

Diss. ETH Nr. 8575

**SIMULATION SCHNELLER REAKTIONEN  
UNTER BERÜCKSICHTIGUNG VON MIKROVERMISCHUNG  
UND LOKALEN PH-GRADIENTEN**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels einer  
Doktorin der Technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
HELEN GABLINGER-SALZMANN  
dipl. Chem. Ing. ETH  
geboren am 17. Februar 1960  
von Zürich

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

Zürich 1988

## 12. ZUSAMMENFASSUNG

Für ein System von Parallel-Folge-Reaktionen wurde ein Modell entwickelt, das sowohl die auftretenden Einflüsse der Vermischung in turbulenter Strömung wie auch die Änderung der Konzentrationen der Reaktanden durch lokale pH-Gradienten miteinbezieht. Die benötigten Beziehungen, die Konvektion-Diffusion-Reaktion beschreiben, bestehen aus einem System gekoppelter, nichtlinearer, partieller, parabolischer Differentialgleichungen. Die dabei auftretenden numerischen Probleme wurden mit Hilfe der orthogonalen Kollokation gelöst.

Dieses Modell wurde für eine Azokupplung zunächst in einem Rührkessel überprüft. Es handelte sich um die Kupplung von 1-Naphthol mit diazotierter Sulfanilsäure zu Monoazofarbstoff und die Kupplung von Monoazofarbstoff mit diazotierter Sulfanilsäure weiter zu Bisazofarbstoff. Die Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten war bezüglich Beeinflussung der Produkteverteilung und pH-Endwerte durch die Pufferkapazität gut. Allerdings zeigte sich, dass für die Bestimmung der Energiedissipation die Ausbreitung der Reaktionszone berücksichtigt werden muss. Für die eingesetzten Feedorte konnte also nur eine mittlere, nicht aber wie erwünscht eine lokale Energiedissipationsrate bestimmt werden.

Eine weitere Überprüfung des Modells wurde an einem Rohrreaktor durchgeführt, in der Absicht, die dort an sich besser bekannten hydrodynamischen Verhältnisse zur Bestimmung einer theoretischen Energiedissipation zu nutzen. Um das Modell mit den Experimenten vergleichen zu können, musste dieser Reaktor im Semibatch-Modus betrieben werden. Dies setzt voraus, dass idealerweise sehr lange Zugabezeiten eingesetzt werden. Dadurch und durch die Forderung isokinetischer Zugabe wurde der experimentelle Rahmen sehr stark eingeschränkt. Zudem ist eine lange Versuchsdauer unerwünscht, da die Stabilität der Lösungen begrenzt ist.

Es zeigte sich wiederum bezüglich Einfluss der Pufferkapazität auf die Produkteverteilung und pH-Werte am Ende der Reaktion eine gute Übereinstimmung, dagegen wies die Energiedissipation Abweichungen auf gegenüber den in leeren

Rohren gemessenen Werten. Es ist anzunehmen, dass die hydrodynamischen Verhältnisse durch das Feedrohr wesentlich verändert werden.

Zudem wurden auch ziemlich starke Abweichungen der Produktverteilung am Anfang der Reaktionen gefunden, die bisher nicht befriedigend erklärt werden konnten. Es ist denkbar, dass die Analytik für die anfänglich sehr kleinen Konzentrationen nicht zuverlässig ist, oder dass in relativ grösserem Ausmass Nebenreaktionen auftreten, die aber bei weiterer Zugabe von Diazoniumsalzlösung an Bedeutung verlieren.

### 13. ABSTRACT

For a system of parallel-consecutive reactions a model has been developed, that considers influences of mixing in turbulent flow as well as changing of the reactant concentrations by pH-gradients. The equations necessary for the description of convection, diffusion and reaction give a system of coupled, nonlinear, partial, parabolic differential equations. The resulting numerical problems have been solved by orthogonal collocation.

The model has been checked first for an azocoupling in a stirred vessel. The reactions used have been the coupling of 1-naphthol with diazotised sulphanilic acid giving monoazodyestuff and the coupling of monoazodyestuff with diazotised sulphanilic acid giving bisazodyestuff. The agreement of model calculation with experimental data was good concerning the influence of buffer capacity on final pH-values and product distribution. The spreading of the reaction zone has to be considered for determination of the energy dissipation. Only a mean energy dissipation rate, not a local one, could be determined for the investigated feedpoints.

A further check of the model was made in a turbulent tubular reactor with the intention to use the better known hydrodynamical situation. For this purpose the reactor had to be operated in semibatch mode. Yet the comparison between experiments and model would only hold if long addition times could be used. The experimental space was quite limited by this restriction and the also required isokinetic feeding.

Again the model-experiment comparison concerning the influence of buffer capacity on product distribution and pH-values at the end of the reaction (i.e. all diazotised sulphanilic acid added) showed good agreement. But the energy dissipation rate was different from the value in an empty tube. This is very probably due to the change in the hydrodynamical situation caused by the feedpipe itself.

Also quite big differences were found in the beginning of the addition, which so far could not be explained satisfactorily. It is possible that one can not rely on the photometric analysis for the initially very small concentrations or that

side reactions occur in the beginning which are not important with further addition of sulphanic acid.