

# **Charakterisierung der Mischgüte zur Prozessintensivierung**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

Durchgeführt im Fachbereich Chemie  
der Universität Hamburg  
vorgelegt von

Sebastian Schmidt-Lehr

Hamburg 2019

Die vorliegende Doktorarbeit entstand im Zeitraum von April 2006 bis Februar 2009 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg.

Datum der Disputation (mündliche Prüfung): 15.02.2019

Prüfer: Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz, Prof. Dr. Claudia S. Leopold, Priv. Doz. Dr. C. Wutz

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz

2. Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra

Ich danke Herrn Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz für das interessante Thema, die ständige Diskussionsbereitschaft und die zahlreichen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Dr. W. Pauer möchte ich mich für die anregenden Gespräche und die vielen Ratschläge bedanken.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Moritz für die positive Arbeitsatmosphäre. S. Behrens, K. Walag, C. Blaszk, O. Bleifuß und insbesondere L. Cepelyte möchte ich für die vielen interessanten Unterhaltungen und Unternehmungen und meinen Bürokollegen I. Negoita, S. Erfani und O. Hoffmann für das konzentrierte Arbeitsklima danken.

Des Weiteren möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dr. Schwede von der BASF für die angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Außerdem gilt mein Dank meiner Familie, die mir stets meine Freiheiten ließ.

Ein besonderer Dank geht an die Frau an meiner Seite, die diese Arbeit zur Resurrektion gebracht hat.

Für die Welt, möge sie ein Stück interessanter werden.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Summary .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Theoretischer Hintergrund .....</b>	<b>10</b>
4.1	Mischen und Rühren .....	10
4.1.1	Definition verschiedener Rühraufgaben.....	10
4.1.2	Der Rührkessel als Mischapparatur für flüssige Medien .....	11
4.1.3	Rührertypen .....	12
4.1.4	Zusätzliche Einbauten .....	15
4.2	Mischgüte .....	16
4.2.1	Makromischung.....	17
4.2.2	Mikromischung .....	18
4.2.3	Mischzeitcharakteristik .....	18
4.2.4	Segregationsindex .....	20
4.2.5	Trajectory Length Distribution.....	21
4.2.6	Mischmodelle .....	22
4.3	Messmethoden für Mischprozesse .....	22
4.3.1	Verweilzeitverteilung .....	23
4.3.2	Leistungscharakteristik.....	24
4.3.3	Mischzeitbestimmung .....	26
4.4	Chemische Reaktionen zur Mischgütebestimmung .....	28
4.4.1	Einzelreaktionen.....	29
4.4.2	Konsekutivreaktionen.....	29
4.4.3	Parallelreaktionen.....	29
4.4.4	Villermoux-Dushman-Reaktion .....	30
4.5	Spektroskopie .....	34
4.5.1	Elektromagnetische Strahlung.....	35
4.5.2	Spektrophotometer .....	37
4.6	Viskose Medien.....	38
4.6.1	Viskositätsmessung .....	39
4.6.2	Newtonsche Medien.....	41
4.6.3	Nicht-Newtonsche Medien.....	41
4.6.4	Metzner-Otto-Konstanten.....	42
4.6.5	Verdicker .....	42

---

4.7	Maßstabsvergrößerung .....	46
<b>5</b>	<b>Problemstellung .....</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>52</b>
6.1	Versuchsdurchführung .....	52
6.1.1	Chemikalien .....	55
6.1.2	Spektrophotometer .....	56
6.1.3	Datenauswertung .....	59
6.2	Kalibrierungen .....	63
6.2.1	Kalibrierung der Pumpen .....	63
6.2.2	Kalibrierung des Spektrophotometers .....	64
6.2.3	Kalibrierung der Rührmotoren .....	67
6.3	Vorversuche zur Villermaux-Dushman-Reaktion .....	68
6.3.1	Alterung der Reaktionslösungen .....	68
6.3.2	pH-Abhängigkeit der Triiodidkonzentration .....	69
6.3.3	Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Reaktion .....	70
6.3.4	Triiodidkonzentration in Abhängigkeit vom Iodid-Iodat-Verhältnis ...	72
6.3.5	Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ .....	74
6.3.6	Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von $I_3^-$ .....	75
6.3.7	Vergleich von Salzsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure .....	76
6.3.8	Einfluss der Säurekonzentration .....	78
6.3.9	Reproduzierbarkeit .....	80
6.4	Becherglas als Reaktor, halbkontinuierlich .....	81
6.5	Standard Glas-Reaktor (1 L), halbkontinuierlich .....	82
6.5.1	Rührerdrehzahl .....	84
6.5.2	Dosierposition .....	84
6.5.3	Dosierdauer .....	85
6.5.4	Rührertyp – ein Vergleich .....	86
6.6	Standard Edelstahl-Reaktor (0,5 L), kontinuierlich .....	87
6.6.1	Rührerdrehzahl .....	89
6.6.2	Stromstörerposition .....	90
6.6.3	Erhöhte Viskosität .....	90
6.7	Maßstabsvergrößerung .....	94
6.8	Standard Glas-Reaktor (5 L), kontinuierlich .....	96
6.8.1	Verweilzeitverteilung .....	98
6.8.2	Leistungscharakteristik .....	98
6.8.3	Rührerdrehzahl .....	100

---

6.8.4	Verweilzeit und Rührerdrehzahl .....	101
6.8.5	Stromstörerposition .....	103
6.8.6	Dosierposition .....	103
6.8.7	Erhöhte Viskosität .....	104
6.9	Viskose Medien und deren Einfluss auf die Villermaux-Dushman-Reaktion	105
6.9.1	Viskositätsmessung .....	105
6.9.2	Glycerin als Verdicker .....	106
6.9.3	PEG als Verdicker .....	107
6.9.4	HEC als Verdicker .....	109
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>112</b>
7.1	Kalibrierungen.....	112
7.1.1	Kalibrierung der Pumpen .....	112
7.1.2	Kalibrierung des Spektrophotometers .....	116
7.1.3	Kalibrierung der Rührmotoren .....	124
7.2	Vorversuche zur Villermaux-Dushman-Reaktion.....	125
7.2.1	Alterung der Reaktionslösungen .....	125
7.2.2	pH-Abhängigkeit der Triiodidkonzentration.....	127
7.2.3	Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Reaktion .....	129
7.2.4	Triiodidkonzentration in Abhängigkeit vom Iodid-Iodat-Verhältnis.	134
7.2.5	Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ .....	138
7.2.6	Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von $I_3^-$ .....	140
7.2.7	Vergleich von Salzsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure .....	142
7.2.8	Einfluss der Säurekonzentration.....	144
7.2.9	Reproduzierbarkeit .....	145
7.3	Becherglas als Reaktor, halbkontinuierlich.....	150
7.4	Standard Glas-Reaktor (1 L), halbkontinuierlich.....	151
7.4.1	Rührerdrehzahl .....	151
7.4.2	Dosierposition .....	152
7.4.3	Dosierdauer .....	153
7.4.4	Rührertyp – ein Vergleich .....	155
7.5	Standard Edelstahl-Reaktor (0,5 L), kontinuierlich .....	157
7.5.1	Rührerdrehzahl .....	158
7.5.2	Stromstörerposition .....	159
7.5.3	Erhöhte Viskosität .....	161
7.6	Standard Glas-Reaktor (5 L), kontinuierlich.....	164
7.6.1	Verweilzeitverteilung .....	164
7.6.2	Leistungscharakteristik.....	166

7.6.3	Rührerdrehzahl .....	170
7.6.4	Verweilzeit und Rührerdrehzahl .....	172
7.6.5	Stromstörerposition .....	174
7.6.6	Dosierposition .....	175
7.6.7	Erhöhte Viskosität .....	177
7.7	Viskose Medien und deren Einfluss auf die Villermaux-Dushman-Reaktion	178
7.7.1	Glycerin als Verdicker .....	178
7.7.2	PEG als Verdicker .....	182
7.7.3	HEC als Verdicker .....	185
<b>8</b>	<b>Fazit .....</b>	<b>191</b>
<b>9</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>196</b>
<b>10</b>	<b>Verzeichnisse.....</b>	<b>198</b>
10.1	Chemikalienverzeichnis .....	198
10.2	Geräteverzeichnis .....	203
10.3	Abkürzungsverzeichnis .....	205
10.4	Symbolverzeichnis .....	206
<b>11</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>207</b>
<b>12</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>218</b>
12.1	Veröffentlichungen.....	218
12.2	Versicherung .....	219

## 1 Zusammenfassung

Das Mischen spielt in der chemischen Reaktionstechnik eine entscheidende Rolle. Nur wenn Komponenten, die miteinander reagieren sollen, innig, das heißt auf molekularer Ebene, miteinander in Kontakt gebracht werden, kann eine zeiteffiziente, kontrollierte Reaktionsführung erfolgen. Kenntnisse über die Durchmischung und der gezielte Einsatz dieses Wissens zur Optimierung von Prozessen, können damit zu Wettbewerbsvorteilen durch qualitativ bessere Produkte oder wirtschaftlichen Vorteil führen. Die Analyse von Durchmischungsvorgängen kann mangelhafte Dosierstrategien sowie ungeeignete Rührwerke identifizieren und anhand von Modelluntersuchungen geeignetere Vorgehensweisen aufzeigen.

Aufgrund der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten, sowohl in großen, als auch kleinen sowie optisch nicht zugänglichen Apparaturen, wurde aus der Vielzahl verfügbarer Methoden die Villermaux-Dushman-Reaktion als Testreaktion für die Bestimmung der Mischgüte gewählt. Die für die Bestimmung der Segregation in Rührkesselreaktoren von der Arbeitsgruppe um Villermaux entwickelte Reaktion koppelt zwei unterschiedlich schnelle Reaktionen zu einem parallel konkurrierenden System, bei welchem die nach dem Versuch erhaltene Produktverteilung Aufschluss über die Effizienz der Einmischung einer kleinvolumigen Komponente in den Reaktorinhalt gibt [027]. Bei den Reaktionen handelt es sich zum einen um eine Säure-Base-Reaktion zwischen dem Borat-Anion und Schwefelsäure und zum anderen um die Dushman-Reaktion, die durch Säure katalysierte Synproportionierung von Iodid und Iodat zu Iod. Die Mechanismen der Villermaux-Dushman-Reaktion sowie die experimentellen Parameter für den Einsatz als Indikator der Mischgüte wurden neu bestimmt. Außerdem wurde die Reaktion vom Einsatz in halbkontinuierlich betriebenen Rührkesseln auf kontinuierlich betriebene Apparate erweitert. Abschließend wurde die Reaktion für die Untersuchung eines konkreten Einmischvorgangs angewendet. Durch Auswertung der Messungen konnten Optimierungsvorschläge zur Veränderung der Dosierposition der einzumischenden Komponente im Reaktor erarbeitet werden.

Im Fokus der Untersuchungen stand das Gleichgewicht zwischen den Reaktanden der Dushman-Reaktion. Bei der Synproportionierung von Iodid und Iodat zu Iod ist zu beachten, dass das entstehende Iod in einer Gleichgewichtsreaktion mit Iodid zu Triiodid weiter reagiert. Da das Triiodid als Analyt dient, ist für eine exakte Bestimmung des entstandenen Iods eine genaue Kenntnis dieser Folgereaktion notwendig. Um die Menge an entstandenem Iod festlegen zu können, welche nicht zum Analyten Triiodid umgesetzt wird, wurde die Gleichgewichtskonstante bestimmt und die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Iodid-Konzentration untersucht.

Des Weiteren ist aufgrund der pH-Abhängigkeit der Synproportionierung für die Reaktionslösungen während der Versuche ein enges pH-Fenster einzuhalten. Dazu wurde untersucht, wie sich der pH-Wert auf die Disproportionierung des entstandenen Iods und damit auf den Abbau des Analyten auswirkt. Da es sich bei der Reaktion außerdem um eine Reduktions-Oxidations-Reaktion handelt, ist sicherzustellen, dass die äußerst geringen Mengen entstehenden Analyten nicht durch in der Lösung vorhandenen Sauerstoff zerstört werden. Dazu wurde zum einen die Lagerstabilität der Reaktionslösungen untersucht und zum anderen mehrere Techniken zur Entfernung des Sauerstoffs auf ihre Eignung überprüft.

Aufgrund der festgelegten Messmethode für den Analyten war als weitere Einschränkung der Reaktionsparameter das Konzentrationsfenster zu ermitteln, welches mit der UV/Vis-Spektrophotometrie bestimmt werden kann. Dabei existieren sowohl eine untere als auch eine obere Grenze für den Analyten und damit auch für die eingesetzten Edukte der Villermaux-Dushman-Reaktion. Zu diesem Zweck wurde der molare Extinktionskoeffizient von Triiodid überprüft.

Als letzter die Reaktion betreffender Parameter wurde die Säureart untersucht. Dazu wurden außer der in der Literatur erwähnten Schwefelsäure [009, 010, 013, 017, 024, 025, 026, 027, 031, 038, 080, 093, 094] Salzsäure als einprotonige Säure sowie Perchlorsäure als sehr starke und damit vollständig dissoziierende einprotonige Säure eingesetzt. Das Schwefelsäuremolekül hat die Eigenschaft seine beiden Protonen stufenweise abzugeben. Das bedeutet, dass die eingesetzte berechnete Anzahl an Protonen nicht vom Beginn der Reaktion an zur Verfügung steht. Im Gegensatz dazu geben sowohl Salzsäure als auch Perchlorsäure die berechnete Anzahl an Protonen in einer Stufe ab. Der Unterschied dieser beiden Säuren besteht darin, dass das Chlorid-Ion der Salzsäure durch Bildung von Interhalogenen mit verschiedenen Iod-Spezies die Reaktion stören kann, was bei der Perchlorsäure nicht möglich ist.

Nach dieser Überarbeitung der theoretischen Grundlagen, sowie der experimentellen Rahmenbedingungen wurde die Reaktion an praktischen Beispielen überprüft. Dazu wurden zunächst einige absehbare Experimente durchgeführt. Im ersten Fall wurden Magnetührstäbchen aufsteigender Größe unter ansonsten gleich bleibenden Bedingungen eingesetzt. Das vorherzusehende Ergebnis sollte sein, dass ein größeres Magnetührstäbchen die Lösung besser durchmischen kann als ein kleineres. Dieses Ergebnis konnte mit der Methode abgebildet werden. Im zweiten Fall wurden Rührerdrehzahl und Dosierposition in einem halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel untersucht. Vorhersage war, dass eine höhere Drehzahl und eine größere Nähe zum Rührorgan eine bessere Einmischung der zudosierten Komponenten bewirken würden. Beides konnte mit der Methode bestätigt werden.

