder anhand der weißen Pixel im Bild vom Programm selbstständig festgelegt werden.

Zur Identifikation der Kapillare werden die beiden Binärbilder für die Pfropfenbestimmung addiert und die Kanten über den Canny-Algorithmus identifiziert, bei dem nur Pixel mit hohem Gradienten als weiß markiert werden und alle anderen schwarz dargestellt werden. Durch einen weiteren Filter werden weiße Einzelpixel und Kanten mit weniger als fünf Pixeln Länge entfernt. Aus diesem Bild werden die Kanten der Kapillaren durch zwei Geraden identifiziert. Die Geraden können dabei über Gleichung I-2 über die Parameter χ und Ω beschrieben werden. Dabei wird der Abstand Ω vom Ursprung in Pixeln diskretisiert und der Winkel χ im Bereich $\pm 20^\circ$ in $0,1^\circ$ Schritten variiert. Für jede Parameterkombination wird dabei die Anzahl weißer Pixel im Bildbereich aufsummiert. Damit ergibt sich für den Parameterbereich eine Akkumulationsmatrix, deren zwei Hauptmaxima die Kanten der Kapillare oder Pfropfen identifizieren. Durch Mittelung

der beiden Geradengleichungen ergibt sich die Gerade welche die Kapillarmitte im Bild beschreibt.

$$y = \tan \chi x + \frac{\Omega}{\cos \chi} \quad (I-2)$$

Die Bestimmung der Referenzlänge und die Bestimmung der Länge pro Pixel erfolgt über die Identifikation der Mittelpunkte der beiden runden Referenzpunkte mittels des Hough-Algorithmus. Aus dem bekannten Abstand von 20 cm und dem Abstand in Pixeln kann die Länge pro Pixel ermittelt werden.

Nachdem die Kapillarmitte und die Pixellänge bestimmt wurden kann nun die Pfropfenlänge bestimmt werden, indem die aufeinander folgenden weißen Pixel aufsummiert werden und anschließend in Längen umgerechnet werden. Für beide flüssigen Phasen kann dazu das jeweilige Binärbild des entsprechenden Farbkanals entlang der Kapillarmitte genutzt werden. Für die Gasphase werden die beiden Binärbilder addiert und anschließend invertiert und anschließend analog ausgewertet. Abbildung I-3 zeigt eine ausgewertete Aufnahme mit markierter Referenzlänge und identifizierten Pfropfenlängen.

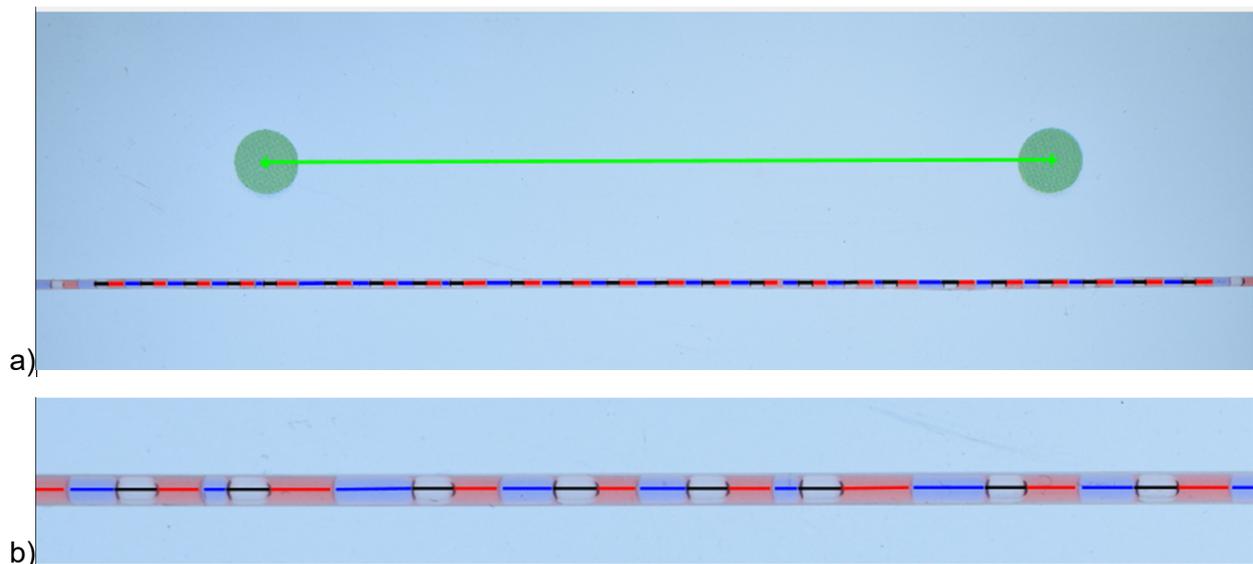


Abbildung I-3: Beispielaufnahme a) mit identifizierter Referenzlänge und Markierten Pfropfenlängen in der Kapillare und b) Ausschnitt aus a).

Die einzelnen Pfropfenlängen jeder Phase werden in einer Excel-Datei zur weiteren Bearbeitung gespeichert, zusätzlich werden die mittlere, maximale und minimale Pfropfenlänge und Standardabweichung für jede Phase gespeichert.

J) PDI Modell

Zur Bestimmung des Einflusses des PDI auf den mittleren Umsatz und die mittlere Selektivität verschiedener homogenen und heterogen katalysierter Reaktionen, sowie den mittleren Extraktionsgrades, wird ein Modell einer Wiederholungseinheit entwickelt. Unter der Annahme, dass die Pfropfenlängen annähernd normalverteilt sind, kann über den PDI und die mittleren Pfropfenlängen die Wahrscheinlichkeit für jede Längenkombination berechnet werden. Die Formeln zur Berechnung der Oberflächen und Volumina, sowie die angenommene Normalverteilung sind in Tabelle J-1 aufgelistet. In diesem Modell wird der Stofftransport über die Grenzen der Wiederholungseinheit hinaus vernachlässigt.

Die Länge jeder Phase L_i wird im Bereich $\bar{L}_{Quer} \pm 3 \sigma \bar{L}_{Quer}$ in 101 Schritten variiert. Dadurch werden 99,4 % der entstehenden Wiederholungseinheiten abgebildet. In Experimenten konnten zudem Schwankungen der Länge über 3σ nicht beobachtet werden.

Für jede Phase wurden Komponentenbilanzen erstellt, welche den Stofftransport über die Phasengrenzflächen und die gegebenenfalls vorhandenen Reaktionen berücksichtigen. In

Tabelle J-2 sind die Komponentenbilanzen für beide flüssigen Phasen, sowie die zur Evaluierung des Einflusses des PDI genutzten Reaktionen aufgelistet. Produkt B wird dabei als das Wertprodukt betrachtet, während Produkt C eine unerwünschte Komponente darstellt.

Tabelle J-1: Berechnung der zugrunde gelegten Normalverteilung, der Pfropfvolumina und Pfropfenoberflächen.

$\sigma_i = \frac{PDI \bar{L}_i}{100\%}$	(J-1) Standardabweichung
$\varphi_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \exp\left(-\frac{(L_i - \bar{L}_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$	(J-2) Normalverteilung
$V_i = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_{Kap}}{2}\right)^3 + (L_i - d_{Kap})\pi\left(\frac{d_{Kap}}{2}\right)^2$	(J-3) Pfropfvolumen
$A_i = 4\pi\left(\frac{d_{Kap}}{2}\right)^2 - \pi d_{Kap}(L_i - d_{Kap})$	(J-4) Pfropfenoberfläche

Tabelle J-2: Komponentenbilanzen der flüssigen Phasen, Untersuchte Reaktionssysteme und Reaktionsmechanismen.

