



Doctoral Thesis

Einfluss der Temperatur-Segregation auf die Selektivität rasch ablaufender Reaktionen

Author(s):

Walker, Benedikt Matthias

Publication Date:

1996

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001591432> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Einfluss der Temperatur- Segregation auf die Selektivität rasch ablaufender Reaktionen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von

Benedikt Matthias Walker

Dipl. Chem. Ing. ETH
geboren am 18. März 1968
von Basel

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J.R. Bourne, Referent
Prof. Dr. K. Hungerbühler, Korreferent
Dr. G. Giger, Korreferent

Zusammenfassung

In den vergangenen Jahren wurden viele Untersuchungen von Mikrovermischungseinflüssen auf die Selektivität bei zusammengesetzten Reaktionen anhand konkurrierenden Reaktionen durchgeführt. Die eingesetzten Testreaktionen waren die Parallel-Folgereaktion von 1-Naphthol mit diazotierter Sulfanilsäure von Moergeli (1976), die Parallel-Folgereaktion von 1- und 2-Naphthol mit diazotierter Sulfanilsäure von Lenzer (1991) und die Parallelreaktion der Neutralisationsreaktion gekoppelt mit der Esterhydrolyse von Yu (1993) und De Boni (1993). In diesen Arbeiten tauchte immer wieder die Frage auf, ob die Temperatur-Segregation auf die Mikrovermischung einen Einfluss ausübt und ob die Temperatur als zusätzlicher Parameter eingeführt werden muss.

Die nähere Betrachtung der Problematik zeigte, dass für die experimentelle Untersuchung der Temperatur als Parameter ein neues chemisches Reaktionssystem benötigt wird. Für diesen Zweck wurde ein neues Parallelreaktionssystem mit der Neutralisationsreaktion und der sauren Acetalhydrolyse entwickelt. Als Substrat für die saure Acetalhydrolyse wurde Acetondimethylacetal (2,2-Dimethoxypropan) eingesetzt.

Das E-Modell von Bourne und Baldyga (1989) wurde durch eine Wärmebilanz erweitert. Anhand dieser Erweiterung entstand neben der Grundgleichung des E-Modells eine Grundgleichung der Wärmebilanz. Diese Grundgleichung der Wärmebilanz hat die gleiche Form wie die Materialbilanz des E-Modells. Wird die Wärmebilanz neben der Materialbilanz des E-Modells eingesetzt, so kann die Temperatur als Parameter verwendet werden und Einflüsse der Temperatur-Segregation modelliert werden.

Die Experimente wurden in einem Rührkessel und einem Wärmeflusskalorimeter durchgeführt. Variationen der Feedkonzentration und der Rührgeschwindigkeit zeigten, dass mit dem neu entwickelten chemischen Reaktionssystem Einflüsse der Mikrovermischung studiert werden können. Durch Veränderung der Feed- und Reaktortemperatur sowie bei isothermer resp. adiabatischer Reaktionsführung wurde der Einfluss der Temperatur-Segregation experimentell untersucht. Die Versuche haben gezeigt, dass unter bestimmten Bedingungen ein Einfluss der Temperatur bzw. der Reaktionsführung auf die Produktverteilung bei Mikrovermischungsuntersuchungen erkennbar ist. Mit dem durch eine Wärmebilanz erweiterten E-Modell konnten die Versuche auch simuliert werden. Durch die Einführung einer neuen dimensionslosen Kennzahl (μ_1) kann der Einfluss der Temperatur auf die Mikrovermischung vorausgesagt werden.

Für die Beschreibung der Temperatur-Segregation wurden vier Modelle entwickelt. Diese Modelle unterscheiden sich auf der makroskopischen Ebene zwischen isotherm und adiabatisch und auf der mikroskopischen Ebene zwischen mit und ohne Temperatur-Segregation (iso.o.TSeg, iso.m.TSeg, ad.o.TSeg, ad.m.TSeg). In den früheren Arbeiten wurde immer mit dem Modell iso.o.TSeg simuliert. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Modell bei isothermer Reaktionsführung und kleinen lokalen Temperaturgradienten Gültigkeit hat.

Abstract

In the past years many investigations were carried out on the selectivity of composite reactions which were influenced by micromixing. The applied test reactions were the competitive-consecutive reactions between 1-naphthol and diazotized sulfanilic acid (Moergeli, 1976), the competitive-consecutive reactions between 1- and 2-naphthols and diazotized sulfanilic acid (Lenzner, 1991) and the parallel reactions of neutralization coupled with the hydrolysis of an ester (Yu, 1991; De Boni, 1993). There arose the questions whether temperature segregation also influences selectivity and whether it is necessary to use temperature as an additional parameter.

Closer inspection showed that it is necessary to have a new reaction system including temperature as a parameter. This was shown with a new parallel reaction system consisting of neutralization and acid catalyzed hydrolysis of an acetal (2,2-dimethoxypropane), which could be run in more concentrated solutions.

The basic E-model of Bourne and Baldyga (1989) has been extended with a heat balance, which has the same form as the mass balances. When the temperature is introduced into this extended model as a further parameter, temperature segregation can be simulated.

Experiments were carried out using both a stirred tank reactor and, for control of the heat transfer, a heat flow calorimeter. By varying the feed concentration and the stirrer speed, it was shown that micromixing influences the new reaction system. To study temperature segregation, the feed temperature and the operation of the reactor (either isothermal or adiabatic) were varied and the changes in product distribution were measured. The extended E-model simulated these experiments well and the influence of temperature segregation can be predicted with a new dimensionless number (μ_1).

Four model variants have been formulated in order to account for either isothermal or adiabatic operating conditions as well as for the presence or absence of temperature segregation. Previous experiments were modelled as isothermal with no temperature segregation. It was possible to show that these conditions were usually fulfilled.