Mit dem Wissen, dass die Methode geeignet ist, Einmischvorgänge vergleichend darzustellen, konnten dann Experimente ohne eindeutige Vorhersagbarkeit durchgeführt werden. Dazu wurden in einem halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 1 L Volumen, einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 0,5 L Volumen und einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 L Volumen Versuche zu Rührerdrehzahl, Rührertyp, Stromstörerposition, Dosierposition, Dosierdauer und Viskosität der Lösung durchgeführt.

Für die Versuche mit erhöhter Viskosität, also in nicht rein wässrigem Medium, musste ein Verdicker für die Reaktionslösung gefunden werden, der den Ablauf der Villermaux-Dushman-Reaktion nicht nachteilig beeinflusst. In die engere Wahl wurden mehrere synthetische Verdicker sowie Glycerin und Hydroxyethylcellulose gezogen. Es zeigte sich, dass viele Verdicker die Reaktion stark beeinflussen. Dafür gibt es zwei Ansatzpunkte. Zum einen kann in der Reihe Iodid, Iodat, Iod, Triiodid eine Reihe an Komplexierungen stattfinden. Zum anderen kann das Borsäure-/Borat-Puffersystem beeinflusst werden.

Um bei den kontinuierlich betriebenen Reaktoren Einflüsse der Verweilzeitverteilung auszuschließen, wurde diese bestimmt. Dabei konnte bestätigt werden, dass die als ideale Rührkessel ausgelegten Reaktoren auch wirklich ideales Verhalten zeigen. Zur Vervollständigung der Daten wurde ebenso die Leistungscharakteristik bestimmt. Auch diese zeigte Übereinstimmung mit Literaturdaten idealer Rührkessel.

Wird die Villermaux-Dushman-Reaktion unter Berücksichtigung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Rahmenbedingungen angewendet, zeigt sie großes Potential und vielfältige Einsatzmöglichkeiten bei der Untersuchung flüssiger Mischvorgänge. Dabei kann sie sowohl in halbkontinuierlichen, als auch kontinuierlichen Systemen, mit oder ohne optischen Zugang und bei verschiedenen Viskositäten eingesetzt werden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse konnte durch konsequente Standardisierung der Versuchsdurchführung von über 10 % auf 2 – 3 % relative Standardabweichung gesteigert werden.

## 2 Summary

Mixing plays an important role in the chemical industry. It is essential to bring the different components for a desired chemical reaction into intensive contact on molecular level if an efficient and controlled reaction is demanded. Advanced knowledge about mixing and the consequent use of this benefit to optimize processes could lead to a competitive edge through qualitatively better products or just increase profit. Analyzing mixing processes could reveal insufficient dosing strategies or inadequate stirring equipment and by the use of models lead to better solutions.

Based on the versatile usability both in big and small reactors and moreover optical not accessible devices the Villiermaux-Dushman reaction was selected out of a variety of suitable methods for determine the mixing efficiency. This reaction was developed by Villiermaux et al. to determine the segregation in stirred-tank reactors. They are using two coupled parallel competing chemical reactions. The product distribution gives information about the efficiency of mixing [027]. In detail the reactions are on the one hand an acid-base reaction between a borate and sulfuric acid and on the other hand the Dushman-Reaction which comprises the acid catalyzed synproportionation of iodide and iodate to iodine. The mechanism of the Villiermaux-Dushman reaction and so the experimental parameters for using the reaction as indicator for mixing efficiency were determined once again. Furthermore the use of the reaction was extended from only stirred-tank reactors to continuous stirred-tank reactors, too. Finally, the developed reaction was used to analyze a specific mixing process. Through the evaluation of different measurements suggestions could be developed to vary the dosing position of the minor component which should be mixed in properly.

The key of this work is the equilibrium of the reactants of the Dushman reaction. Upon the synproportionation of iodide and iodate to iodine it is important to know that the iodine is standing in equilibrium to triiodide consuming iodide. Since the triiodide is used as analyte a deep understanding of this follow-up reaction is essential. To calculate properly the amount of iodine which will not be transferred by the follow-up reaction to triiodide the equilibrium constant of this reaction was determined together with the dependency of the equilibrium from the iodide concentration.

Furthermore the synproportionation strongly depends from the pH of the solution so that control of pH is necessary. In addition to that the influence of the pH on the disproportionation of the developed iodine and therefore the reduction of the analyte was examined. The reaction is also a redox reaction so it was necessary to ensure that diluted oxygen does not affect the analyte concentration. Several techniques to remove diluted oxygen were checked followed by tests about the storage stability of the solutions.

Based on the fixed measuring method for the analyte the concentration window which could be detected by UV/Vis had to be defined. For that purpose the extinction coefficient of triiodide was verified.

The last influencing parameter concerns the type of acid used for the reaction. Besides the often used sulfuric acid [009, 010, 013, 017, 024, 025, 026, 027, 031, 038, 080, 093, 094], hydrochloric acid and perchloric acid have been used. Sulfuric acid releases the two protons in two steps. So the calculated number of protons is not directly available for reaction at the start of the reaction. In contrast both muriatic acid and perchloric acid release their protons directly in one step into the solution. The difference is that the chloride ion released by the muriatic acid could affect the iodine species by building interhalogens which does not occur with the perchloric acid.

After this rework of existing theoretical basics and fixation of the experimental conditions the reaction was used in real examples. At a first step some predictable experiments were performed: magnetic stir bars of different length in the same vessel with the same speed. It was supposed that a longer magnetic stir bar does a better job than a shorter one. The predicted result could be found clearly during the experiment.

With the knowledge that the reaction was suitable for the comparison of mixing processes a step further could be done: determination of mixing quality in semi-batch and continuous stirred-tank reactors involving experiments on stirrer speed, stirrer type, baffle use, dosing position, dosing time and viscosity.

For the measurements in viscous solutions a thickener had to be found which does not affect the Villiermaux-Dushman reaction in an undesired way. PEG, glycerol and hydroxyethyl cellulose were examined. It could be shown that some of the thickeners influence the analyte or the pH.

To ensure that the continuous stirred-tank reactors are working as ideal stirred-tank reactors the mean residence time distribution was identified. Additionally the performance characteristics were determined and compared to literature.

In consideration of the named boundary conditions the Villiermaux-Dushman reaction shows potential as a powerful tool to evaluate and optimize mixing processes. With the shown development the reaction could now not only be used for low viscosity batch systems but also for continuous and viscous systems. The reproducibility of the results could be driven by systematic standardization from roughly 10 % auf 2 – 3 % relative standard deviation.

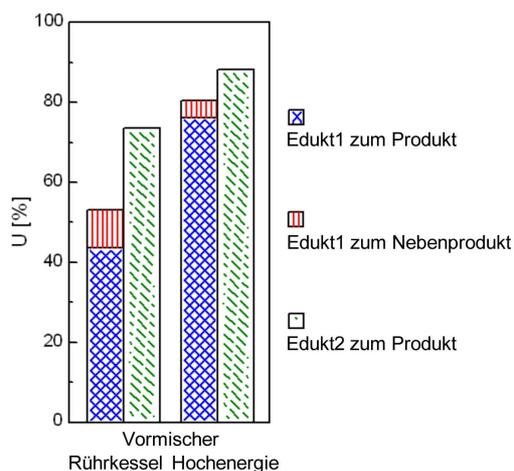
### 3 Einleitung

In der chemischen Reaktionstechnik gibt es Operationen, die in den unterschiedlichsten Herstellungsverfahren immer wieder auftauchen. Eine dieser so genannten Grundoperationen ist das Mischen, also das Vereinen zweier oder mehr verschiedener Komponenten zu einem Stoffgemisch. Das vollständige Vermischen der Reaktionsedukte ist für den Ablauf jeder chemischen Reaktion erforderlich. So muss z. B. bei einer Reaktion in Lösung, an der ein Festphasenkatalysator beteiligt ist, jedes Molekül, welches nur katalysiert weiterreagieren kann, sich in direkten Kontakt mit einem katalytisch aktivem Zentrum auf der Festphase begeben, dort reagieren und dann wieder vom Zentrum wegbewegen, um nachfolgendem Edukt die Möglichkeit zu geben, den Katalysator zu nutzen. Es ist also von großer Wichtigkeit, den Reaktanden die Möglichkeit zu geben, sich im Reaktionsgefäß auch entsprechend zu verteilen. Bei der Grundoperation Mischen findet also ein Ausgleich der lokal vorliegenden Konzentrations- oder Temperaturunterschiede zwischen den zu vermischenden Komponenten statt. Dies geschieht auf makroskopischer Ebene durch Konvektion und wird als Makrovermischung bezeichnet. Die Vermischung auf molekularer Ebene geschieht infolge Diffusion und wird als Mikrovermischung bezeichnet.

Die Effektivität der Durchmischung eines Reaktionsansatzes ist für die Prozesse der chemischen Industrie von großem Interesse, denn die Effektivität des Mischens eines Reaktionsansatzes kann einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung, Qualität und Beschaffenheit des Produktes haben. So kann die Durchmischung die Molmassenverteilung einer Polymerisation oder die Kristallgröße bei einer Fällung beeinflussen. Ist die Durchmischungsrate eines reaktiven Mediums, in dem zwei konkurrierende Reaktionen ablaufen können, hoch und die Reaktionsgeschwindigkeit der Hauptreaktion größer als die der Nebenreaktion, so kann die Nebenreaktion weitestgehend unterbunden werden, wenn durch eine effektive Durchmischung des Ansatzes immer wieder schnell genug frisches Edukt zueinander geführt wird. Ist die Durchmischungsrate kleiner als, oder zumindest in der gleichen Größenordnung wie die Nebenreaktion, wird diese auch in signifikantem Maße stattfinden.

Die Problemstellung dieser Arbeit ergab sich aus einer konkreten Frage nach der Durchmischungsrate in einem Polymerisationsreaktor und den Möglichkeiten diese zu messen. Bei der Verfahrensoptimierung einer komplexen Polymerisationsreaktion mit vielen Reaktionskomponenten, unter anderem einem Redox-Initiatorsystem mit zwei Komponenten, mehreren Monomeren sowie einem System zur Kontrolle des pH-Wertes, trat die Frage nach der Bedeutung der Vermischung der Reaktionspartner untereinander auf. Wie schnell müssen die einzelnen Komponenten homogenisiert werden, um eine optimale Reaktionsführung zu gewährleisten? Erste Hinweise auf die Notwendigkeit einer raschen und hochgradigen Vermi-

sung haben sich während der Vorarbeiten ergeben. Nach dem Austausch eines Rührkesselvormischers gegen einen neuartigen Hochenergievormischer mit überdimensioniertem Antrieb und somit großem Leistungseintrag in die zu mischende Lösung, stiegen Ausbeute und Selektivität der Reaktion signifikant an.



**Abbildung 3-1: Vergleich von Ausbeute und Selektivität beim Austausch eines Rührkesselvormischers gegen einen Hochenergievormischer [044]. Umsatz U in Prozent.**

Die Optimierung der Versuchsanlage erfolgte in diesem Fall allerdings allein produktorientiert. Die Fähigkeit zur Maßstabsvergrößerung des Systems wurde dabei aus den Augen verloren. Um aber in den Produktionsmaßstab zurückkehren zu können, müssen alle Anlagenteile fähig zur Maßstabsvergrößerung sein, einschließlich dieses Vormischers. Außerdem ist die Verwendung einer überdimensionierten Mischapparatur aus ökonomischer Sicht nicht vertretbar. Die Verwendung eines Standard-Rührkessels ist hier erste Wahl, da dessen Maßstabsvergrößerung anhand reichlich vorhandener empirischer Daten und auch vieler theoretischer Modelle einfach durchgeführt werden kann.

Diese Problematik führte dann zu der Frage, ob ein Rührkessel ausreichend Mischleistung zur Verfügung stellen kann. Dazu musste erst ein System gefunden werden, mit dem die Mischleistung verschiedener Aufbauten analysiert und verglichen werden kann. Die Methode sollte idealerweise dem Reaktionssystem möglichst ähnlich sein. Aus den vielen Methoden zur Mischgüteuntersuchung stehen aus diesem Grund die chemischen besonders hervor. Allerdings sprechen auch andere Gründe für die Verwendung einer solchen Methode.

Gut geeignet für die Bestimmung der Durchmischung sind Methoden, die die Beschaffenheit des Mediums nur geringfügig ändern. Eine oft verwendete Methode ist die Konduktometrie, bei der zwei Medien miteinander vermischt werden, deren einziger Unterschied der Salzgehalt und damit die Leitfähigkeit ist. Aber auch Einfärbemethoden ändern die physikalischen Eigenschaften der Medien, bis auf die Farbänderung, praktisch nicht.

Ein Nachteil der Leitfähigkeitsmethode ist die Notwendigkeit Messzellen in die Mischapparatur einbauen zu müssen, so dass zwangsweise deren Strömungsbild und damit deren Mischverhalten gestört wird. Dies trifft besonders bei kleinen Mischapparaten zu.

Auch die zur Verfügung stehenden Mischapparate spielen also eine Rolle bei der Auswahl der Untersuchungsmethode. Findet z. B. die Vermischung in einer Apparatur aus einem optisch dichten Material wie Stahl oder PTFE statt, können physikalische Methoden, die einen optischen Zugang zum System benötigen, nicht angewendet werden. Es gibt zwar die Möglichkeit, einen solchen Aufbau für die Untersuchungen in Glas nachzubauen, jedoch kann das, je nach Komplexität und Größe des Aufbaus, nicht immer schnell und kostengünstig realisierbar sein. Aus diesem Grund sind Methoden wie PIV, LDA oder LIF in diesem Fall nicht geeignet.

Um also eine möglichst breite Anwendung auf viele Mischapparaturen zu erreichen, also auch Systeme untersuchen zu können, deren Mischelement keinen optischen Zugang erlauben, oder bei denen der Einbau von Sonden aufgrund der Größe mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nur schwer zu realisieren ist, muss auf Methoden zurückgegriffen werden, die durch das zu analysierende Produkt am Ausgang des Mischelements Rückschlüsse auf die Vorgänge im Inneren zulassen.

Die Verwendung einer chemischen Reaktion zur Bestimmung der Mischverhältnisse in einem Mischelement kann phänomenologische Daten zum Geschehen an den Phasengrenzflächen der vermischten Fluide liefern und so helfen, einen optimalen Aufbau der Mischapparatur zu erreichen. Aus den genannten Gründen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Optimierung eines bekannten chemischen Systems zur Charakterisierung der Mischgüte, der Villermaux-Dushman-Reaktion.