$\frac{dc_{i,k}}{dt} = \frac{k_l A}{V_k} (c_l - c_k) \pm \sum r_i$	(J-5) Komponentenbilanz Phase 1
$\frac{dc_{i,l}}{dt} = \frac{k_l A}{V_l} (c_k - c_l) \pm \sum r_i$	(J-6) Komponentenbilanz Phase 2
Reaktion I	
In V_1 : $A + G \rightarrow B$ $B + G \rightarrow C$	(J-7) Reaktionsschema I
Heterogener Katalysator	
$r_1 = k_{rea,1} \frac{c_A c_G K^A K^G}{(1 + c_G K^G + c_A K^A + c_B K^B + c_C K^C)^2}$	(J-8) Reaktionsterm 1
$r_2 = k_{rea,2} \frac{c_B c_G K^B K^G}{(1 + c_G K^G + c_A K^A + c_B K^B + c_C K^C)^2}$	(J-9) Reaktionsterm 2
Homogener Katalysator	
$r_1 = k_{rea,1} c_A c_G$	(J-10) Reaktionsterm 1
$r_2 = k_{rea,2} c_B c_G$	(J-11) Reaktionsterm 2
Reaktion II	
In V_1 : $A \rightarrow B$ $A^2 \rightarrow C$	(J-12) Reaktionsschema II
$r_1 = k_{rea,1} c_A$	(J-13) Reaktionsterm 1
$r_2 = k_{rea,2} c_A^2$	(J-14) Reaktionsterm 2
Reaktion III	
In V_1 : $A \rightarrow B$ In V_k : $A \rightarrow C$	(J-15) Reaktionsschema II
$r_1 = k_{rea,1} c_A$	(J-16) Reaktionsterm 1
$r_2 = k_{rea,2} c_A$	(J-17) Reaktionsterm 2

Für jede Wiederholungseinheit mit den Flüssigphasenvolumen V_i, V_j wird der Umsatz $X_{A,i,j}$ und die Selektivität $S_{B,i,j}$, beziehungsweise der Extraktionsgrad $E_{A,i,j}$ von Phase 1 in Phase 2 bestimmt (Gleichung J-18 bis J-20). Woraus, durch Gewichtung mit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens, der Mittelwert der jeweiligen Größe berechnet wird (Gleichung J-21 bis J-23).

$$X_{A,i,j} = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_A} \quad (J-18)$$

$$S_{B,i,j} = \frac{c_B - c_{B,0} |v_A|}{c_{A,0} - c_A |v_B|} \quad (J-19)$$

$$E_{A,i,j} = 100\% \frac{c_{A1,0} - c_{A1} V_{i,1}}{c_{A1,0} V_{j,2}} \quad (J-20)$$

$$\bar{X}_A = \frac{\sum \varphi_i \varphi_j X_{A,i,j}}{\sum \varphi_i \varphi_j} \tag{J-21}$$

$$\bar{S}_B = \frac{\sum \varphi_i \varphi_j S_{B,i,j}}{\sum \varphi_i \varphi_j} \tag{J-22}$$

$$\bar{E}_A = \frac{\sum \varphi_i \varphi_j E_{A,i,j}}{\sum \varphi_i \varphi_j} \tag{J-23}$$

Die heterogen katalysierte Reaktion wurde für den Fall einer Stofftransportlimitierung und einer reaktionskinetischen Limitierung des Umsatzes betrachtet. Zur Identifikation beider Bereiche wurde der Umsatz einer Wiederholungseinheit mit \bar{L}_{Quer} in allen Phasen für einen variablen Stofftransportkoeffizienten bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit geplottet (Abbildung J-1). Die verwendeten Stofftransportkoeffizienten für beide Berechnungen sind in der Abbildung markiert.

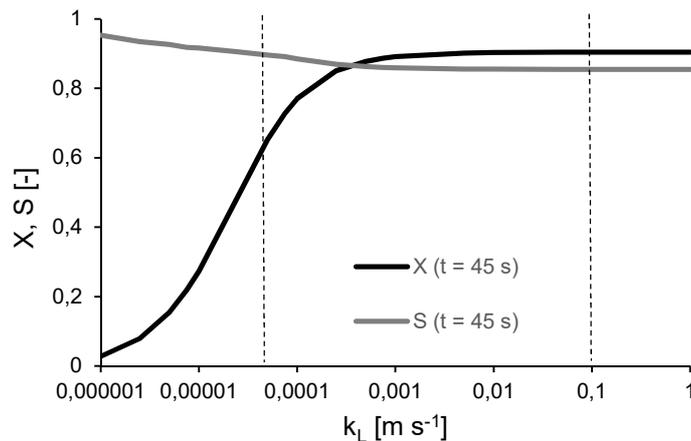


Abbildung J-1: Umsatz und Selektivität für $\bar{L}_{Quer} = 0,003$ m, den in Tabelle J-3 für die heterogene Reaktion I gegebenen Reaktionsparametern und variablem k_L .

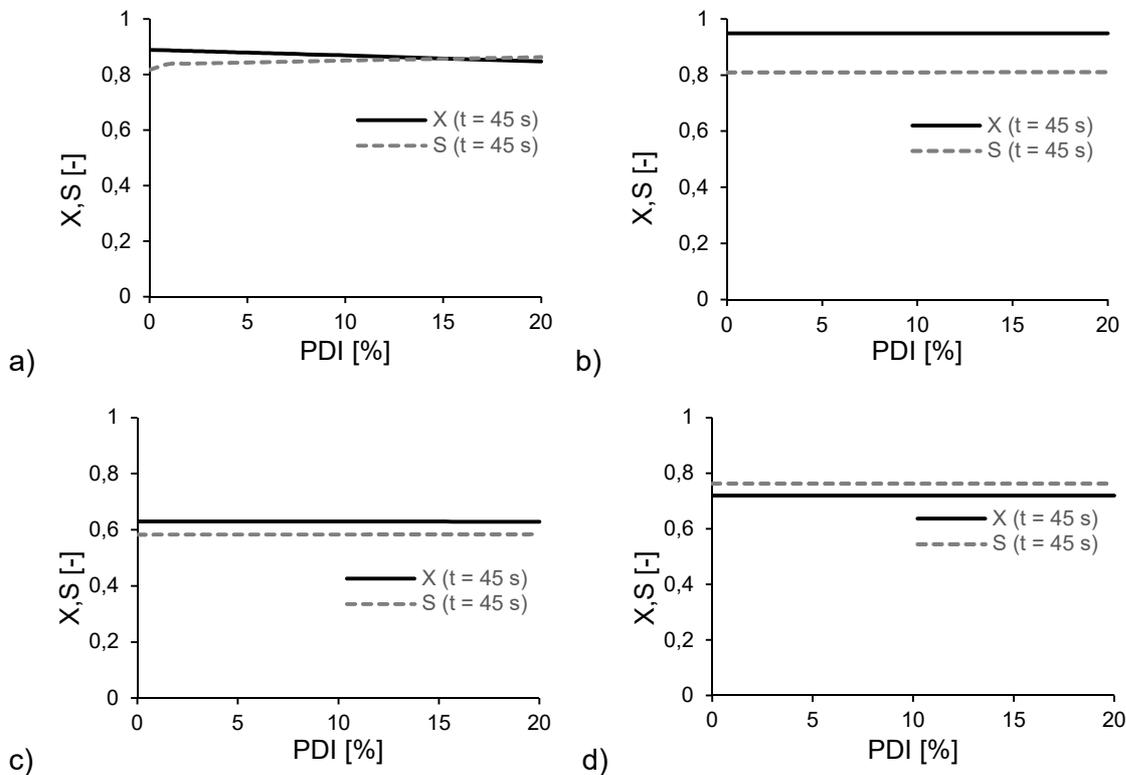


Abbildung J-2: Mittlerer Umsatz und mittlere Selektivität der heterogenen Reaktion I für den a) stofftransportlimitierten und b) reaktionskinetisch limitierten Fall und der homogen katalysierten Reaktion I und d) II.

