

Diss ETH Nr. 7678

**Mikrovermischung
und
schnelle Reaktionen
in einer Kreiselpumpe**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
OLIVER VALENTIN BOLZERN
dipl. Chem. Ing. ETH
geboren am 14. Dezember 1956
von Zollikon ZH und Luzern

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J.R. Bourne, Referent
Prof. Dr. P. Rys, Korreferent

1984

14. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich eine Zentrifugalpumpe (Chemienormpumpe nach ISO 2858) als Reaktor bei schnellen Reaktionen eignet. Die Makrovermischung als zeitlich erster Prozess der Vermischung wurde durch Messung des Verweilzeitspektrums der Pumpe erfasst. Es zeigte sich, dass das Verweilzeitspektrum einen hohen Anteil an Rückmischung aufweist. Als Testreaktion wurde die Azokupplungsreaktion zwischen diazotierter Sulfanilsäure und 1-Naphthol eingesetzt, die unter chemisch kontrollierten Bedingungen in etwa 15 ms abläuft. Die Selektivität dieser Parallel-Folge-Reaktion bezüglich dem Sekundärprodukt (ausgedrückt durch X_2) kann mit einem Mikrovermischungsmodell [5,6] berechnet werden. Die Allgemeingültigkeit des Modells konnte bestätigt werden, indem verschiedene Parameter variiert wurden:

- das Anfangsvolumenverhältnis α
- die Anfangskonzentrationen
- die Temperatur
- die Viskosität
- die Betriebsart (Pfropfströmung, Semibatch, kontinuierlich)

Eine weitere Grösse, die die Selektivität beeinflusst, stellt die Energiedissipation ϵ in der Reaktionszone dar. Die hydrodynamischen Verhältnisse in der Pumpe bestimmen, welcher Teil der Energie, die durch die Antriebswelle in die Pumpe gebracht wird, nicht in Form von potentieller und kinetischer Energie zur Verfügung steht, sondern in der Pumpe in Wärme umgewandelt wird. Anhand der Verlustanalysen aus der Literatur konnte derjenige Teil dieser Verluste berechnet werden, der für die Vermischung wirksam sein könnte, nämlich die hydraulischen Verluste. Neben den geometrischen Verhältnissen bestimmen die Fördermenge Q und die Drehzahl N diese Verluste, weshalb Q und N in einem grossen Bereich variiert wurden. Dabei konnte mittels der experimentellen Resultate einerseits und entsprechenden Versuchen in einem Rohrreaktor andererseits gezeigt werden, dass nur wenige Prozent der gesamten hydraulischen Verlustleistung wirksam für die Vermischung werden.

Die Messung der Reaktandenkonzentrationen in der Spirale ergab, dass deren Verteilung asymmetrisch ist und ebenfalls

abhängig von N und Q . Indem das Diazoniumsalz an verschiedenen Orten direkt in die Spirale eingeleitet wurde, konnten die lokalen Energiedissipationen bestimmt werden. Sie erreicht am Ende der Spirale den höchsten Wert und im Laufrad den niedrigsten Wert in der Pumpe. Die kurze Aufenthaltszeit im Laufrad (30–100 ms) und die niedrige Energiedissipation bewirken, dass der Hauptteil der Reaktion in der Spirale abläuft. Hier bestimmt jedoch auch der Ort, wo der grössere Teil des Diazoniumsalzes in die Spirale gelangt, welche Energiedissipation für die Vermischung wirksam wird.

Wegen der komplexen Strömungsverhältnisse und der Wechselwirkungen von verschiedenen Phänomenen ist es nicht möglich, in nur einer Grösse, der mittleren Energiedissipation $\bar{\epsilon}$, alle Effekte der Fördermenge Q und der Drehzahl N quantitativ exakt zu erfassen. Hingegen zeigten sowohl die Abschätzung der Energiedissipation als auch die experimentellen Befunde, dass eine Zentrifugalpumpe einen geeigneter Reaktor darstellt, wenn grosse Mengen Edukt mit raschen Reaktionen umgesetzt werden sollen.

15. Summary

The scope of this work was to answer the question whether a typical centrifugal pump can be used as a reactor when dealing with fast chemical reactions. Macromixing as the first step in mixing was described by measuring the residence time distribution of the pump which showed a high degree of backmixing. The fast azo coupling reaction between 1-naphthol and diazotised sulphanilic acid was used as a tool for describing micromixing, the second step in mixing. The selectivity of this competitive, consecutive reaction, expressed in X_s (eq. (7)), can be calculated with a micromixing model [5,6]. It showed a good agreement with the experimental values when the following parameters were varied (throughput and impeller speed being unchanged):

- the initial volume ratio α
- the initial concentrations
- the temperature
- the viscosity
- the operating mode (plug flow, semibatch, continuous)

Since also the energy dissipation in the reaction zone influences the selectivity, it had to be determined which part of the total energy input to the pump is not transformed into kinetic and potential energy, but is dissipated in the reaction zone. Measurement and calculation of the individual losses in a pump brought out that only a small percentage of the hydraulic losses is important for micromixing. Because of the prerotation of the fluid entering the pump, the diazonium salt was distributed asymmetrically in the impeller and therefore also in the spiral. This could be confirmed when taking samples directly from the spiral.

Diazonium salt was also added directly to the spiral so that the local energy dissipation rate could be determined. The highest value is reached at the end of the spiral and the lowest value could be measured in the impeller channels. The short residence time and the low energy dissipation in the impeller cause the reaction to take place mainly in the spiral. But here the final selectivity depends also on where the main stream of the diazonium salt enters the spiral and hence which local energy dissipation becomes effective. The hydrodynamical situation in a centrifugal pump is too com-

plex to be summarized in one single parameter such as the mean energy dissipation $\bar{\epsilon}$. Therefore only a rough estimate of the influence of throughput and impeller speed could be made. But the experimental results revealed the centrifugal pump to be an effective and cheap mixer when dealing with large amounts of reactants which should be processed with fast reactions.