Zuletzt bleibt auch die Möglichkeit, das Mischelement mit allen geometrischen Eigenschaften als dreidimensionales Modell zu erstellen und mit einer speziellen Software, einem CFD-Programm, zu untersuchen. Dabei werden virtuelle Stoffströme im Mischsystem simuliert, aus denen einzelne Partikelbahnen oder ganze Strömungsfelder berechnet werden. Das Verhalten von Fluiden ist sehr gut bekannt und kann mit zahlreichen Modellen berechnet werden. Allerdings bleibt immer die Frage, wie präzise die Wirklichkeit mit dem erstellten Modell erfasst werden kann. Bei sehr kleinen Strukturen kann zum Beispiel die Oberflächenrauigkeit auf den Innenseiten der Mischapparaturen eine Rolle spielen, die im Modell zunächst gar keine Berücksichtigung findet.

Theoretische Modelle zur grundlegenden Betrachtung von Mischvorgängen existieren zwar, jedoch stehen diese meist in einem frühen Stadium der Entwicklung. Die verfügbaren Modelle sind meist nur in einem eng begrenzten Rahmen anwendbar. Einige benötigen zudem experimentelle Daten, wie zum Beispiel die Geschwindigkeit der Energiedissipation oder die

hydrodynamische Lebensdauer eines Wirbels. Solche Daten sind nur für wenige konkrete Fälle verfügbar und müssen meist abgeschätzt werden. Auch arbeiten alle Modelle bislang noch mit verschiedenen Vereinfachungen, die die praktische Anwendung weiter einschränken.

## 4 Theoretischer Hintergrund

### 4.1 Mischen und Rühren

Das Mischen allgemein zählt zu den wichtigsten mechanischen Grundoperationen in der chemischen Technologie. Durch das Mischen werden Reaktionsmassen homogenisiert und die Wärmeleitung beeinflusst. Aus diesem Grund stehen dafür viele unterschiedliche Apparate zur Verfügung, die jeweils auf eine sehr spezielle Mischanforderung angepasst sind. Eine Unterscheidung kann anhand des Aggregatzustandes der dominierenden Komponente getroffen werden [118]. Wird als Bezeichnung für den Mischvorgang bei gasförmigen und festen, feinkörnigen, Stoffen im Allgemeinen der Ausdruck Mischen gebraucht, so wird das Mischen flüssiger niederviskoser Stoffe im allgemeinen Rühren genannt und das Mischen flüssiger, hochviskoser Stoffe Kneten. Das Ziel des Mischens ist immer eine Vergleichmäßigung der gemischten Komponenten bezüglich ihrer Eigenschaften wie z. B. Temperatur, Viskosität, Farbe, Dichte, Partikel-, Blasen- oder Tropfengröße, Konzentration oder Aggregatzustand. Im Folgenden werden die verschiedenen Rühraufgaben definiert und die zum Rühren verwendeten Apparate erläutert.

#### 4.1.1 Definition verschiedener Rühraufgaben

Die Aufgaben der Rührtechnik, also Mischoperationen mit einer flüssigen Phase als dominierender Komponente, lassen sich in fünf Grundoperationen gliedern [118]. Vom **Homogenisieren** wird gesprochen, wenn eine einheitliche Phase oder ein Konzentrations- und Temperaturengleich während einer chemischen Reaktion in ausschließlich flüssiger Phase erzeugt werden soll. Die verschiedenen Komponenten sind dabei ineinander löslich. **Suspendieren** bedeutet das gleichmäßige Verteilen (und ggf. Lösen) von Feststoffpartikeln in einer Flüssigkeit. Dies wird z. B. bei feststoff-katalysierten Reaktionen ausgenutzt, wenn die Partikel vom Behälterboden aufgewirbelt werden müssen, damit deren gesamte Oberfläche an der Umsetzung teilnehmen kann. Beim **Dispergieren** wird eine der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten durch Scherkräfte in feine Tröpfchen verteilt, die von der anderen Flüssigkeit umspült werden. Dadurch wird die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen vergrößert und damit der Stofftransport beschleunigt. Idealerweise lassen sich damit, wenn Tröpfchengrößen  $< 5 \mu\text{m}$  erreicht werden können, **Emulsionen** mit physikalisch stabilen, nicht koaleszierenden Tröpfchen erzeugen. Wenn es sich bei den beiden nicht mischbaren Fluiden um eine Gas- und eine Flüssigkeits-Phase handelt, nennt sich der Vorgang **Begasen**. Dabei werden Gasbläschen in der fluiden Phase dispergiert. Auch hierbei soll eine Beschleunigung des Stofftransportes zwischen den beiden Phasen durch Vergrößerung der Grenzflächen erreicht werden. Das **Intensivieren des Wärmeaustausches** ist in Rührkesseln besonders bei viskosen Flüssigkeiten und exothermen Reaktionen eine wichtige Rühraufgabe. Dabei soll die Dicke der an der

---

Behälterwand angrenzenden Flüssigkeitsschicht verringert werden, damit der Wärmeübergang von der Reaktorwand an die Flüssigkeiten und umgekehrt verbessert wird. Dies gilt natürlich auch für innerhalb des Reaktors eingebaute Heiz- oder Kühlelemente.

#### **4.1.2 Der Rührkessel als Mischapparatur für flüssige Medien**

Für das Rühren, also das Mischen überwiegend flüssiger Komponenten, werden sehr häufig Rührkessel eingesetzt. Die Hauptaufgabe ist dabei das Homogenisieren, also der Ausgleich von Konzentrations- und Temperaturunterschieden zur Optimierung der Reaktionsabläufe. Rührkessel haben den Vorteil, sehr vielseitig einsetzbar zu sein, denn durch verschiedene Einbauten, hauptsächlich unterschiedliche Rührertypen, kann ein großer Bereich an unterschiedlichen Strömungsverhältnissen eingestellt werden. Außerdem können Rührkessel sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden. Die zum Homogenisieren notwendige Energie wird dabei meist durch einen mechanisch bewegten Rührer in den Behälter eingetragen.

Meist wird eine turbulente Strömung im Rührbehälter angestrebt, weil damit eine stärkere Quervermischung, und damit das Ziel der vollständigen Homogenisierung, schneller erreicht werden. Viele chemische Einsatzstoffe, wie z. B. Produkte in der Polymer- und Farbstoffindustrie, besitzen aber eine so hohe Viskosität, dass sie nur im laminaren Strömungsbereich vermischt werden können. Der zur Turbulenzerzeugung erforderliche Leistungseintrag wäre so hoch, dass solche Prozesse unwirtschaftlich wären, oder es würde aufgrund der hohen dissipierten Leistung zu einem thermischen Zerfall der Reaktanden kommen. In diesen Fällen müssen im Verhältnis zum Rührbehälter sehr große Rührorgane gewählt werden, die eine Zwangsförderung in allen Bereichen des Reaktors gewährleisten.

Es werden drei Betriebsarten von Rührkesseln unterschieden. Bei den kontinuierlich betriebenen Rührkesseln, werden die Edukte kontinuierlich zugeführt und das Produkt kontinuierlich abgeführt. Der Rührkessel wird im Dauerbetrieb gehalten. Zum Anfahren eines kontinuierlichen Prozesses sind ca. fünf bis zehn Verweilzeiten, also mindestens das Fünffache des Reaktorvolumens, nötig. Während dieser Phase wird noch nicht das endgültige Produkt erzielt. Im diskontinuierlichen Betrieb wird der Rührkessel in einem ersten Schritt mit den Edukten befüllt, die in einem zweiten Schritt abreagieren. Im letzten Schritt müssen die Produkte entnommen und der Rührkessel für den nächsten Einsatz gereinigt werden. Beim halbkontinuierlichen Verfahren werden ein oder mehrere Edukte im Rührkessel vor Beginn der Reaktion vorgelegt und während der Reaktion weitere Edukte kontinuierlich zugeführt. Dieses Verfahren bietet sich an, wenn sichergestellt werden soll, dass die nicht vorgelegten Komponenten vollständig abreagieren sollen, sie sind stets einem Überschuss an Reaktionspartnern ausgesetzt, oder um bei exothermen Reaktionen die Hitzeentwicklung durch kontrollierte Zugabe unterhalb einer kritischen Grenze zu halten.

### 4.1.3 Rührertypen

Hier sollen kurz einige gebräuchliche Rührertypen vorgestellt werden. Außerdem soll eine Begründung für die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Rührer gegeben werden. Diese Rührer werden dann näher beschrieben.

Für die vielfältigen Rühraufgaben existieren viele an das jeweilige Stoffsystem angepasste, individuelle Rührertypen. In der Verfahrenstechnik werden einige Rührerformen jedoch bevorzugt verwendet. Sie unterscheiden sich in ihren charakteristischen Eigenschaften beträchtlich, und ihr Einsatz hängt vom jeweiligen Problemfall ab. Für diese Typen existieren aber Normen und gesicherte Auslegungsdaten. So lassen sich mit Ihnen 90 % aller Rühraufgaben lösen [118].

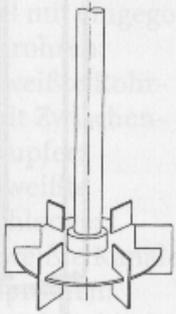
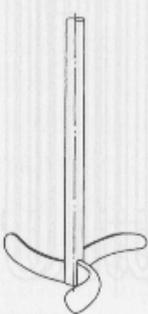
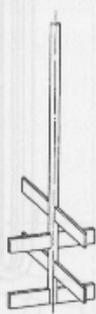
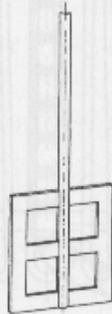
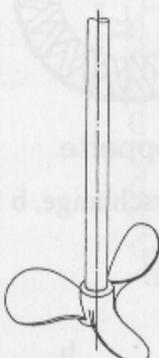
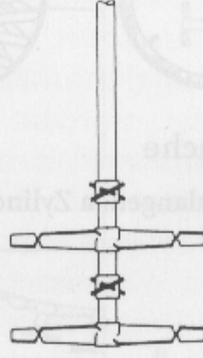
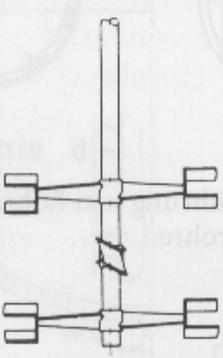
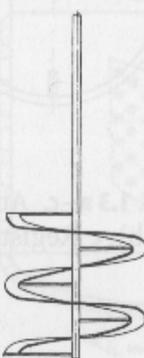
		Viskosität der Flüssigkeit [mPas]					
		< 500		500 – 5 000		$5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$	
Hauptsächlich bewirkte Flüssigkeitsströmung	tangential bis radial	 Scheiben-R.	 Impeller-R. (PFAUDLER)	 Kreuzbalken	 Gitter-R.	 Blatt-R.	 Anker-R.
	axial	 Schrägblatt-R.	 Propeller-R.	 MIG - R. (EKATO)	 INTERMIG-R. (EKATO)	 Wendel-R.	

Tabelle 4-1: Übersicht Standard-Rührertypen. Unterteilung nach hauptsächlich bewirkter Flüssigkeitsströmung und Viskositätsbereich (nach [118]).

Die Einteilung dieser Standard-Rührertypen kann nach hauptsächlich erwirkter Förderrichtung, axial, radial oder tangential, sowie zulässigem Viskositätsbereich vorgenommen werden. Außerdem lassen sie sich nach erzeugtem Strömungsbereich, hauptsächlich laminar oder turbulent, bzw. der damit in Zusammenhang stehenden erreichbaren Umlaufgeschwindigkeit einteilen. Ein radial fördernder Rührer erzeugt eine von der Rührerwelle zur Behälterwand gerichtete Strömung, die dort nach oben und unten abgelenkt wird. Es bilden sich zwei Ringwirbel aus, da das Rührgut ober- und unterhalb der Rührerebene wieder zur Welle zurück strömt. Axial fördernde Rührer erzeugen eine koaxial zur Rührerwelle ausgerichtete Strömung. Der Rührer fördert das Rührgut gegen den Behälterboden, wo es in Richtung Behälterwand gedrängt wird. An der Behälterwand steigt es im Idealfall bis zur Oberfläche auf, kehrt dort zur Rührerwelle zurück und strömt an der Rührerwelle wieder dem Rührer zu. Diese Richtung lässt sich natürlich auch umkehren.

Bei den für die Rührertypen angegebenen Strömungsformen handelt es sich jeweils um die in der Nähe des Rührorgans befindliche Strömung. In einem Rührgefäß bewirkt aber eine primäre Axialströmung zwangsläufig in Teilgebieten eine Radialströmung. Und umgekehrt hat eine Radialströmung auch eine Axialströmung zur Folge. Hinzu kommt noch, dass jeder Rührer aufgrund der Übertragung der Drehbewegung auf die Flüssigkeit eine Tangentialströmung erzeugt. Vor allem bei höherer Viskosität gehen in wässriger Lösung noch radiale Strömungen bevorzugt in Tangentialströmungen über. Aus den genannten Gründen ist die im Rührbehälter auftretende Strömung immer eine dreidimensionale Strömung und die oben beschriebenen Strömungsbilder stellen idealisierte Fälle dar.

In dieser Arbeit kommen hauptsächlich der Scheibenrührer, auch als Scheibenblattrührer, Rushton-Turbine oder Rushton-Rührer bezeichnet, sowie der Blattrührer zum Einsatz. Für den Rührervergleich wurden noch ein Ankerreührer und ein ViscoJet<sup>®</sup> eingesetzt.

Der **Blattrührer** gehört zu den radial fördernden Rührern mit einer nicht unerheblichen tangentialen Komponente, die, wie oben erwähnt, mit steigender Viskosität an Bedeutung gewinnt. Er kann mit langsamer bis mittlerer Geschwindigkeit laufen. Langsam laufend erzeugt er ein laminares Strömungsbild, schneller laufend eine turbulente Strömung. Er ist bei Viskositäten bis in den mittleren Bereich von ca. 10 Pas einsetzbar und wird vornehmlich zum Homogenisieren und für die Verbesserung des Wärmeaustausches verwendet. In Abbildung 4-1 ist das Strömungsbild eines Blattrührers gezeigt. An den Ecken des sich drehenden Blattrührers können Ringwirbel entstehen. In ihnen findet kaum Quervermischung statt. Die Ausbildung dieser Ringwirbel ist jedoch nur unterhalb einer kritischen Reynoldszahl  $Re_{krit}$  zu erwarten, die in der Größenordnung von 20 bis 200 liegt [120]. Der Blattrührer wurde für diese Arbeit gewählt, da es sich um einen geometrisch sehr einfachen und damit auch sehr günstigen Rührer handelt. Gerade die in der Industrie benötigten großen Ausführungen kom-

plex gebauter Rührertypen sind sehr teuer, zumal sie in vielen Fällen noch über Patente geschützt sind und nicht nachgebaut werden können. Der Blattrührer kommt in beiden untersuchten kontinuierlich betriebenen Rührkesseln zum Einsatz.