Abbildung J-2 zeigt den mittleren Umsatz und die mittlere Selektivität für beide Bereiche, ein signifikanter Einfluss ist nicht zu erkennen. Auch für die homogen katalysierten Reaktionen I und II ist kein signifikanter Einfluss zu erkennen (Abbildung J-2). Für Reaktion III und die Extraktion Abbildung J-3 wird ebenfalls nur eine geringfügige Änderung der mittleren Ergebnisse berechnet. Daraus folgt, dass die PDI der Pfropfenströmung aus reaktionstechnischer Sicht nur von untergeordneter Bedeutung ist. Die für die Reaktionssysteme verwendeten Parameter sind in Tabelle J-3 angegeben.

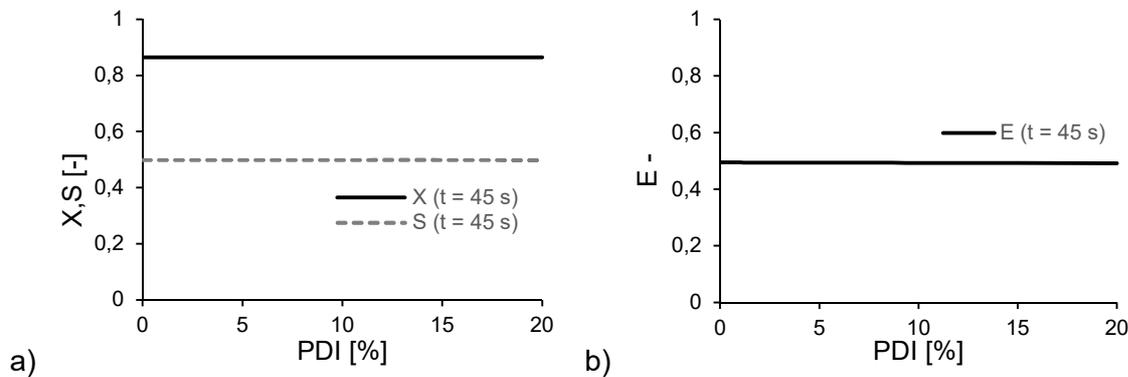


Abbildung J-3: a) Mittlerer Umsatz und mittlere Selektivität der Reaktion III und b) mittlerer Extraktionsgrad.

Die Untersuchung des Einflusses des PDI auf Umsatz, Selektivität und Extraktionsgrad zeigt somit, dass für die in dieser Arbeit betrachteten Reaktionssysteme I und ähnliche Reaktionssysteme II und III keine signifikante Abhängigkeit vom PDI vorliegt. Eine Reduzierung des PDI ist aus reaktionstechnischer Sicht nicht notwendig.

Tabelle J-3: Parameter der in Abbildung J-1 bis J-3 dargestellten Simulationen.

Reaktion I		
Heterogen		
k_L	0,1	$m s^{-1}$
k_G	0,1	$m s^{-1}$
$k_{rea,1}$	0,2	s^{-1}
$k_{rea,2}$	0,2	s^{-1}
K^A	10	-
K^B	1	-
K^C	1	-
K^G	1	-
Homogen		
k_L	0,1	$m s^{-1}$
k_G	0,1	$m s^{-1}$
$k_{rea,1}$	0,2	s^{-1}
$k_{rea,2}$	0,2	s^{-1}
Reaktion II		
k_L	0,1	$m s^{-1}$
k_G	0,1	$m s^{-1}$
$k_{rea,1}$	0,2	s^{-1}
$k_{rea,2}$	0,2	$m^3 mol^{-1}s^{-1}$
Reaktion III		
k_L	0,1	$m s^{-1}$
k_G	0,1	$m s^{-1}$
$k_{rea,1}$	0,2	s^{-1}
$k_{rea,2}$	0,2	s^{-1}
Extraktion		
k_L	0,1	$m s^{-1}$

K) C4D-Messmethode

Die C4D-Messmethode (*Capacitively-coupled, contactless conductivity*) ist eine kontaktlose Leitfähigkeitsmessung und ermöglicht eine nicht invasive Onlinemessung der Leitfähigkeit innerhalb eines definierten, wenige Millimeter langen, Kapillarelements.

Der Sensor ist aus zwei direkt an der Kapillaraußenseite anliegenden Ringelektroden aufgebaut. An die Anregungselektrode wird eine sinusförmige Wechselspannung angelegt, welche, nach durchlaufen des dazwischenliegenden Kapillarelements, von der Empfängerelektrode wieder aufgegriffen und an den Signalkonverter weitergeleitet wird. Die Kapillare muss für diese Messmethode aus einem elektrisch nicht leitenden Material bestehen, da ansonsten die Elektroden kurzgeschlossen werden. Der Aufbau des Sensors kann durch ein elektrisches Ersatzschaltbild abstrahiert werden, um das Messprinzip zu verdeutlichen. In diesem Ersatzschaltbild wird das Kapillarmaterial durch zwei koaxiale Kondensatoren der Kapazität C_W ersetzt. Das leitfähige Medium in der Kapillare kann durch einen ohmschen Widerstand R_M ersetzt werden. Da das Medium ebenfalls eine Kapazität C_M besitzt und das äußere elektrische Feld zwischen den beiden Elektroden einen Kondensator mit der als Streukapazität C_P bildet, müssen diese Störgrößen ebenfalls im Ersatzschaltbild berücksichtigt werden (Abbildung K-1).

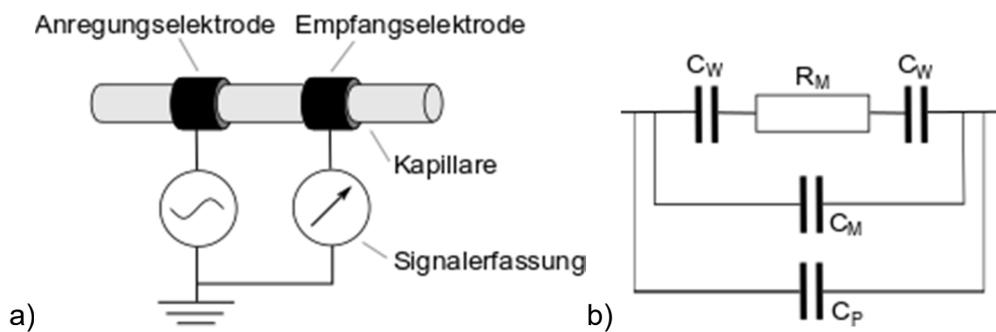


Abbildung K-1: a) Schematischer Aufbau des Sensors und b) elektrisches Ersatzschaltbild.

Die Streukapazität stört die Messung der Leitfähigkeit des Mediums über die Bestimmung des Widerstandes R_M und sollte reduziert werden. Dies kann durch den Einbau einer geerdeten Abschirmung zwischen und um die Elektroden erfolgen [212].