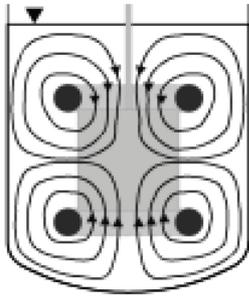


Abbildung 4-1: Strömungsbild eines Blattrührers mit eingezeichneten Ringwirbeln (nach [124]).

Der **Scheibenrührer** ist ebenfalls ein radial fördernder Rührer, läuft jedoch typischerweise mit mittleren bis hohen Geschwindigkeiten von 4 m/s bis 10 m/s. Entsprechend erzeugt er ein eher turbulentes Strömungsbild. Die tangentielle Komponente ist wesentlich geringer als beim Blattrührer. Zu höheren Viskositäten geht das radiale Strömungsbild aber auch beim Scheibenrührer in ein teilweise tangenciales über. Sein Einsatzgebiet beschränkt sich auf Viskositäten im unteren Bereich bis zu einigen Pas. Er wird hauptsächlich zum Dispergieren bzw. Begasen und für die Verbesserung des Wärmeaustausches bei niedrigen Viskositäten und in Behältern mit vollständiger Flüssigkeitsbewehrung (siehe Kapitel 4.1.4) verwendet. Zum Dispergieren und Begasen eignet er sich aufgrund der bei hoher Geschwindigkeit auftretenden großen Scherkräfte an den äußeren Enden der einzelnen Blätter. Der Scheibenrührer wurde für diese Arbeit ausgewählt, weil er in der zur Villermaux-Dushman-Reaktion, der zur Mischgütecharakterisierung genutzten Testreaktion, verfügbaren Literatur breite Verwendung findet. Er kommt im in dieser Arbeit verwendeten halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel zum Einsatz.



Abbildung 4-2: Typischer Scheibenrührer oder Rushton-Impeller in 6-Blatt-Ausführung.

Der **Ankerrührer** wird meist wandgängig zum Intensivieren des Wärmetransports bei hochviskosen Flüssigkeiten bis zu 50 Pas eingesetzt [118]. Er läuft meist langsam mit 1 m/s bis 5 m/s und erzeugt dabei eine nahezu ausschließlich tangentielle Strömung. Ankerrührer werden darum häufig mit anderen Rührorganen kombiniert. Eine Abwandlung des Ankerrührers ist beispielsweise der Paravisk von Ekato, der zusätzliche eine axiale Strömung erzeugt.

Aufgrund seiner ausgeprägt tangentialen Strömung wurde dieser Rührertyp beim Rührervergleich im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel eingesetzt.



**Abbildung 4-3: Ankerrührer.**

Der **ViscoJet®** funktioniert nach dem Prinzip einer Düse. Das in den Konus eintretende Material wird verdichtet und dadurch beschleunigt. Die beschleunigten Strömungen aus den einzelnen Konen überschneiden sich, so dass sich eine äußerst schnelle Vermischung ergeben soll. Der Rührer wird mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 2 m/s bis 3 m/s betrieben. Das zu mischende Fluid wird hierbei zu einer Rührbewegung angeregt. Dieser Rührertyp kann sowohl für niederviskose als auch für hochviskose Medien eingesetzt werden. Er soll in dieser Arbeit stellvertretend für die vielen speziell geformten Rührertypen stehen, die auf dem Markt angeboten werden. Er wurde im Rührervergleich im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel eingesetzt.



**Abbildung 4-4: ViscoJet®.**

#### 4.1.4 Zusätzliche Einbauten

Wird die Tangentialkomponente zur Hauptbewegungsrichtung, kann sich durch das Zusammenspiel von Trägheit des Fluids und Erdbeschleunigung ein Strudel ausbilden. Dieser Strudel wird Trombe genannt. Eine Trombe ist ein unerwünschter Effekt, da die Rotationsbewegung den gesamten Reaktorinhalt betrifft und so keine Relativbewegungen mehr zwischen einzelnen Fluidelementen im Reaktor erzeugt werden, sondern die eingetragene Rührleistung nur noch in eine laminare Strömung des gesamten Fluids relativ zur Reaktorwand umgesetzt wird. Im Extremfall kann durch die Trombe der Rührer freilaufen, das heißt der Flüssigkeitsspiegel ist im Zentrum der Trombe, an der Rührerwelle, so weit abgesenkt, dass sich der Rührer nicht mehr komplett in der Flüssigkeit befindet. Er fängt an, Gas in die Flüssigkeit einzurühren und der Leistungseintrag in die Lösung nimmt ab. Durch den Wegfall seiner Flüssigkeitslagerung, des Widerstandes durch das Fluid, kann der

Rührer ausschlagen und Welle und Lagerung beschädigen. Eine weitere Möglichkeit, die Trombenbildung zu verhindern, ist, den Rührer nicht zentrisch zu montieren. Damit treten aber wiederum andere Probleme, wie z. B. vergrößerte oder zusätzliche Totzonen, auf.

Wie schon in Kapitel 4.1.3 erwähnt, tritt dieser Effekt umso stärker auf, je viskoser das Medium ist, da mit höherer Viskosität radiale Strömung in tangential übergehen kann. Durch den Einbau von Stromstörern wird diese ausgeprägte Rotationsbewegung und damit die Trombenbildung vermindert. Eine vollständige Flüssigkeitsbewehrung wird mit vier Stromstörerleisten in regelmäßigen Abständen senkrecht entlang der Behälterwand erreicht. Die Dimensionierung folgt der Regel  $\text{Breite} = d/10$ , wobei  $d$  der Rührkesseldurchmesser ist und mit Breite die Breite der Leiste von der Behälterwand in Richtung Kesselmitte gemeint ist. Zur Vermeidung von Totzonen hinter den Stromstörerleisten wird ein Wandabstand in einer Größe von  $d/50$  eingehalten. Ein Stromstörer wirkt, indem an ihm als neuem Hindernis Verwirbelungen, also Turbulenzen entstehen, die die laminare Bewegung unterbrechen. So wird wieder ein effektiveres Mischen des Mediums möglich. Sowohl Blattrührer als auch Scheibenrührer können mit oder ohne Stromstörer eingesetzt werden. Mit Stromstörern sind wesentlich höhere Drehzahlen, bzw. höhere Viskositäten möglich, ohne dass es zu einer Trombenbildung mit den unerwünschten Nebenwirkungen kommt. Allerdings können sehr hohe Drehzahlen die Stromstörerleisten zum Schwingen bringen, was zu einem erhöhten Materialverschleiß durch die steigende mechanische Bespruchung sowie zu akustischer Belastung führen kann.

Die letztendlich im Rührkessel vom Rührer erzeugte Strömung wird durch Rührertyp, Einbauort, Art und Abmessungen der Einbauten und durch die Größe der relevanten Parameter, wie Dichte und Viskosität des Rührgutes und die Rührerdrehzahl (siehe Kapitel 4.2), bestimmt. Die Gesamtheit aller bewegten und unbewegten Einbauten, die die Strömung beeinflussen, wird als Rührsystem bezeichnet.

## **4.2 Mischgüte**

An dieser Stelle wird ein Überblick über die verschiedenen Ansätze zur Definition und Bestimmung der Mischgüte in chemischen Reaktoren gegeben. Außerdem sollen die Unterscheidung zweier Mischungszustände, der Makromischung und der Mikromischung, erläutert, sowie Modellvorschläge zur mathematischen Beschreibung des Mischens vorgestellt werden.

Generell ist die Effektivität einer Durchmischung ein Maß dafür, wie schnell Unterschiede in Fluiden durch Verwirbelungen, also Bildung neuer Grenzschichten, ausgeglichen werden können. Dabei kann es sich um den Ausgleich von Konzentrations- oder Wärmegradienten oder beidem gleichzeitig handeln. Die Verwirbelungen treten aber nur in turbulenten Strömungen auf, während bei laminarer Strömung immer die gleichen Schichten nebeneinander

liegen und nur durch Verschieben gegeneinander ihre Grenzflächen erneuern. Wird ein Fluid bewegt, tritt nicht automatisch Verwirbelung oder Turbulenz auf. Der Übergang von einer laminar fließenden zur turbulenten Strömung wird durch die Reynoldszahl  $Re$ , eine dimensionslose Kennzahl, beschrieben. Für einen Rührkessel gilt dabei die Gesetzmäßigkeit:

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\eta} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Die Reynolds-Zahl, und damit die Ausbildung des Strömungstyps, hängen also einerseits von den Eigenschaften Dichte  $\rho$  und Viskosität  $\eta$  des Fluids und andererseits von den charakteristischen Größen des bewegten Rührers, Drehzahl  $n$  und Durchmesser  $d$ , ab. Liegt die Reynoldszahl einer bewegten Flüssigkeit in einem Rührkessel über 1.000, so herrscht eine turbulente Strömung. Bei Reynoldszahlen unter 10 herrscht eine laminare Strömung. Dazwischen ist ein Übergangsbereich, in welchem das Strömungsbild weder dem einen noch dem anderen Fall eindeutig zuzuordnen ist. Eine Turbulenz kann aber auch durch eine schnelle Veränderung der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit bewirkt werden. Dadurch steigt die Geschwindigkeit der einen Bewegungsrichtung an der wirkenden Stelle stark an und eine laminare Bewegung geht in eine turbulente über. Dies kann zum Beispiel durch schnelles Rühren und Vorbeiführen des Fluids an Hindernissen (Strömungsbrecher) verursacht werden. Durch den gezielten Einbau solcher Stromstörer kann der Übergang von der laminaren zur turbulenten Strömung schon bei Reynoldszahlen ab etwa 100 erzielt werden.

#### 4.2.1 Makromischung

Beim Rühren wird das Ausgleichen von Konzentrations- und Temperaturunterschieden im Allgemeinen durch einen Rührer, also ein im Rührkessel installiertes bewegliches Objekt vollzogen. Ziel ist eine einheitlich homogene Lösung. Dabei kann ein Rührer durch die von ihm erzeugten Turbulenzen jedoch nur für die Makromischung sorgen, welche stochastisch-homogenes Grobvermischen bezeichnet. Die Makromischung ist von der Mikromischung zu unterscheiden, die auf molekularer Ebene mischt, und bei der die Diffusion eine Rolle spielt. Die Aufgabe des Rührens ist die Verkürzung der Diffusionswege durch die Verkleinerung der segregierten Fluidelemente, um die Homogenisierung auf molekularer Ebene zu beschleunigen. Die minimale Größe der durch Rühren erreichbaren Fluidelemente lässt sich nach der statistischen Theorie der Turbulenzen von Kolmogorov (Gleichung 4-2) abschätzen [118].

$$\lambda = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

$\lambda$  = der Kolmogorovsche Mikromaßstab der Turbulenz [m],  $\varepsilon$  = massebezogene Rührleistung [W/kg = m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>],  $\nu$  = kinematische Viskosität [m<sup>2</sup>/s]

Die massebezogene Rührleistung  $\varepsilon$  lässt sich aus der Rührleistung  $P$ , dem Volumen des Rührbehälters  $V$  und der Dichte des gerührten Fluids  $\rho$  berechnen.

$$\varepsilon = \frac{P}{V \cdot \rho} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Durch Rühren, auch durch turbulentes, sind die Fluidelemente nicht weiter teilbar als die Größenordnung des Kolmogorovschen Mikromaßstabs der Turbulenz angibt. Nach Gleichung 4-2 beträgt die Größe der Fluidelemente bei einer relativ intensiven Mischwirkung von 1 W/kg in Wasser ( $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 32  $\mu\text{m}$  und in Glycerin ( $\nu = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 5,6 mm. Dies zeigt, dass viskose Stoffsysteme in einem gewissen Umfang immer segregiert bleiben und dies über die Rührleistung kaum beeinflusst werden kann.

### 4.2.2 Mikromischung

Beim Rühren wird das Ausgleichen von Konzentrations- und Temperaturunterschieden als Homogenisieren bezeichnet. Es soll eine einheitliche molekularhomogene Mischung erzeugt werden. Dies geschieht bis zu einer gewissen Größe der einzelnen Fluidelemente (siehe Kapitel 4.2.1) durch Konvektion. Der letzte Schritt, der molekulare Konzentrationsausgleich, wird durch molekulare Diffusion erreicht. Dieser Vorgang wird als Mikromischung bezeichnet und von der Makromischung unterschieden. Die Mikromischung ist als molekularer Vorgang, im Gegensatz zu der Makromischung, nicht maßstabsabhängig, hängt aber von der Güte der Makromischung ab. Die Mischzeit  $\theta$ , die für den molekularen Konzentrationsausgleich benötigt wird, kann nach Gleichung 4-4 ermittelt werden [118].

$$\theta = \frac{\lambda^2}{D} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

$\lambda$  = der Kolmogorovsche Mikromaßstab der Turbulenz [m],  $\theta$  = Mischzeit [s],  $D$  = molekulare Diffusivität [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

Mit einem für Flüssigkeiten typischen Wert von  $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  liegt die Mischzeit für Wasser bzw. Glycerin bei 1 s bzw. 30 s, somit ist die Makromischung in technischen Apparaten in der Regel geschwindigkeitsbestimmend solange das Rühren von Fluiden niedriger Viskositäten betrachtet wird.

### 4.2.3 Mischzeitcharakteristik

Mit der Mischzeit  $\theta$  wird eine Zeitdauer definiert, die benötigt wird um in einem Rührkessel eine bestimmte Mischgüte, also eine bestimmte Homogenität, zu erreichen. Die Angabe einer Mischzeit ist demnach immer an eine Zielhomogenität geknüpft. In der Regel wird für diese Zielhomogenität  $\Delta c/c = 0,05$  vereinbart, was gleichbedeutend mit einer Homogenität von

95 % ist. Die Mischzeit hängt im Rührkessel von der Rührerdrehzahl  $n$ , der Dichte  $\rho$  und Viskosität  $\nu$  des gerührten Fluids und der charakteristischen Länge im System, in diesem Fall also vom Rührerdurchmesser  $d$ , ab.

$$\theta = f(n, d, \rho, \nu) \quad \text{Gleichung 4-5}$$

Als Mischzeitcharakteristik wird die Auftragung der Mischzeitkennzahl  $n\theta$ , die ein Produkt aus Mischzeit und Rührerdrehzahl ist, gegen die Reynoldszahl bezeichnet.

$$n\theta = f(\text{Re}) \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Da die Mikrovermischung, also der letzte, durch Diffusion bestimmte Homogenisierungsschritt, nicht durch Rührer beeinflusst werden kann, durchläuft die Mischzeitkennzahl in einer solchen Auftragung ein Minimum. Die Mischzeitcharakteristik lässt sich grob in drei Bereiche einteilen [118].

- Bei kleinen Reynoldszahlen bis etwa 1.000 ist die Mischzeitkennzahl  $n\theta$  proportional zu  $1/\text{Re}$ . Das bedeutet:

$$n\theta \cdot \text{Re} = \text{const.} \quad \text{und} \quad \theta \sim \frac{\nu}{(nd)^2}$$

Die Mischzeit nimmt mit dem Quadrat der Umfangsgeschwindigkeit ab (die Umfangsgeschwindigkeit  $u$  ist definiert als  $u = \pi nd$ ), schnelleres Rühren bedeutet kürzere Mischzeiten.

- Bei mittleren Reynoldszahlen von 1.000 – 10.000 ist die Mischzeitkennzahl konstant:

$$n\theta = \text{const.} \quad \text{und} \quad \theta \sim \frac{1}{n}$$

Die Mischzeit nimmt proportional mit der Drehzahl ab

- Bei hohen Reynoldszahlen ab etwa 10.000 ist die Mischzeitkennzahl  $n\theta$  proportional zu  $\text{Re}$ . Das bedeutet:

$$\frac{n\theta}{\text{Re}} = \text{const.} \quad \text{und} \quad \theta \sim \frac{d^2}{\nu}$$

Die Mischzeit ist von der Rührerdrehzahl unabhängig und nimmt mit dem Quadrat des Rührerdurchmessers, oder genauer des Behälterdurchmessers von welchem der Rührerdurchmesser aber abhängig ist, wieder zu.

Ist die Mischzeitcharakteristik für einen Rührertyp bekannt, können mit Dichte  $\rho$  und Viskosität  $\nu$  des gerührten Fluids die Mischzeiten für verschiedene Drehzahlen abgelesen werden. Wichtig dabei ist, dass die abgelesene Mischzeit nur für die gleiche Mischgüte gilt (z. B. einer

Homogenität von 95 %), die zur Ermittlung der experimentellen Daten für die Erstellung der Mischzeitcharakteristik zugrunde gelegt wurde.

#### 4.2.4 Segregationsindex

In kontinuierlich betriebenen Rührkesseln lässt sich nach der unter Kapitel 4.2.3 angegebenen Methode keine sinnvolle Mischzeit definieren. Es lässt sich aber ein Segregationsindex definieren, der eine Aussage über die Segregation der Edukte im Rührkessel zulässt. Bei einer Konsekutivreaktion dient die Produktverteilung als Indikator für die Homogenität des Rührkesselinhalts. Die erste Reaktion  $A + B \rightarrow R$  hat eine große Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ . Die zweite Reaktion  $R + B \rightarrow S$  hat eine wesentlich kleinere Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ . Die Selektivität  $S$  wird entscheidend durch die Segregation beeinflusst.

$$S = \frac{2 \cdot c_S}{c_R + 2 \cdot c_S} \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Wenn die Durchmischung diffusionskontrolliert ist und beide Reaktionsgeschwindigkeiten größer als die Diffusion sind, wird jedes Molekül  $R$  zu  $S$  weiterreagieren. Die Selektivität ist dann  $S = 1$ . Sie wird auch immer größer Null sein, da immer ein Teil von  $R$  Moleküle  $B$  zur Reaktion finden wird, aber je besser die Durchmischung ist, umso stärker nähert sich  $S$  einem Minimum, da dann bevorzugt die schnellere der beiden Reaktionen ablaufen wird und so die Komponente  $B$  hauptsächlich zur Reaktion mit  $A$  gebracht wird und nicht mehr zur Reaktion mit  $R$  zur Verfügung steht. Das Minimum hängt vom stöchiometrischen Verhältnis der Komponenten  $A$  und  $B$  ab.

Auch für die in dieser Arbeit verwendete Testreaktion, die Villermaux-Dushman-Reaktion, wird ein Segregationsindex definiert. Zur Vereinfachung werden die Reaktionsgleichungen abstrahiert und auf  $B$  normiert. Die erste Reaktion hat wieder eine große Geschwindigkeitskonstante, die zweite Reaktion hat eine wesentlich kleinere Geschwindigkeitskonstante.



$D$  soll im Überschuss vorliegen,  $A$  mit  $n_{A,0}$  Molen und  $E$  mit  $n_{E,0}$  Molen. Nun wird eine Stoffmenge  $n_{B,0}$  an  $B$  zugegeben. Die Ausbeute  $Y_{MM}$  an  $S$  ist dann gegeben als:

$$Y_{MM} = \frac{2 \cdot n_S}{n_{B,0}} \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Bei rascher Einmischung von B sollte gar kein S entstehen können und es würde  $Y = 0$ . Wenn die Einmischung langsamer, innerhalb der Größenordnung der Reaktionszeit auch der langsameren Reaktion, stattfindet, wird die Selektivität zu betrachten sein, da R und S in Abhängigkeit vom Molenverhältnis von A und E entstehen werden. Unter diesen Bedingungen wird die Ausbeute an  $Y_{ST}$  von S zu:

$$Y_{ST} = \frac{6 \cdot n_{E,0}}{6 \cdot n_{E,0} + n_{A,0}} \quad \text{Gleichung 4-11}$$

Dies ist die maximale Ausbeute an S. Der Segregationsindex  $X_S$  wird nun definiert als Verhältnis zwischen bei der Messung entstandenem S und der maximal möglichen Menge an S.

$$X_S = \frac{Y_{MM}}{Y_{ST}} = \frac{n_S}{n_{B,0}} \left( 2 + \frac{n_{A,0}}{3 \cdot n_{E,0}} \right) \quad \text{Gleichung 4-12}$$

Dieser Segregationsindex nimmt einen Wert von  $X_S = 1$  an, wenn totale Segregation vorliegt, also schlechteste Einmischbedingungen für die zugegebene Komponente B, und strebt, wie schon oben im anderen Fall, einem Minimum zu, welches durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gegeben ist. Für den kontinuierlichen Fall werden die Stoffmengen durch Stoffströme ersetzt.

#### 4.2.5 Trajectory Length Distribution

Bei der Trajectory Length Distribution (TLD) handelt es sich um eine Methode, bei der, in Anlehnung an die Verweilzeitverteilung, einzelne Fluidelemente auf ihrem Weg in, durch und aus dem Rührkessel verfolgt werden. Aus der Verweilzeitverteilung ergibt sich, dass nicht alle Fluidelemente die gleiche Zeit im Rührkessel verweilen. Dies liegt entweder daran, dass sie sich langsamer oder schneller durch den Reaktor bewegen, oder daran, dass sie einen kürzeren bzw. längeren Weg von Einlass zum Auslass nehmen. In der Arbeit von Villermaux [105] wurde der Frage nachgegangen, welchen Weg die Fluidelemente im Reaktor zurücklegen und welchen Einfluss das auf die Mischgüte hat. Dazu werden in einer Messung einzelne Partikel im Rührkessel auf ihren Bahnen verfolgt und daraus eine durchschnittliche Bahnlänge  $\bar{l}$  ermittelt. In Zusammenhang mit dem Durchmesser, der charakteristischen Abmessung, des Rührkessels  $L$  kann ein Makromischindex  $M$  definiert werden.

$$M = \frac{\bar{l}}{L} \quad \text{Gleichung 4-13}$$

Dabei ist ein großer Wert von  $M$  gleichbedeutend mit einer sehr effizienten Makrovermischung, da die einzelnen Fluidelemente nach Eintritt in den Rührkessel sehr große Distanzen innerhalb des Reaktors zurücklegen, bevor sie ihn wieder verlassen. Der minimal erreichbare

Wert von  $M = 1$  würde einer Propfenströmung entsprechen. Das ist annähernd nur im Rohrreaktor, nicht aber im Rührkessel realisierbar.

#### **4.2.6 Mischmodelle**

Obwohl Mischvorgänge eine so große Bedeutung in der chemischen, pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie haben, können sie bis jetzt nicht vollständig theoretisch beschrieben werden. Makroskopische Beobachtungen können zwar mit Ergebnissen der Mischbemühungen korreliert werden, was jedoch fehlt, ist eine Beschreibung der Vorgänge auf molekularer Ebene, denn erst dort findet ja das eigentliche Ziel der Vermischung, die Reaktion, statt. Das Problem bei der mathematischen Lösung eines Mischvorgangs ist die Tatsache, dass hier sehr viele unterschiedliche Kräfte auf die beteiligten Teilchen einwirken, so dass nach außen zunächst der Eindruck entsteht, es handle sich um chaotisches Verhalten. Tatsächlich ist ein chaotisches Modell vermutlich ein Weg zur Lösung solcher Probleme: Es werden in einem Modell sehr viele Teilchen betrachtet, wobei jedem Teilchen alle gegebene Möglichkeiten offen stehen, sich entsprechend der Gegebenheiten, wie Temperatur- und Konzentrations- sowie Konvektions- und Gravitations-Einflüssen, zu verhalten. So eine Berechnung ist allerdings nicht mehr mit einem derzeit üblichen Arbeitsplatzrechner zu bewältigen. Wenn dann noch der Reaktionsablauf in das Modell integriert werden soll, wird der Aufwand so groß, dass auch größere Rechner schnell an ihre Grenzen gelangen. Aus diesem Grund werden in den verschiedenen Ansätzen für Modelle Vereinfachungen vorgenommen, die für das jeweils betrachtete Beispiel vertretbar erscheinen. In einer Diplomarbeit, deren Thema im Zusammenhang mit dieser Dissertation bearbeitet wurde, sind die verschiedenen Modelle ausführlich beschrieben [051].

### **4.3 Messmethoden für Mischprozesse**

Die Qualität der Durchmischung kann durch eine Reihe von Methoden untersucht werden. Dazu gehören chemisch-physikalische Methoden und rein chemische Methoden. Bei chemisch-physikalischen Methoden wird zum Beispiel die Leitfähigkeit von Elektrolyten ausgenutzt. Bei chemischen Reaktionen werden zum Beispiel Konkurrenzreaktionen verwendet, die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen. Darüber hinaus gibt es viele optische Methoden, wie z. B. die Laser-Doppler-Anemometrie (LDA). In diesem Kapitel sollen einige Methoden der oben genannten Gruppen kurz erläutert werden mit Ausnahme der in dieser Arbeit verwendeten chemischen Methoden, da diese im nachfolgenden Kapitel 4.4 ausführlicher erklärt werden sollen.

### 4.3.1 Verweilzeitverteilung

Eine grundlegende Charakteristik, die für die Mischgüte in kontinuierlich betriebenen Reaktoren eine entscheidende Rolle spielt, ist die Verweilzeitverteilung, wie sie von Danckwerts [123] eingeführt wurde. Mit der Verweilzeit wird die durchschnittliche Aufenthaltsdauer eines Fluidelements im Reaktor vom Eintritt durch den Zulauf bis zum Austritt aus dem Ablauf beschrieben [121]. Eine unüberlegte Anordnung von Zu- und Ablauf kann z. B. zu einer Kurzschlussströmung führen. Sollte ein Fluidelement innerhalb eines Reaktors den direkten Weg vom Zulauf zum Ablauf nehmen, ist für dieses Fluidelement die Möglichkeit zur Interaktion mit anderen Fluidelementen minimiert und somit die Möglichkeit zur Reaktion. In solch einem Fall würde das zudosierte Edukt kaum mit der Reaktionsmasse im Reaktor reagieren und nahezu unverändert den Reaktor über den Ablauf verlassen, ohne im wesentlichen mit der Reaktionsmasse im Reaktor vermischt worden zu sein. Ein anderes Extrem wäre eine Totzone innerhalb des Reaktors. Dabei handelt es sich um eine durch eine ungünstige Anordnung der Einbauten verursachte Zone nahezu unbewegten Fluids. Ein Fluidelement an dieser Stelle würde zwar mit anderen Fluidelementen in der gleichen Totzone über Diffusion reagieren können, jedoch würde kein Austausch mit der übrigen Reaktionsmasse im Reaktor stattfinden. Einmal dort angelangt würde das Fluidelement den Reaktor nicht mehr verlassen. Auch in diesem Fall würde keine Vermischung stattfinden. Beide Extreme würden die Ergebnisse einer Mischgüteuntersuchung stark verfälschen. Ein ideales Verweilzeitverhalten im Reaktor unter Vermeidung von Totzonen und Kurzschlussströmungen ist also Voraussetzung für Mischgütebetrachtungen.

In einem realen Reaktor finden sich alle zwischen diesen beiden Extremen denkbaren Zustände. Ein in den Reaktor eintretendes Fluidelement kann also auf unterschiedliche Weise mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zum Reaktorausgang gelangen. Die Verweilzeit ist für alle Fluidelemente unterschiedlich. Das führt zur Verweilzeitverteilung. Zur Charakterisierung der Verweilzeitverteilung wird üblicherweise die Altersverteilung am Reaktorausgang  $E(t)$  benutzt. Die Funktion  $E(t)$  beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teil  $n_t$  einer Menge  $n_0$ , welche zur Zeit  $t_0$  in den Reaktor gelangt ist, ihn nach der Zeit  $t$  wieder verlässt.

$$E(t) = \frac{\dot{n}_t}{n_0}$$

**Gleichung 4-14**

Zur Überprüfung der Verweilzeitverteilung wird der in den Reaktor fließenden Lösung am Eingang ein Signal aufgezwungen und dessen Änderung durch das System am Ausgang gemessen. Wichtig ist, dass das Signal den fluiddynamischen Zustand des Systems nicht ändert. Gleichzeitig muss aber eine physikalisch messbare Eigenschaft des Systems geändert werden, damit eine Betrachtung überhaupt möglich ist. Oft genutzt werden Eigenschaften wie

elektrische oder thermische Leitfähigkeit, eine Änderung des Absorptionsspektrums oder die Möglichkeit der radioaktiven Markierung.