Aus dem Ersatzschaltbild kann der komplexe Gesamtwiderstand des Sensors berechnet werden (Gleichung K-1), welche sich unter der Annahme von vernachlässigbar kleinen Störkapazitäten C_M und C_P zu Gleichung K-2 vereinfachen lässt [213]. Gleichung K-2 kann in einen in Reihe geschalteten Kapazitiven C_S und ohmschen Widerstand R_S umgeformt werden (Gleichung K-3). Die Kapazität des koaxialen Kondensators C_W kann mit Gleichung K-4 abgeschätzt werden. Der ohmsche Widerstand R_M und die spezifische Leitfähigkeit ϕ sind über den Zusammenhang K-5 ineinander umrechenbar.

$$\bar{Z} = \frac{1}{1 + (i\omega \frac{C_W}{2} + C_P)} \frac{1 + i\omega R_M (\frac{C_W}{2} + C_M)}{1 + i\omega R_M \left(\frac{C_M \frac{C_W}{2} + C_P \frac{C_W}{2} + C_P C_M}{\frac{C_W}{2} + C_P} \right)} \quad (K-1)$$

$$\bar{Z} = \frac{1}{i\omega \frac{C_W}{2}} \frac{1 + i\omega R_M \frac{C_W}{2}}{i\omega R_M (C_P + C_M)} \quad (K-2)$$

$$\bar{Z} = R_S + \frac{1}{i\omega C_S} \quad (K-3)$$

$$C_W = \frac{2 \pi \epsilon_0 \epsilon_r L_{Kond}}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} \quad (K-4)$$

$$R_M = \phi \frac{L_R}{A_{Kap}} \quad (K-5)$$

Aus Gleichung K-2 lässt sich das Messsignal des Sensors für Stoffe mit unterschiedlicher Leitfähigkeit herleiten und im Zeigerdiagramm darstellen (Abbildung K-2).

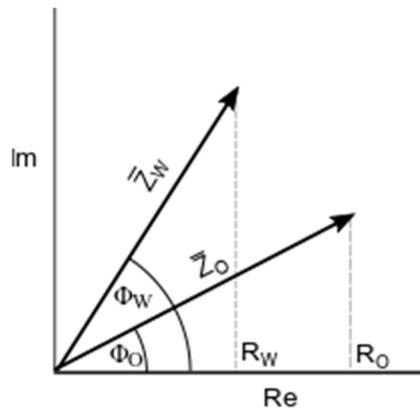


Abbildung K-2: Zeigerdiagramm für Kapillarmedien mit geringem und hohem ohmschen Widerstand.

Aus dem Zeigerdiagramm ergeben sich zwei mögliche Messprinzipien: Zum einen kann aus dem maximalen Strom oder Spannungssignal in der Empfängerelektrode die Leitfähigkeit bestimmt werden, zum anderen erlaubt auch eine Messung des Phasenwinkels Φ eine Bestimmung der Leitfähigkeit. Aus Gleichung K-3 folgt ebenfalls, dass der Anteil des ohmschen Widerstandes und der Gesamtkapazität von der Frequenz ω der angelegten Wechselspannung abhängen. Eine höhere Frequenz führt zu einer Senkung des komplexen Gesamtwiderstandes und erhöht somit das gemessene Strom- oder Spannungssignal, was das Messrauschen durch die notwendige Signalverstärkung reduziert. Da der ohmsche Anteil proportional zu $1/(1 + \omega^2)$ und der kapazitive Anteil nur proportional zu $1/\omega$ fällt, senkt eine höhere Frequenz ebenfalls den Anteil des ohmschen Widerstands am Gesamtwiderstand, was das Messsignal verschlechtert. Für die Messung muss somit ein Kompromiss zwischen Signalstärke und ohmschem Anteil am Signal gefunden werden.

Der in dieser Arbeit verwendete C_4D -Sensor von edaq arbeitet mit dem Stromsignal und wandelt dieses in ein Spannungssignal von 0 – 10 V um, welches von einem PC ausgelesen werden kann. Der Sensor besteht aus dem Signalkonverter ER225 und die Sensorköpfe ET-125, mit 11 mm Abstand zwischen den Elektroden und einer Elektrodenlänge von 5 mm, sowie ET-131 mit einer Elektrodenlänge von 5 mm und 3 mm Abstand. Beide Sensoren sind in einem geerdeten Gehäuse der Maße 63 x 39 x 27 mm untergebracht, wobei die Breite in Kapillar- bzw Strömungsrichtung 27 mm beträgt. Zwischen beiden Elektroden ist eine geerdete Metallplatte verbaut, welche die Elektroden voneinander abschirmt. Jeder Sensor enthält zwei Kanäle mit 1,6 mm Durchmesser für Kapillaren (AD 1,6 mm, ID 1 mm).

Das Signal des Sensors erlaubt prinzipiell die Messung zweier Größen der Leitfähigkeit des Mediums und der Länge alternierender Medien im Falle einer segmentierten Strömung mit Medien unterschiedlicher Leitfähigkeit. Die Länge kann bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit aus der Breite des zeitabhängigen Signals berechnet werden. Dabei ergeben sich Ungenauigkeiten bei der Erfassung des Signals bei der Bestimmung des Beginns und Endes eines Peaks. In dieser Arbeit wird das Messrauschen bei reiner organischer Phase als Unterscheidungskriterium genutzt. Beginn und Ende des Peaks werden durch einen Wert, welcher einem Anstieg des Signals um den dreifachen Wert des Grundrauschens entspricht definiert. In Abbildung K-3a ist ein Beispielpeak gezeigt, erkennbar ist das sehr geringe Grundrauschen des Signals. Abbildung K-3b zeigt den Vergleich der gemessenen Peakzeitspannen und der optisch bestimmten Pfropfenlängen, der lineare Zusammenhang zeigt, dass eine Längenmessung über die Peakzeitspannen möglich ist. Abbildung K-3c zeigt den Vergleich der mit beiden Methoden gemessenen Längen