In dieser Arbeit wird mit einem UV/Vis-Spektrophotometer die Änderung eines Absorptionsspektrums als Signal genutzt. Wird ein Rührkessel mit markierter Lösung gefüllt und dann die Markierung durch Einleiten nicht markierter Lösung kontinuierlich verdünnt, kann ein exponentieller Abfall der Intensität der Markierung beobachtet werden. Die Verweilzeitverteilung  $E(t)$  wird dann beschrieben durch:

$$E(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gleichung 4-15}$$

$\tau$  ist die rechnerische oder hydrodynamische Verweilzeit die sich nach Gleichung 4-6 aus dem Quotienten von Reaktorvolumen und Volumenstrom durch den Zulauf ergibt.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad \text{Gleichung 4-16}$$

In diesem Fall beschreibt  $E(t)$  wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein aus dem Ablauf tretendes Fluidelement noch aus dem ursprünglich im Reaktor vorhandenen markierten Vorrats kommt. Nach  $1 \cdot \tau$  sind es noch 37 %, nach  $5 \cdot \tau$  nur noch 0,7 %.

### 4.3.2 Leistungscharakteristik

Um den zum Mischen benötigten Energieaufwand zu bestimmen, werden Leistungscharakteristiken erstellt. Beim Rühren ist die für die Rühraufgabe nötige Energie proportional zum Leistungseintrag des Rührers. Die Leistung wird mit der Leistungskennzahl, der Newtonzahl  $Ne$ , angegeben. Sie ermöglicht Aussagen über die in das System eingebrachte Leistung. In die Newtonzahl fließen die Größen Rührerdrehzahl  $n$ , Rührerdurchmesser  $d$ , Dichte des gerührten Fluids  $\rho_{fl}$  und die Rührerleistung  $P$  ein (Gleichung 4-17). Sie ist eine Funktion von Reynoldszahl (Gleichung 4-18: abhängig von der Rührerdrehzahl  $n$ , dem Rührerdurchmesser  $d$  und der kinematischen Viskosität des gerührten Fluids  $\nu$ ) und Froudezahl (Gleichung 4-19: abhängig von Rührerdrehzahl  $n$ , Rührerdurchmesser, Dichte des gerührten Fluids  $\rho_{fl}$ , Dichteunterschied der zu rührenden Komponenten  $\Delta\rho$  und Schwerebeschleunigung  $g$ ). Bei einem Gas-Flüssigsystem vereinfacht sich die Froudezahl wegen  $\rho_{flüssig} \gg \rho_{gas}$ .

$$Ne = \frac{P}{n^3 \cdot d^5 \cdot \rho_{fl}} \quad \text{Gleichung 4-17}$$

$$Re = \frac{n \cdot d^2}{\nu} \quad \text{Gleichung 4-18}$$

$$Fr = \frac{\rho_{fl} \cdot n^2 \cdot d}{g \cdot \Delta\rho} \text{ vereinfacht } Fr = \frac{n^2 \cdot d}{g}$$

Gleichung 4-19

Mit der Reynoldszahl können Aussagen über die Strömungsverhältnisse im Reaktor getroffen werden (siehe Kapitel 4.2). Die Froudezahl  $Fr$  gibt das Verhältnis von Trägheitskräften zu Schwerekräften wieder. Sie spielt aber nur eine Rolle, wenn die zu rührenden Komponenten Dichteunterschiede aufweisen. Da die in dieser Arbeit charakterisierten kontinuierlich betriebenen Rührkessel hydrodynamisch gefüllt waren, und somit weder Trombenbildung noch Lufteintrag eintreten können, liegt kein Einfluss der Froudezahl vor, und sie muss nicht berücksichtigt werden.

Die Leistung  $P$  des Rührers kann direkt aus seinem gemessenen Drehmoment  $M$  nach Gleichung 4-20 ermittelt werden.

$$P = M \cdot 2 \cdot \pi \cdot n$$

Gleichung 4-20

Die kinematische Viskosität  $\nu$  kann direkt aus der Durchflusszeit  $t$  mit einem Ubbelohde-Viskosimeter nach Gleichung 4-38 bestimmt werden (siehe Kapitel 4.6.1).

Bei der Leistungscharakteristik handelt es sich in diesem Fall also um eine Auftragung der Newtonzahl gegen die Reynoldszahl.

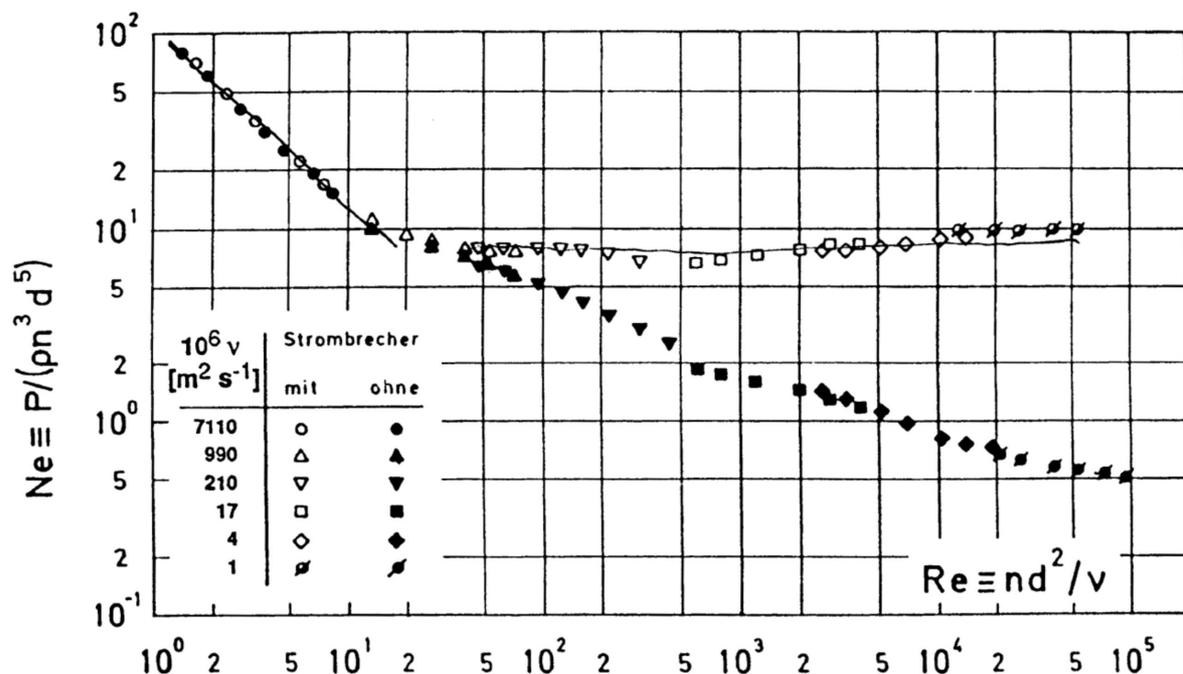


Abbildung 4-5: Leistungscharakteristik eines Blattrührers gegebener Geometrie und Einbaubedingungen (nach [118]).

Es können drei Bereiche nach ihrer Strömungsform unterschieden werden.

- Laminarer Bereich bei kleinen Reynoldszahlen ( $Re < 10$ ). Hier ist die Newtonzahl der Reynoldszahl umgekehrt proportional

$$Ne = const. \cdot \frac{1}{Re}$$

- Übergangsbereich mit Reynoldszahlen in der Größenordnung von  $Re = 10$  bis  $Re = 1.000$  von laminarer zu turbulenter Strömung. Hier gibt es für die Newtonzahl keinen funktionalen Zusammenhang zur Reynoldszahl.
- Turbulenter Bereich bei großen Reynoldszahlen ( $Re > 1.000$ ). Hier ist die Newtonzahl unabhängig von der Reynoldszahl konstant.

$$Ne = const.$$

Beim Erreichen des turbulenten Strömungsbereichs ist die Newtonzahl konstant, dies bedeutet, dass die Rührerleistung nur noch von der Rührerdrehzahl in der dritten Potenz abhängt. Das heißt, im turbulenten Bereich kann bei niedrigen Reynoldszahlen Energie eingespart werden, dies äußert sich aber in längeren Mischzeiten  $\theta$ . Daher wird zur Auslegung einer Anlage auch die Mischzeitcharakteristik zur Hilfe genommen.

### 4.3.3 Mischzeitbestimmung

Die Mischzeitcharakteristik ist eine Auftragung des Produkts aus der Mischzeit  $\theta$  und der Rührerdrehzahl  $n$  gegen die Reynoldszahl  $Re$  (siehe Kapitel 4.2.3). Eine Mischzeitcharakteristik gilt allerdings immer nur für einen ganz bestimmten Rührer in einem ganz bestimmten Reaktor. Sobald die verwendete Reaktorgeometrie von den bereits charakterisierten Geometrien abweicht, muss die Mischzeitcharakteristik neu bestimmt werden. Experimentell muss dafür vor allem die Mischzeit bestimmt werden.

Makromischzeiten in Rührkesseln werden experimentell bestimmt, indem mit Hilfe einer Sonde nach Zugabe eines Indikators die Schwankungen der Indikatorkonzentration aufgezeichnet werden. Der Mischvorgang ist beendet, sobald die Schwankungen unter einen festgelegten Wert von in der Regel  $\Delta c/c = 5\%$  gesunken sind. Die so erhaltene Mischzeit hängt vom Ort der Indikatorzugabe, der Position der Sonde und dem als Mischkriterium festgelegten Wert ab. Sehr häufig werden nach der Methode des **Farbumschlags** auch Farbstoffe als Indikator eingesetzt. Bei Rührkesseln mit optischem Zugang kann so visuell der gesamte Reaktor beurteilt werden. Dabei wird so vorgegangen, dass zunächst durch Zugabe eines Farbstoffs der Inhalt des Reaktors eingefärbt wird. Dabei kann natürlich keine Mischzeit bestimmt werden, da gefärbte Randbereiche im Reaktor die Sicht auf die inneren Bereiche verfälschen. Dann wird ein Entfärbungsmittel zugegeben und die Zeit bis zur vollständigen

Entfärbung bestimmt. Eine optoelektronische Detektion anstatt der üblichen visuellen Beurteilung kann subjektive Einflüsse ausschließen und so die Streuung der Ergebnisse minimieren. Sehr gebräuchlich sind Jod als Färbemittel, dessen Farbe durch Zugabe von Stärke intensiviert wird, und Thiosulfatlösung als Entfärbungsmittel. Bei der **Schlierenmethode** wird dem Reaktorinhalt eine kleine Menge eines gut löslichen Indikators mit abweichendem Brechungsindex gegeben. Die während des Mischprozesses entstehenden Schlieren sind gut zu sehen und verschwinden bei abgeschlossenem Mischprozess. Ebenfalls häufig als Indikator eingesetzt werden Salze wie z. B. KCl, welche die **Leitfähigkeit** des Mediums verändert. Ein Nachteil einer solchen Methode ist, dass mit den Sonden die Mischzeit punktuell bestimmt wird, das Ergebnis also von der Sondenposition abhängt. Während bei den optischen Methoden keine Beeinflussung der Strömung im Rührkessel stattfindet, wird durch die im Rührkessel befindlichen Sonden bei der Methode, welche die Leitfähigkeit nutzt, das Strömungsbild verändert. Eine Aussage über die molekulare Vermischung kann mit beiden Methoden nicht getroffen werden, da die Beobachtung in einem viel zu großen Maßstab stattfindet. Die optische Beurteilung von Farbunterschieden oder Schlieren kann nur in einem Bereich von minimal etwa 1 mm stattfinden und auch Leitfähigkeitsmesszellen können eine räumliche Ausdehnung im Millimeterbereich nicht unterschreiten.

Mit optischen Messmethoden können einige Nachteile der bisher beschriebenen Methoden umgangen werden. Sie sind berührungslos, wie die Farbumschlags- oder Schlierenmethode und sie sind objektiv, wie die Sondenmethoden. Gleichzeitig erlauben einige die Betrachtung eines größeren Bereiches und sind nicht auf punktuelle Messungen beschränkt. Die Ortsauflösung beträgt bis 0,05 mm. Von Nachteil ist, dass diese Methoden einem großen apparativen Aufwand bedeuten und sowohl kosten- als auch personalintensiv sind.

Mit der **Laser Doppler Anemometrie** (LDA) lassen sich berührungslos Geschwindigkeitsmessungen im Rührkessel vornehmen. Dazu wird das untersuchte Fluid mit sehr feinen Indikatorpartikeln, versetzt, die der Strömung schlupffrei folgen. Meist wird Titaniumdioxid mit einer Partikelgröße von ca. 1  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Die Partikel werden mit Laserlicht beleuchtet und aus dem reflektierten Licht deren Geschwindigkeiten ermittelt. Damit ist die lokale Fluidgeschwindigkeit bestimmt.

Mit der **Particle Image Velocimetry** (PIV) lassen sich Geschwindigkeitsverteilungen innerhalb einer ganzen Lichtschnittebene simultan bestimmen. Dazu wird das Fluid wie bei der LDA mit Indikatorpartikeln versetzt, die der Strömung folgen. In wässrigen Fluiden kommen häufig Glaskugeln mit einer Dichte von 1,1 g/mL und einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  zum Einsatz. Anhand von zwei in kurzem Zeitabstand aufgenommenen Aufnahmen, bei denen jeweils nur die Partikel innerhalb einer Lichtschnittebene von einem Laser beleuch-

tet werden, wird die Positionsänderung jedes Partikels bestimmt. Der Versatz eines jeden Partikels ergibt durch den Zeitabstand der beiden Aufnahmen geteilt seine Geschwindigkeit.

Die **Laser Induzierte Fluoreszenz** (LIF) ist eine Methode, mit der sich die Konzentration eines als Indikator zugegebenen Fluoreszenzfarbstoffes in einer ganzen Lichtschnittebene ermitteln lässt. Eine Eigenschaft eines Fluoreszenzfarbstoffes ist es, nur Licht einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren. Wenn der Farbstoff mit einem Laser geeigneter Wellenlänge angeregt wird, emittiert er Licht mit einer anderen Wellenlänge. Das von einer angeregten Ebene emittierte Licht kann also detektiert werden, ohne dass es beim durchqueren der Lösung gleich wieder von anderen Farbstoffmolekülen absorbiert wird.

#### **4.4 Chemische Reaktionen zur Mischgütebestimmung**

Chemische Methoden können Mischzeiten auf molekularer Ebene, also auch Mikromischzeiten bestimmen. Um die Mikrovermischung in einem Rührkessel zu erfassen, existieren verschiedene chemische Methoden. In dieser Arbeit kommt eine chemische Parallelreaktion, die Villiermaux-Dushman-Reaktion, zum Einsatz. Die Idee beim Einsatz einer chemischen Methode ist, dass durch Einmischen einer Reaktionskomponente in einen mit den Reaktionspartnern gefüllten Reaktor in Abhängigkeit vom Grad der Einmischung der zugeführten Komponente reproduzierbare Reaktionen ausgelöst werden, deren Produkte Aufschluss über die Güte der Einmischung erlauben. Die Reaktionen sollten ein möglichst einfaches und bekanntes Reaktionsschema haben, um fehlerhafte Analyseergebnisse aufgrund unzureichend nachvollziehbarer Reaktionswege zu vermeiden. Die Analyse der Produkte muss einfach und schnell gehen, genau und reproduzierbar sein. Die verwendete chemische Reaktion muss auch schneller als die Durchmischungsrate sein, da ansonsten die Mischgüten sehr effizienter Mischer nicht differenziert werden können, da die Reaktion unabhängig von der Vermischung wird. Einfache Reaktionsabläufe haben den Vorteil, dass nicht mehrere Parameter beachtet werden müssen. Dadurch können Parameter des Reaktionssystems verändert werden, um dieses in einem größeren Anwendungsbereich nutzen zu können. Eine schnelle und unkomplizierte Analyse der Reaktionsprodukte vermindert den apparativen Aufwand, der für die Analyse notwendig ist. Außerdem wird so unter Umständen eine Online-Messung möglich, wodurch eventuell auftretende Unregelmäßigkeiten während eines Versuchs sofort entdeckt werden können. Die Ursache für die Störung kann dann gegebenenfalls noch während des Versuchs erkannt und beseitigt werden. Außerdem erhöhen gut bekannte und einfach zu handhabende Messmethoden die Reproduzierbarkeit. Nicht zuletzt ist es wünschenswert, dass die verwendeten Chemikalien weder umweltgefährlich noch gesundheitsschädlich oder gar giftig sind. In der Literatur sind viele verschiedene geeignete chemische Reaktionssysteme beschrieben ([027] gibt einen guten Überblick).

Es wird zwischen drei verschiedenen Reaktionstypen unterschieden. Einzelreaktionen des Typs  $A + B \rightarrow C$ , aufeinander folgende, konsekutive, Konkurrenzreaktionen des Typs  $A + B \rightarrow R$  und  $R + B \rightarrow S$  sowie parallele Konkurrenzreaktionen des Typs  $A + B \rightarrow R$  und  $C + B \rightarrow S$ .

Ein großer Nachteil einiger Reaktionssysteme ist allerdings die Giftigkeit der eingesetzten Substanzen. Eine Methode basiert z. B. auf der Umsetzung von Hydrazin welches giftig, ätzend und umweltgefährlich ist und außerdem als krebserregend gilt. Die Flüchtigkeit einiger Analyten, z. B. Ethanol, erschwert zudem die sichere Bewertung der Ergebnisse.

#### 4.4.1 Einzelreaktionen

Reaktionen des Typs  $A + B \rightarrow C$  haben den Vorteil sehr einfach aufgebaut zu sein. Ein typisches Beispiel sind die oft angewendeten Neutralisationsreaktionen (ein Überblick ist in [073] gegeben). Ihr Ablauf kann mit Hilfe des Farbumschlags eines Indikators verfolgt werden. Die Durchführung ist relativ einfach, die Analyse erfolgt visuell. Im zu untersuchenden Reaktor liegt eine mit Indikator versetzte Lösung vor, wobei der Indikator beim vorliegenden pH-Wert intensiv gefärbt sein sollte. Durch Zugabe einer Lösung, die den pH-Wert in der Weise ändert, dass sich der Indikator entfärbt, wird der Einmischvorgang beobachtbar. Die Mischzeit ergibt sich dann als die Zeit, die vergeht, bis im Reaktor keine Einfärbung mehr wahrnehmbar ist. Nachteile dieser Methode gibt es viele. Es ist immer eine direkte Beobachtung erforderlich, die zudem häufig schlecht zu quantifizieren ist. Auch lässt sich auf diese Weise kein Ergebnis festhalten. Das Resultat des Versuchs muss während des Versuchs beobachtet und aufgezeichnet werden. Außerdem ist es aufgrund der visuellen Analyse keine objektive Messmethode. Aus diesem Grund werden heute zur Untersuchung der Mischgüte komplexere Reaktionen den Einzelreaktionen vorgezogen.

#### 4.4.2 Konsekutivreaktionen

Bei aufeinander folgenden Reaktionen des Typs  $A + B \rightarrow R$  und  $R + B \rightarrow S$  muss im ersten Reaktionsschritt durch Zugabe von B zu A eine reaktive Spezies R gebildet werden, die dann mit noch vorhandenem B eine weitere Reaktion zu S auslöst. Hierbei kann die Durchmischung Einfluss auf das Produktverhältnis R zu S haben.

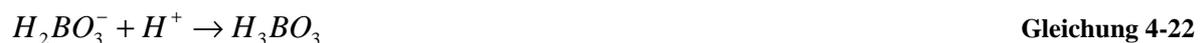
#### 4.4.3 Parallelreaktionen

Eine parallele Konkurrenzreaktion der Art  $A + B \rightarrow R$  und  $C + B \rightarrow S$  wird folgendermaßen eingesetzt. Durch die Zugabe von B zu einem Gemisch aus A und C entstehen die Produkte R und S und zwar in einem Verhältnis, dass sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen ergibt, denn diese beschreiben, wie schnell die Edukte A bzw. C mit dem zur Verfügung stehenden Edukt B im Sinne der jeweilige Reaktion abreagieren. Ist nun die Reak-

tion  $A + B \rightarrow R$  sehr schnell im Vergleich zur Reaktion  $C + B \rightarrow S$ , etwa im Verhältnis 1:100 bis 1:1000, kann davon ausgegangen werden, dass bei idealer Vermischung hauptsächlich Produkt R gebildet wird und nur ein verschwindend geringer Anteil an Produkt S entsteht. Eine Weiterreaktion von R oder S und auch die Rückreaktionen sollten ausgeschlossen werden. Auf diese Weise hat die Verwendung einer parallelen Konkurrenzreaktion den Vorteil, dass sich die Effektivität der Durchmischung anhand der Produktverteilung auch nach beendetem Versuch noch ablesen lässt. Durch die bekannte Menge an zugegebenem B muss auch nur ein Produkt, R oder S, analysiert werden.

#### 4.4.4 Villermaux-Dushman-Reaktion

Die in dieser Arbeit verwendete Reaktion, die so genannte Villermaux-Dushman-Reaktion [027], ist die parallele Konkurrenzreaktion einer Synproportionierung zwischen Iodid und Iodat zu Iod, welche durch Säure katalysiert wird (Gleichung 4-21), und einer Säure-Base-Neutralisation (Gleichung 4-22).



Die Gleichgewichtskonstante der Synproportionierungsreaktion ist mit  $K^{25^\circ\text{C}} = 10^{46} \text{ L}^6 \text{ mol}^{-6}$  so groß, dass die Reaktion praktisch quantitativ verläuft. Kern der Methode ist die spektroskopische Bestimmung des Triiodid-Gehaltes einer Reaktionsmischung nach Behandlung durch den zu untersuchenden Mischapparat. Wird Säure in einen Reaktor gegeben, welcher die Ionen  $I^-$ ,  $IO_3^-$  und  $H_2BO_3^-$  enthält, so laufen beide Reaktionen (Gleichung 4-21 und Gleichung 4-22) ab. Die Säure-Base-Neutralisation findet hierbei, aufgrund der durch den Grotthuß-Mechanismus sehr großen Geschwindigkeitskonstanten von  $k = 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [029], quasi unmittelbar statt. Die Synproportionierung hingegen ist etwas langsamer. Das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion kann wie folgt geschrieben werden [027, 100]:

$$r = k \cdot c_{I^-}^2 \cdot c_{IO_3^-} \cdot c_{H^+}^2 \quad \text{Gleichung 4-23}$$

$r$  = Reaktionsgeschwindigkeit,  $c$  = Konzentration

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist von der Ionenstärke ( $I$ ) abhängig [024, 027]:

$$\text{für } I < 0,16 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{gilt} \quad \log k = 9,28 - 3,66\sqrt{I} \quad \text{Gleichung 4-24}$$

$$\text{für } I > 0,16 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{gilt} \quad \log k = 8,38 - 1,51\sqrt{I} + 0,23I \quad \text{Gleichung 4-25}$$

Die Ionenstärke ist definiert durch:

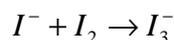
$$I = 0,5 \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

Gleichung 4-26

$n$  = Anzahl der Ionenarten  $i$ ,  $c$  = Konzentration der Ionenart  $i$ ,  $z$  = Ladung der Ionenart

Für eine in der Praxis übliche Ionenstärke von  $0,075 \text{ mol L}^{-1}$  ergibt sich so eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 1,9 \cdot 10^8 \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Während der Reaktion entstehen aus ionischen neutrale Verbindungen, so dass die Ionenstärke, und damit auch die Geschwindigkeitskonstante, während der Reaktion abnehmen. Der Effekt ist allerdings aufgrund eines Überschusses an eingesetztem Iodidionen, die für eine konstant hohe Ionenstärke sorgen, nur sehr gering, und zwar in der Größenordnung von  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  und daher zu vernachlässigen. Wie gefordert steht somit ein Reaktionssystem zur Verfügung, welches Geschwindigkeitskonstanten im Verhältnis von ca. 1:500 aufweist. Aus diesem Grund wird im Reaktor stets der weitest große Teil der zugegebenen Säure nach Gleichung 4-22 neutralisiert. Für die Synproportionierungsreaktion stehen nicht lang genug ausreichend Protonen zur Verfügung und nur ein sehr geringer Anteil wird nach Gleichung 4-21 Iod bilden. Dieser Anteil steigt aber, wenn die Säure nicht schnell genug gleichmäßig im Reaktor verteilt wird, da dann durch das rasche Abreagieren der örtlich nur begrenzt vorhandenen Borationen die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Ionen zur Säure den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Somit haben die auch vorhandenen Iodid- und Iodationen Zeit zu reagieren, bevor Base nachdiffundiert. Je besser allerdings das installierte Mischorgan arbeitet, umso gleichmäßiger und schneller die Homogenisierung stattfindet, desto gleichmäßiger wird auch die Säure im Reaktor verteilt. Dadurch bleiben umso weniger Möglichkeiten für die Synproportionierungsreaktion, da die Wahrscheinlichkeit, einen Bereich im Reaktor anzutreffen, der einen für die Reaktion genügend niedrigen pH-Wert aufweist, sinkt. Mit anderen Worten: je besser die Durchmischung des Reaktors ist, desto weniger Iod kann entstehen und umgekehrt je schlechter die Durchmischung desto mehr Iod wird generiert.

Das im Reaktor gebildete Iod reagiert mit im Überschuss vorhandenen Iodidionen zum Analyten Triiodid weiter.



Gleichung 4-27

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist mit  $K^{25^\circ\text{C}} = 736 \text{ L mol}^{-1}$  deutlich kleiner als die der Synproportionierung (Gleichung 4-21), die praktisch quantitativ verläuft ( $K = 10^{46} \text{ L}^6 \text{ mol}^{-6}$ ).

Der Segregationsindex  $X_S$  für die Villermaux-Dushman-Reaktion definiert sich, wie in Kapitel 4.2.4 ausführlich dargestellt, unter Berücksichtigung von Gleichung 4-27 zu:

$$X_S = \frac{n_{I_2} + n_{I_3^-}}{n_{H_3O^+}} \left( 2 + \frac{n_{H_2BO_3,0^-}}{3 \cdot n_{IO_3,0^-}} \right)$$

Gleichung 4-28

Das entstehende Triiodid absorbiert Elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich und lässt sich dadurch einfach quantitativ bestimmen. Es gibt zwei Absorptions-Maxima bei 351 nm und bei 287 nm. Da diese Nebenreaktion zum Analyten führt und somit den analytischen Zugang zur Villermaux-Dushman-Methode darstellt, wurde das Gleichgewicht dieser Reaktion im experimentellen Teil näher untersucht. Details zur Reaktion von Iodid und Iod zum Triiodid sind in Kapitel 6.3.4 zu finden.

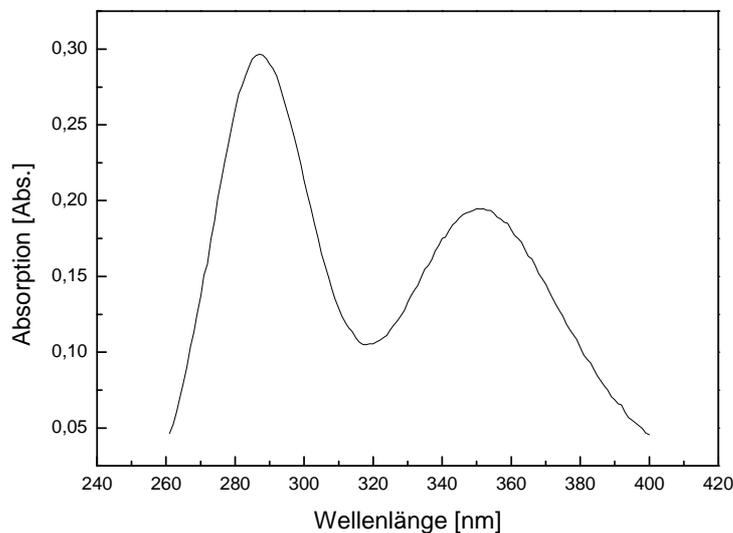
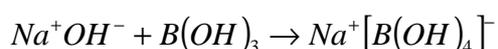


Abbildung 4-6: UV-Spektrum von einer I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Lösung. Die Maxima liegen bei 351 nm bzw. 287 nm.

Eine wichtige Rolle kommt bei der Durchführung dieser Reaktion dem pH-Wert zu. Da die Synproportionierungsreaktion stark vom pH-Wert abhängt, wie schon Gleichung 4-21 und Gleichung 4-23 zu entnehmen ist, ist darauf zu achten, dass die im Reaktor vorgelegte Lösung aus Kaliumiodid, Kaliumiodat und Borsäure einen so hohen pH-Wert aufweist, dass thermodynamisch kein Iod gebildet werden kann, ohne dass durch die Säurezugabe lokal der pH-Wert entsprechend sinkt. Der pH-Wert darf aber auch nicht so hoch sein, dass die Rückreaktion thermodynamisch begünstigt wäre, denn dann würde das durch Säurezugabe gebildete Iod wieder zu Iodid und Iodat disproportionieren, und es würde kein stabiler Analyt erhalten. Ein günstiger pH-Wert wird durch die gezielte Zugabe von Natronlauge erreicht. Natronlauge und Borsäure bilden ein Puffersystem aus Borsäure und dem Borat-Anion (Gleichung 4-29):



Gleichung 4-29

Dabei tritt die Borsäure als Lewissäure auf. Gleichung 4-22 müsste demnach richtig lauten:



Üblicherweise wird aber die kompaktere, vereinfachende Schreibweise von Gleichung 4-22 verwendet. Dies ist zulässig, da das bei der Reaktion nach Gleichung 4-30 gebildete Wasser gegenüber dem überwältigenden Überschuss an Wasser, welches als Lösungsmittel dient, vernachlässigt werden kann.