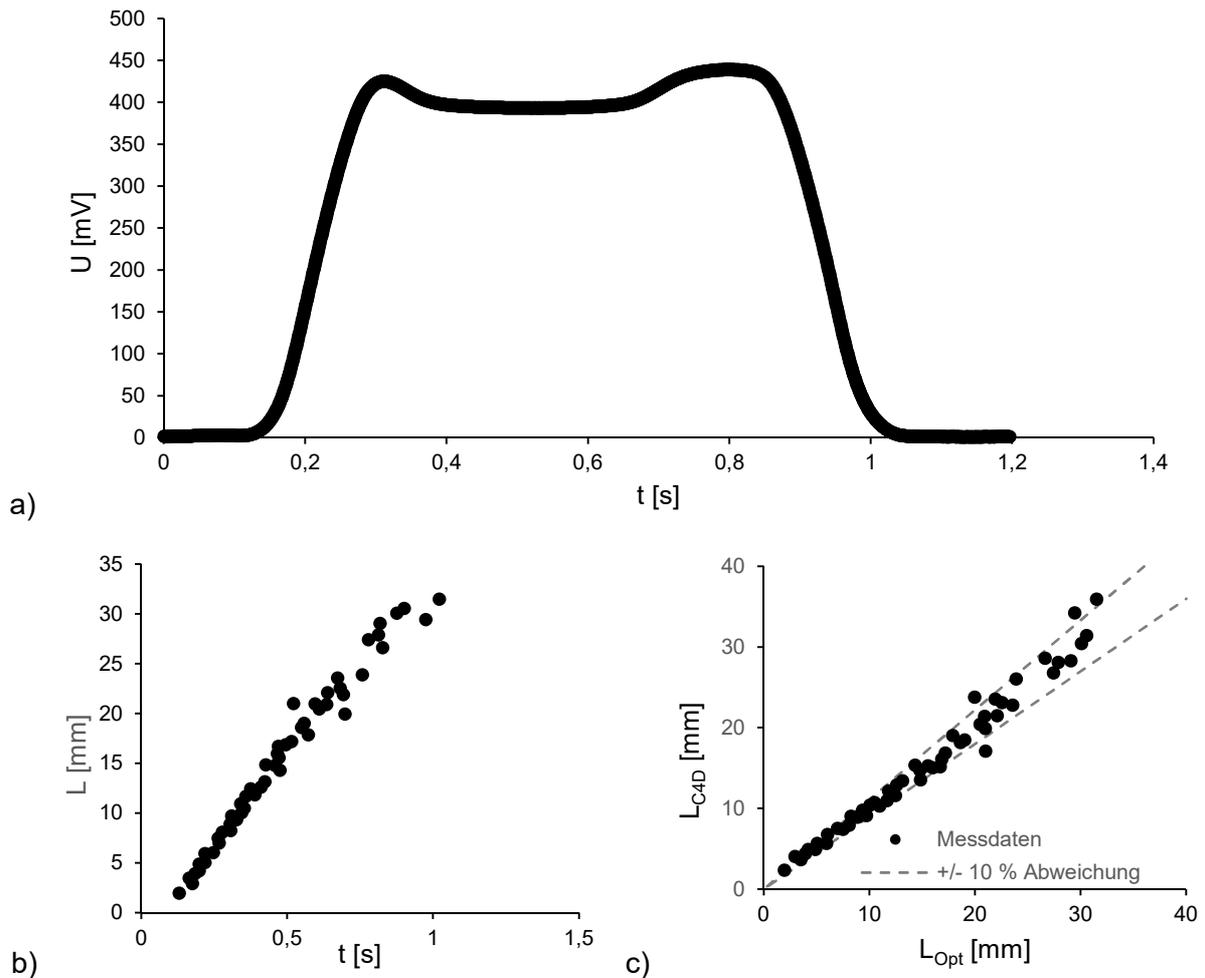


Abbildung K-3: a) Beispielpeak im ET-125 Sensor, b) Vergleich zwischen Pfropfenlänge und Peakzeitspannen. c) Vergleich zwischen optisch und mittels C4D-Sensor bestimmten Pfropfenlängen.

Die Leitfähigkeit des Mediums kann über die Peakhöhe bestimmt werden, allerdings zeigten erste Versuche eine starke Abhängigkeit der Peakhöhe und Form von der Pfropfenlänge (Abbildung K-4). Zum Vergleich wurden die Signale der beiden Phasen auch als einphasige Strömung gemessen, das Grundsignal der organischen Phase stimmt dabei mit den Messungen unterschiedlicher Pfropfenlängen überein. Bei der leitfähigen Phase zeigen sich erhebliche Abweichungen. Für sehr lange Pfropfen kann allerdings eine gute Übereinstimmung zwischen dem mittigen Signalplateau und dem kontinuierlichen Signal festgestellt werden. Eine Messung der Leitfähigkeiten ist über diesen Zusammenhang allerdings nur für Pfropfen > 30 mm möglich, was für die Messung von Pfropfenströmungen ungeeignet ist. Teile des längenabhängigen Signals können über das Ersatzschaltbild erklärt werden. Für Pfropfen mit Längen unterhalb des Elektrodenabstands existiert noch ein isolierender Hexanolanteil im Messbereich, das Signal ist somit sehr schwach und steigt mit der Pfropfenlänge an. Pfropfen mit Längen zwischen der Gesamtlänge des Sensors, bestehend aus dem Elektrodenabstand und der Länge beider Elektroden, und dem Elektrodenabstand, weisen sinkende kapazitive Widerstände C_W auf, da die Fläche des Koaxialkondensators mit der Länge ansteigt. Das maximale Signal ist bei Erreichen der gesamten Sensorlänge zu erwarten, was auch den Messergebnissen entspricht (Abbildung K-4 und K-5). Zu klären ist allerdings, warum dieses Maximum über dem Wert der einphasigen Natronlauge liegt. Ebenfalls zu klären ist, warum für größere Pfropfenlängen das Peakmaximum wieder absinkt und der einzelne Peak in einen Doppelpeak mit dazwischenliegendem Plateau zerfällt. Diese Effekte sollen im weiteren Verlauf untersucht werden.

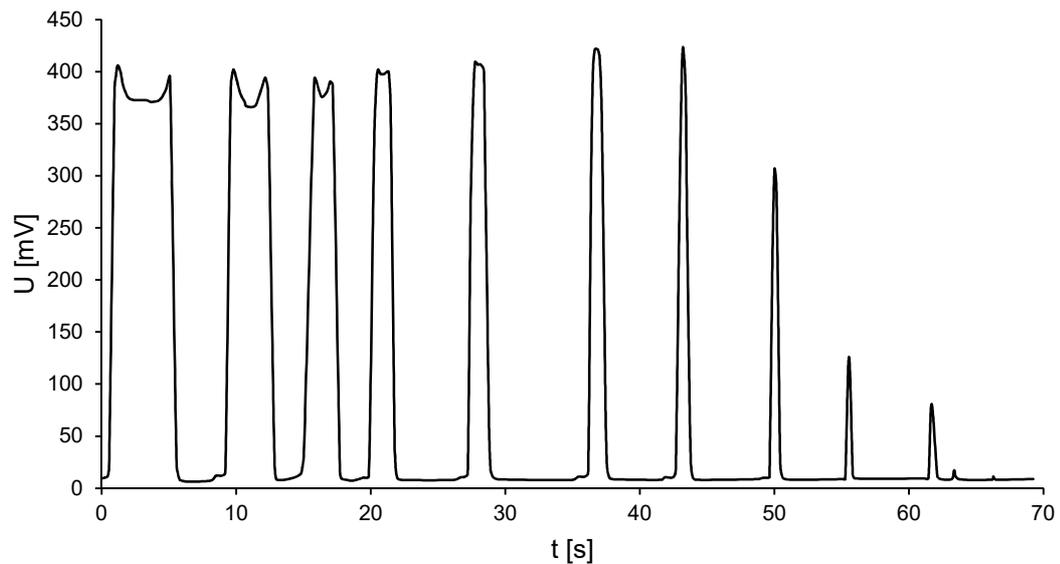


Abbildung K-4: Signale für verschiedene Pfropfenlängen (von links nach rechts: 55, 36, 30, 22, 20, 16, 15, 10, 7, 6, 3 und 2 mm), gemessen mit dem ET-125 Sensor mit Hexanol und Natronlauge 0,001 mol l⁻¹.

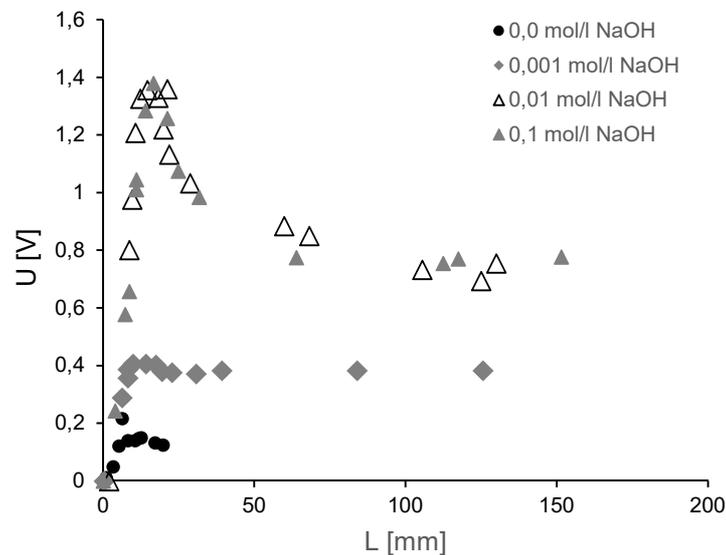


Abbildung K-5: Maximale Peakhöhe in Abhängigkeit von der Pfropfenlänge und Konzentration der Natronlauge, gemessen mit dem ET-131 Sensor.

In Abbildung K-4 sind die maximalen Peakhöhen für verschiedene Natronlaugekonzentrationen verglichen worden. Es ist erkennbar, dass nur nach Erreichen des absoluten Maximums eine Unterscheidung der Konzentrationen möglich ist, der Pfropfen muss somit mindestens eine Länge gleich der Gesamtsensorenlänge aufweisen. Für hohe Konzentrationen ist allerdings keine Unterscheidung der Konzentrationen mehr möglich. Beide Effekte können anhand des Ersatzschaltbildes erklärt werden: Hohe Konzentrationen führen zu einem Absinken von R_M , sodass dieser im komplexen Gesamtwiderstand vernachlässigbar wird und keine Unterscheidung über den maximalen Stromfluss mehr möglich ist. Kurze Pfropfen bedeuten, dass Teile des Sensors mit nicht leitender Phase gefüllt sind, der Widerstand R_M welcher sich aus der Addition des nichtleitenden Organikanteils $R_{M,O}$ und dem viel kleineren, leitenden Natronlauge- oder Wasseranteil $R_{M,W}$ zusammensetzt, ist in diesem Fall nahezu unabhängig vom leitenden Anteil $R_M \sim R_{M,O}$. Das gemessene Stromsignal ist dadurch unabhängig von der Natronlaugekonzentration. Zur Messung einer Pfropfenströmung muss der Sensor somit eine Gesamtlänge $< L_{Pf}$ aufweisen und ein Frequenzbereich gewählt werden, bei dem im zu messenden Konzentrationsbereich gilt: $R_M \sim C_W$. Der Einfluss der Sensorenlänge auf das

Peakmaximum wurde durch eine nachträgliche Änderung des Elektrodenabstands noch einmal nachgewiesen (Abbildung K-6).

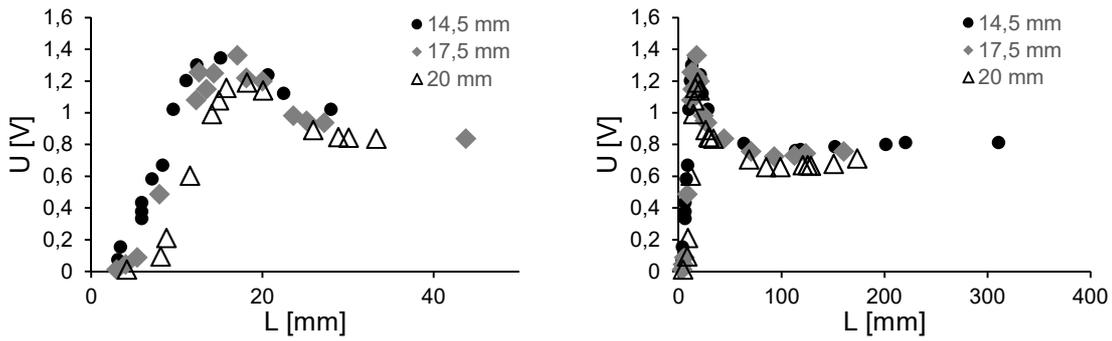


Abbildung K-6: Variation des Elektrodenabstands und daraus resultierende Verschiebung der maximalen Peakhöhe.

Zu klären bleibt, warum es zu einer Änderung der Signalform bei großen Pfropfenlängen kommt, dazu wurde die Position eines Pfropfens mit ca. 50 mm Länge im Sensor genauer ermittelt und mit dem Signalverlauf verglichen (Abbildung K-7). Die Signalfanken lassen sich über die sich ändernde Kondensatorfläche an einer Elektrode gut nachvollziehen und es konnte gezeigt werden, dass die Maxima exakt mit dem Moment übereinstimmen, an dem der Pfropfen den Sensor vollständig ausfüllt und nur an einer Seite aus dem Sensor herausragt. Es ist ebenfalls ein Unterschied der beiden Peakhöhen erkennbar. Dies kann durch eine unterschiedliche Pfropfenkappenform an beiden Enden erklärt werden oder über einen Unterschied zwischen Anregungs- und Empfängerelektrode. Um dies zu überprüfen wurde eine Pfropfengruppe erzeugt und nacheinander in beiden Fließrichtungen durch den Sensor gefördert (Abbildung K-8).

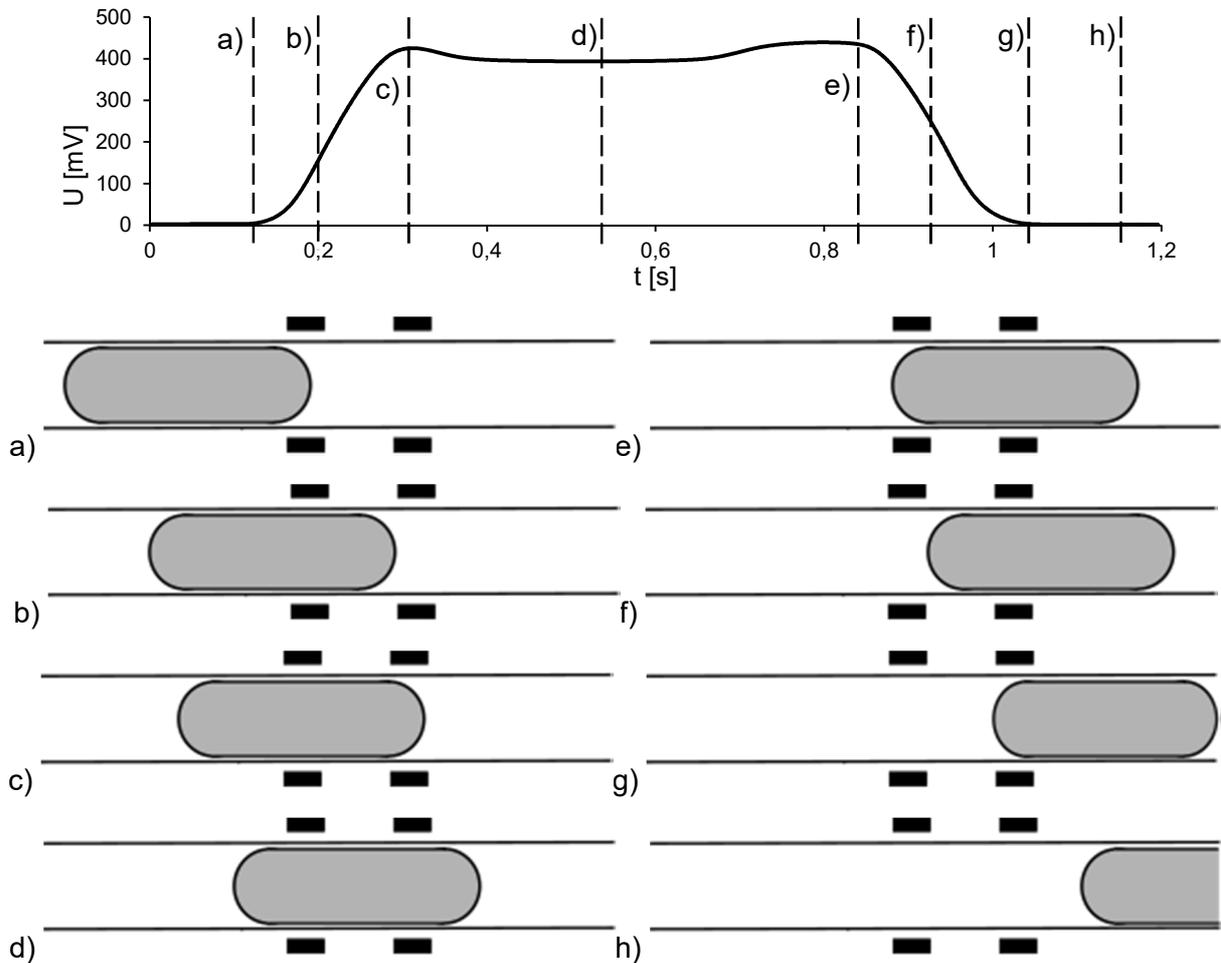


Abbildung K-7: Sensorsignal und Pfropfenposition, in den Zeichnungen a) bis h) ist die Anregungselektrode links und die Empfängerelektrode rechts.

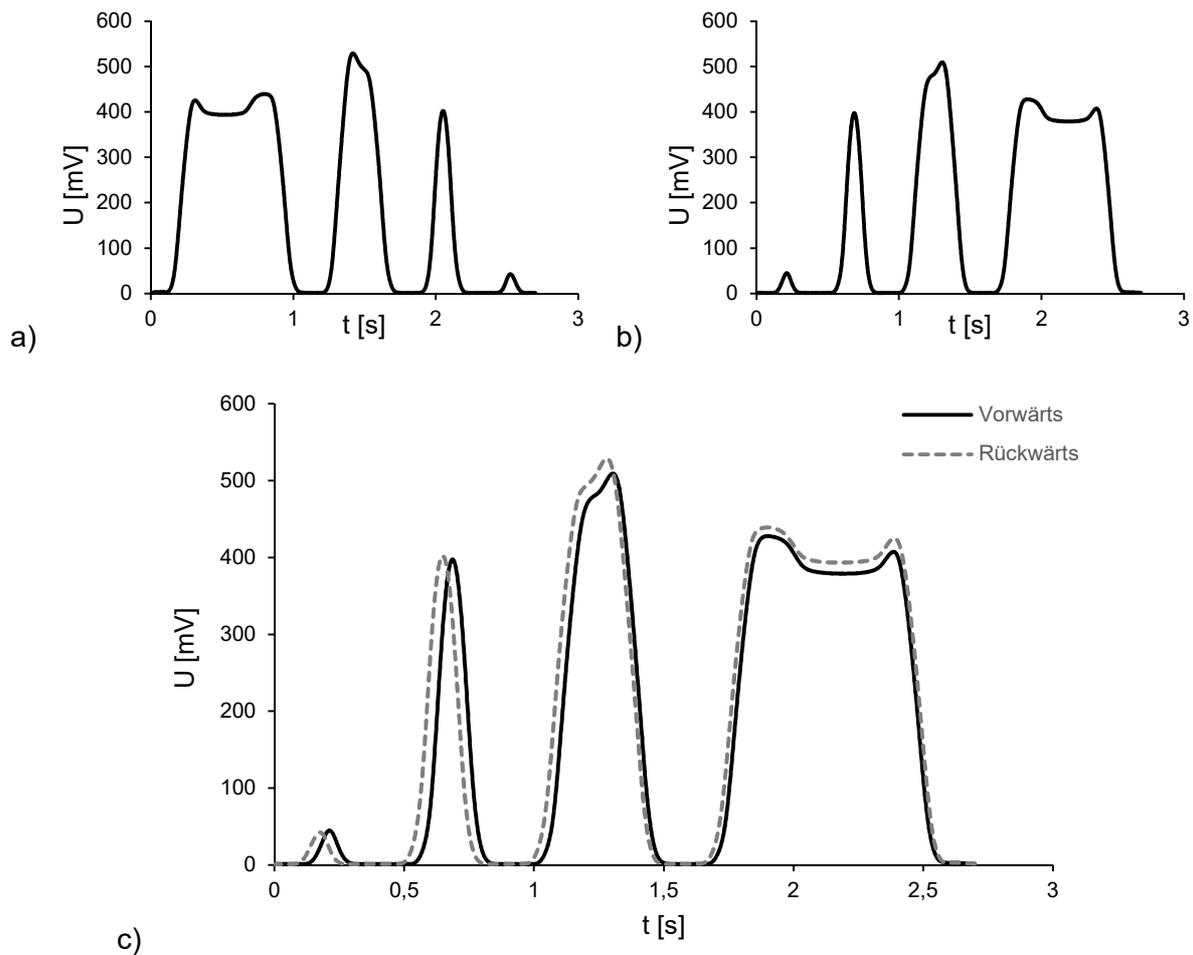


Abbildung K-8: Sensorsignal für eine Pfropfengruppe für a) normale und b) entgegengesetzte Strömungsrichtung, sowie c) übereinandergelegte Signale (entgegengesetztes Signal invertiert).

Klar erkennbar ist, dass eine Umkehrung der Strömungsrichtung auch zu einer Umkehrung des Signals führt. Dies kann nur durch einen Unterschiedlichen der Elektroden auf das Signal erklärt werden. Ein Einfluss der Kappenform hätte für beide Strömungsrichtungen das gleiche Signal liefern müssen, da immer zuerst die Frontkappe in den Sensor eintritt. Das höhere Maximum tritt auf, wenn der Pfropfen aus der Empfängerelektrode herausragt, das niedrigere beim Herausragen aus der Anregungselektrode.

Eine Betrachtung des längenabhängigen Signals lässt zudem erkennen, dass sich das Plateau bei beiden Sensoren, also unabhängig von der Sensorlänge, ab einer Pfropfenlänge welche ungefähr den äußeren Abmessungen (20 mm) entspricht ausbildet. Dies lässt einen Einfluss der äußeren Abschirmung vermuten. Um dies zu überprüfen, wurde die Abschirmung des Sensors ganz und auf einer Seite entfernt (Abbildung K-9).

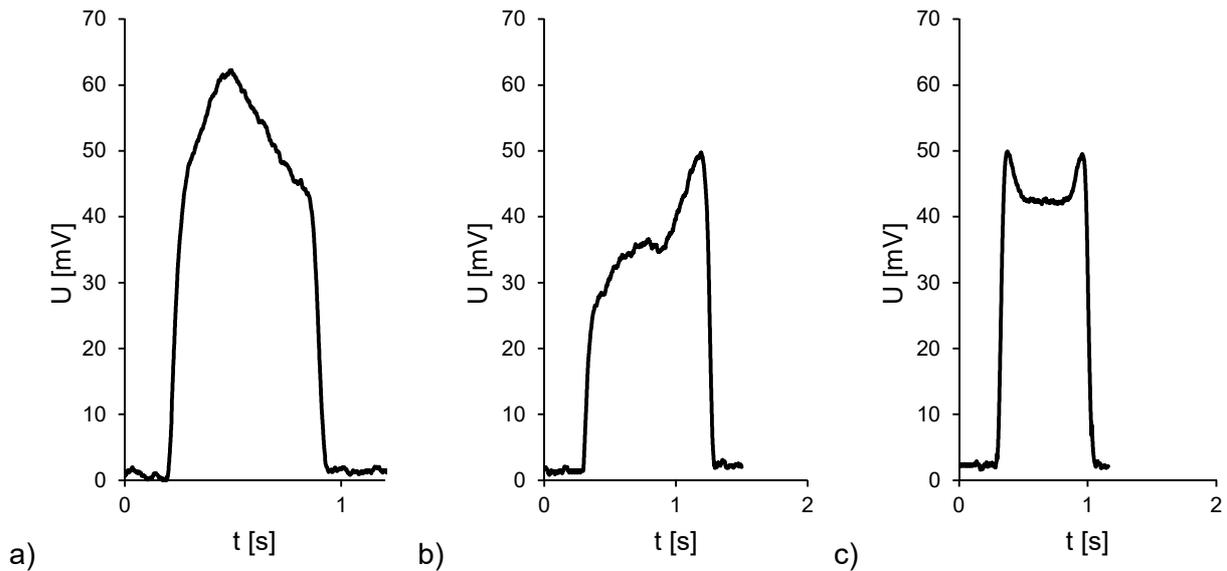


Abbildung K-9: Signale von 20 - 25 mm Pfropfen bei vollständiger a) Abschirmung des Sensors, b) einseitiger Abschirmung und c) ohne Abschirmung .

Das Ergebnis weist klar auf einen Einfluss der Abschirmung hin, ohne Abschirmung entsteht das zu erwartende Signal mit nur einem Maximum. Das Maximum entsteht, wenn sich der Pfropfen mittig im Sensor befindet. Anscheinend kommt es zu einem Stromfluss durch den Pfropfen in die Abschirmung. Aus dieser Erkenntnis ergibt sich das in Abbildung K-10 gezeigte neue Ersatzschaltbild und Gleichung K-6 für den komplexen Gesamtwiderstand. Es wird dabei angenommen, dass die Kapazitäten C_M und C_P vernachlässigbar klein sind.

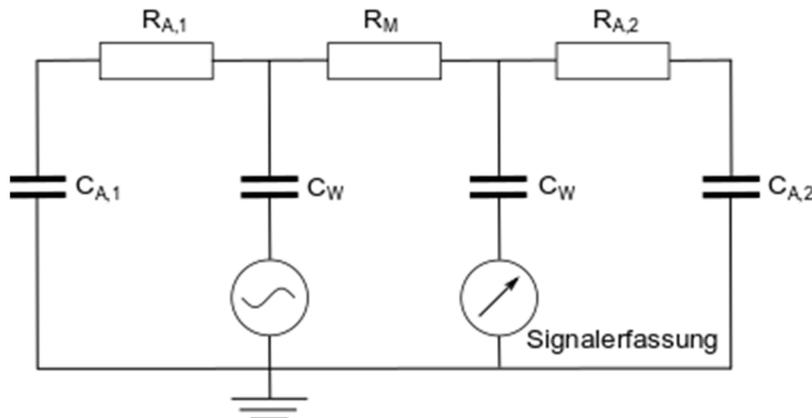


Abbildung K-10: Erweitertes Ersatzschaltbild.

$$\bar{Z} = \frac{1}{i\omega C_W} + \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{i\omega C_{A,1}} + R_{A,1}} + R_M + \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{i\omega C_W} + \bar{Z}_{Mess}} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega C_{A,2}} + R_{A,2}}}} \tag{K-6}$$

Die Kapazitäten $C_{A,i}$ und ohmschen Widerstände $R_{A,i}$ stellen dabei den Bereich zwischen Elektroden und Abschirmung, sowie den Abstand von Kapillarmedium und Abschirmung durch das Kapillarmaterial dar. Dieses Schaltbild erklärt auch die unterschiedlichen Peakhöhen (Abbildung K-7 und K-8), der ohmsche Widerstand von der Anregungselektrode zur Abschirmung ist geringer, wenn der Pfropfen aus der Seite der Anregungselektrode herausragt, es fließt also ein größerer Anteil des Strom über die Abschirmung ab und das Signal wird geringer. Das Plateau bei langen Pfropfen, welches dem einphasigen Signal entspricht, entsteht danach durch einen gleichzeitigen Stromabfluss über beide Seiten der Abschirmung. Auch die längenabhängige maximale Peakhöhe kann so erklärt werden: Das Verhalten bei Pfropfen, welche kleiner als die gesamte Sensorlänge sind, kann über den absinkenden Gesamtwiderstand im Sensor erklärt werden. Bei einer Pfropfenlänge gleich der gesamten Sensorlänge ist der Widerstand im Sensor minimal und das Signal erreicht ein Maximum, ein längerer Pfropfen führt zu einem steigenden

Stromfluss über die Abschirmung und damit einem Absinken des gemessenen Signals. Die Peakform lässt sich also, im Gegensatz zu Vermutungen in der Literatur, in diesem Fall durch die Abschirmung und nicht durch elektrische Effekte an den Phasengrenzflächen erklären [212].

Aus diesen Erkenntnissen kann eine Bewertung und mögliche Verbesserung des C₄D-Sensors für die Messung in Pfropfenströmungen erfolgen: Zur Vermeidung von Stromflüssen über die Abschirmung muss diese weit genug vom Sensor entfernt sein. Ein Abstand von einer Wiederholungseinheit sollte dabei ausreichend sein, da so mindestens ein Segment aus nicht leitender Phase zwischen Abschirmung und Elektroden den Stromfluss unterbindet. Die Länge des gesamten Sensors sollte dabei kleiner als die Pfropfenlänge sein, um eine längenunabhängige Messung zu erreichen. Bei Pfropfenlängen < 3 mm erfordert dies eine starke Miniaturisierung, welche durch eine selbst gefertigten Sensor mit einem Sensorabstand von 0,4 mm und 0,5 mm Elektrodenlänge, erreicht wurde. Allerdings steigt der Widerstand durch die Miniaturisierung, insbesondere der Kondensatorflächen, sodass mit dem vorhandenen Signalkonverter kein Signal mehr gemessen werden konnte. Die Anpassung des Signalkonverters ist mit erheblichen Kosten verbunden und wurde deswegen nicht vorgenommen. Die Verwendung einer längeren Elektrode führt zu einer Längenabhängigkeit des Sensorsignals, da neben der Leitfähigkeit auch die Pfropfenlänge, über die Kondensatorfläche C_W , den Gesamtwiderstand beeinflusst. Durch eine gleichzeitige Längenbestimmung aus den Peakzeitspannen kann dieser Effekt berücksichtigt werden. Erforderlich wäre dazu eine komplexe Sensorkalibrierung, welche den Längeneffekt für unterschiedliche Konzentrationen bestimmt. Eine Messung kurzer Pfropfen ist dabei ebenfalls nur mit einer Anpassung des Signalverstärkers möglich, da das Problem der geringen Signalstärke bestehen bleibt. Eine Nutzung des C₄D-Sensors in der Pfropfenströmung war, trotz einer Identifizierung und Behebung der technischen Probleme, aufgrund der erforderlichen Umrüstung der Signalverstärkung nicht ohne erheblichen finanziellen Aufwand möglich. Eine Pfropfenstreckung wie sie von Scheiff [8] verwendet wurde, war bei der Verwendung von 1mm ID Kapillaren nicht möglich, da der Widerstand R_M und C_W bei ausreichender Streckung der Pfropfen zu groß für eine erfolgreiche Messung ist.

L) Ionentauscherpräparation

Der DOWEX 50W X8 Ionentauscher muss vor dem Einsatz in den Stofftransportmessungen in die H⁺-Form überführt werden. Dazu werden gemäß DIN 54403 10 g Ionentauscher mit 80 ml 2 mol l⁻¹ HCl-Lösung und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Ein Abfall der Leitfähigkeit des Spülwassers auf < 10 μS cm⁻¹ zeigt eine ausreichende Reinigung an. Anschließend werden die Partikel bei 70 °C getrocknet und die Vollständigkeit der Trocknung durch Wägen in regelmäßigen Zeitabständen überprüft.