Der optimale Arbeitsbereich für die Villermaux-Dushman-Reaktion ist eng begrenzt und liegt bei einem pH-Wert von etwa 9. Borsäure hat einen pKs von 9,2, der Borsäure-Puffer puffert im Äquivalenzpunkt also um einen pH-Wert von 9,2. Da die unerwünschte Bildung von Iod bzw. der unerwünschte Abbau von Iod in der Lösung zu verfälschten Ergebnissen führt, wurde die Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert im experimentellen Teil näher untersucht. Details zur Bestimmung des optimalen pH-Wertes sind in Kapitel 6.3.2 beschrieben.

Kritik an dieser Methode betrifft hauptsächlich die mangelhaften Möglichkeiten zur Quantifizierung der Mikrovermischung. Ansätze zur Quantifizierung scheitern meist an unzureichenden Informationen über die tatsächlichen Vorgänge bei der Dushman-Reaktion [027]. So ist z. B. das oben angegebene Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 4-23) nicht allgemein gültig. An dieser Fragestellung wird schon seit über 120 Jahren geforscht [024, 025, 029, 096, 097, 098, 100]. So existieren neben dem hier angegebenen Gesetz fünfter Ordnung noch Vorschläge vierter und sechster Ordnung [025]. Trotzdem wird diese Testreaktion für die Mischgüte in der Literatur ausführlich beschrieben und intensiv genutzt.

Schaer et al. [010] bestimmen mit dieser Methode die Mischzeiten in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit eines Prallstrahls an verschiedenen Positionen in der Nähe des Rührers innerhalb eines Rührkessels. Bei Fließgeschwindigkeiten unterhalb einer bestimmten Grenze hängt die Mischzeit lediglich vom Energiebeitrag des Rührers ab, oberhalb einer bestimmten Grenze nur noch vom Energiebeitrag des Prallstrahls. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, in welchem beide Mischorgane einen Beitrag leisten. Panić et al. [013] haben die ursprünglich für halbkontinuierlich betriebene Rührkessel entwickelte [027] Villermaux-Dushman-Reaktion an die Anforderungen kontinuierlich betriebener Mikromischer angepasst und dabei auf die Bedeutung einer konstanten Säurekonzentration für vergleichbare Ergebnisse hingewiesen. Guichardon et al. [038] haben die Testreaktion auf viskose Medien angepasst und sich dabei für den Verdicker Glycerin entscheiden und kommen bis zu Viskositäten von 170 mPas. Sie kommen zu dem Schluss, dass HEC-Zusätze unter 0,5 % bleiben sollten und damit nicht höhere Viskositäten als 6,2 mPas erreicht werden. Hierzu kann zum einen angemerkt werden, dass erstens keine Begründung für die Zusätze < 0,5 % gegeben wird und zweitens HEC mit verschiedener Kettenlänge verfügbar ist und somit auch mit 0,5 % höhere

Viskositäten als 6,2 mPas erreichbar sein sollten (siehe Kapitel 7.7.3). Zum anderen tritt in dieser Arbeit durch die Glycerinzugabe eine pH-Wert-Absenkung auf, die durch Zugabe großer Mengen Natronlauge zum Puffersystem korrigiert werden soll. Dadurch wird das Puffersystem außer Kraft gesetzt und die Reaktion läuft nicht mehr unter kontrollierten Bedingungen ab. Monnier et al. [017] nutzen die Reaktion, um den Einfluss von Ultraschall (20 kHz, 540 kHz und 1.000 kHz) auf die Mischgüte zu untersuchen. Auch hier wird Glycerin als Verdicker eingesetzt. Die Versuche werden alle außerhalb des Pufferbereiches der Borsäure durchgeführt, da die Borsäure mit einer äquimolaren Menge (und nicht einem halben Äquivalent) Natronlauge deprotoniert wird. In einer zweiten Veröffentlichung [026] wird eine passende mit Ultraschallemitter versehene Reaktionskammer vorgestellt und untersucht. Fournier et al. erarbeiten nach dem experimentellen Teil [027] eine Idee für ein neues vereinfachtes Modell zur Mikrovermischung [028]. Kölbl et al. stellen fest [031], dass sich bei der Untersuchung von Mikromischern die Villermaux-Dushman-Reaktion nicht als Methode für quantitative Aussagen über die Mischgüte verwenden lässt. Ähnliche Bedenken können auch in dieser Arbeit geäußert werden. Ein qualitativer Vergleich kann unter präziser Angabe der Reaktionsparameter durchaus wertvolle Informationen liefern, eine quantitative Aussage über die Mischgüte im System lässt die Reaktion aber nicht zu. In einer Veröffentlichung von Kirschneck et al. [033] wird die Villermaux-Dushman-Reaktion als häufig eingesetzte Methode zur Beurteilung der Mischgüte von Mikrostrukturen genannt. Lin et al. messen mit der Methode in einem begastem Rührkessel die Mischgüte [093] und Liu et al. in einem Taylorreaktor [094]. Guichardon et al. fassen in einem ersten Teil die experimentellen Aspekte zur Villermaux-Dushman-Reaktion zusammen [024] und betrachten in einem zweiten Teil die Diskussion um die kinetischen Parameter der Dushman-Reaktion [025] und kommen hier zu dem Schluss, dass es sich um eine Reaktion fünfter Ordnung handelt (siehe auch weiter oben in diesem Kapitel). Bourne kritisiert in einer Veröffentlichung [029] die mangelhaften Kenntnisse über die wahre Kinetik der Dushman-Reaktion was seines Erachtens dazu führt, dass die verschiedenen Modellansätze so unterschiedliche Ergebnisse liefern und quantitative Aussagen mit der Villermaux-Dushman-Reaktion gewonnener Daten nicht zulassen.

## 4.5 Spektroskopie

Die in dieser Arbeit verwendete Bestimmungsmethode für den Analyten der chemischen Messmethode ist die UV/Vis-Spektroskopie. Mit Hilfe der Spektroskopie ist es einerseits möglich, Einblicke in Struktur und Aufbau von Verbindungen und Atomen zu erlangen. Andererseits ist es möglich, qualitative und quantitative Aussagen über die Zusammensetzung von Atom- oder Stoffgemischen zu treffen, wenn für die gesuchten Elemente oder Strukturen charakteristische Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie bekannt sind. Im Folgenden soll die verwendete UV/Vis-Spektroskopie kurz vorgestellt werden.

### 4.5.1 Elektromagnetische Strahlung

Spektroskopische Verfahren machen sich die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie zu Nutze. Materie kann elektromagnetische Strahlung bestimmter Wellenlänge absorbieren und ebenso elektromagnetische Strahlung bestimmter Wellenlängen emittieren. Das Elektromagnetische Spektrum erstreckt sich von langwelligen, niedrigerenergetischen Radiowellen ( $\lambda \sim 1 \text{ m}$ ) bis hin zu den energiereichen, kurzwelligen Gammastrahlen ( $\lambda \sim 1 \text{ pm}$ ). Mit dem Auge wahrnehmbar sind die Wellenlängen 380 nm (violett) bis 780 nm (rot). Die etwas langwelligere Infrarot-Strahlung empfindet der Mensch als Wärmestrahlung. Die kurzwelligeren ultravioletten Strahlen kann der Mensch nicht direkt wahrnehmen, aber er reagiert bei Bestrahlung mit Pigmentbildung in den Melanozyten, um die Hautzellen vor der Strahlung zu schützen. Es existieren je nach Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung verschiedene Arten der Spektroskopie. Mit Gammastrahlen lassen sich Kernzustände anregen, mit Röntgenstrahlen ( $\lambda \sim 100 \text{ pm}$ ) die Zustände innerer Elektronen untersuchen. UV/Vis-Spektroskopie ( $\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$ ), wie sie in dieser Arbeit angewendet wird, nutzt die Anregung von Valenzelektronen. Da die Valenzelektronen die Elektronen einer Verbindung sind, die an der Bindung beteiligt sind, lassen sich so verschiedene Verbindungen qualitativ und quantitativ bestimmen. Mit der Infrarotspektroskopie ( $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$ ) lassen sich Molekülschwingungen beobachten, mit Mikrowellen ( $\lambda \sim 1 \text{ cm}$ ) der Elektronenspin sowie mit Radiowellen der Kernspin.

Elektromagnetische Strahlung besitzt sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter. Die Wellennatur auf der Grundlage klassischer Sinusfunktion dient der Beschreibung von Wellenlängen, Amplituden, Frequenzen und Geschwindigkeiten elektromagnetischer Strahlung. Zur Beschreibung der Absorption oder Emission der Strahlung muss der Teilchencharakter des Lichtes betrachtet werden. Dabei wird die Strahlung in Energiepakete  $E$ , die Photonen unterteilt, welche über das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  mit der Strahlungsfrequenz  $\nu$  nach Gleichung 4-31 in direktem Zusammenhang stehen.

$$E = h \cdot \nu$$

**Gleichung 4-31**

Wird von Materie elektromagnetische Strahlung absorbiert, finden innerhalb der Materie ganz bestimmte Übergänge zwischen verschiedenen Energiezuständen statt. Diese Zustände sind nicht beliebig, da Elektronen, solange sie an ein Atom gebunden sind, nur diskrete Energiezustände annehmen können. Wird also von aus Teilchen aufgebauter Materie Energie aufgenommen, können dabei Elektronen angeregt werden, indem sie von einem dieser Zustände in einen höheren angehoben werden. Sie nehmen dabei eine Energie auf, die der Differenz der beiden Energiezustände entspricht. Es kann nun, um genau eine spezifische Zustandsänderung zu bewirken, die Materie elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt werden, die nach Gleichung 4-31 genau die Energie enthält, die zur Änderung des Zustandes nötig ist. Anders

angewendet kann auch ein breites Spektrum an Wellenlängen zur Verfügung gestellt werden, die Materie wird aber nur diejenige Wellenlänge absorbieren, die der Zustandsänderung entspricht. Genau das passiert bei einer Absorptionsmessung. Die zu untersuchende Materie, in dieser Arbeit in der Regel ein mit Ionen beladenes Fluid, wird elektromagnetischer Strahlung verschiedener Wellenlängen ausgesetzt, und es wird analysiert, bei welcher Wellenlänge die Materie wie viel der zur Verfügung gestellten Strahlung absorbiert. Bei der im folgenden beschriebenen Anregung werden in der Regel die an der Bindung beteiligten Valenzelektronen aus ihrem Grundzustand in den, entsprechend den quantendynamischen Auswahlregeln zulässigen, nächst höheren Zustand angeregt. Dies entspricht den HOMO-LUMO-Übergängen.

Bei den Zustandsänderungen der UV/Vis-Spektroskopie, den HOMO-LUMO-Übergängen, sind n-,  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Orbitale beteiligt. HOMO steht für highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Orbital eines Moleküls) und LUMO steht für lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls). Eine bei der Messung beobachtete Absorptionsbande entspricht im Prinzip einem konkreten Übergang. Dass keine Absorptionslinie nur einer bestimmten Wellenlänge, sondern eine breite Absorptionsbande zu beobachten ist, liegt daran, dass der Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand nach dem Franck-Condon-Prinzip von und zu vielen unterschiedlichen Vibrations- und Rotationszuständen stattfinden kann, die die eigentliche Linie verbreitern. Mit sehr Hochauflösenden Geräten können alle diese einzelnen Übergänge als separate Linien dargestellt werden, mit den üblichen Spektrophotometern ist das nicht möglich, so dass eine verbreiterte Linie, eine Bande eben, beobachtet wird. Außerdem können Stöße mit Lösungsmittelmolekülen oder Wechselwirkungen mit polaren oder Wasserstoffbrückenbindungen aufbauenden Lösungsmittelmolekülen zu einer Linienverbreiterung führen.

Die Quantifizierung geschieht dabei über das Lambert-Beersche Gesetz das besagt, dass die Absorption der Anzahl absorbierender Moleküle proportional ist.

$$A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gleichung 4-32}$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad \text{Gleichung 4-33}$$

A = Absorption, I = Strahlungsintensität nach Probendurchgang,  $I_0$  = Strahlungsintensität vor Probendurchgang,  $\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient, c = Konzentration der Probe in mol l<sup>-1</sup>, d = Schichtdicke der Messzelle in cm

Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nur bei kleinen Konzentrationen bzw. Schichtdicken, bei denen die Abhängigkeit einen linearen Verlauf aufweist. Bei hohen Konzentrationen ist der

Verlauf nicht mehr linear und geht bei 100 % Absorption in die Sättigung über. Über die Schichtdicke kann die Anwendbarkeit in einem größeren Bereich sichergestellt werden. Gebräuchlich sind Messzellen mit Schichtdicken zwischen 0,1 cm und 10 cm. Üblich sind Messzellen mit 1 cm Schichtdicke, so dass durch Wahl einer anderen Messzelle der lineare Bereich des Lambert-Beerschen Gesetzes um jeweils eine Größenordnung nach oben bzw. nach unten erweitert werden kann.

#### 4.5.2 Spektrophotometer

Die erste Komponente eines UV/Vis-Spektrophotometers ist die Strahlungsquelle. Besondere Anforderungen an eine Strahlungsquelle sind hohe Strahlungsleistung und -Stabilität. Dabei bieten sich für den ultravioletten Spektralbereich Deuterium-, Wasserstoff- oder Xenonlampen und im sichtbaren Bereich Wolfram-Halogenlampen an.

Das aus der Lichtquelle tretende Licht wird im Monochromator (Prisma und/oder Gitter) nach den zur Messung ausgewählten Wellenlängen zerlegt. Danach wird der Lichtstrahl auf den Sektorspiegel gelenkt. Dieser lässt das Licht abwechselnd durch die zu analysierende Substanz und durch ein Vergleichsmedium fallen. Das Vergleichsmedium kann, wie bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät, ein geräteinterner Vergleichsstrahl sein, der lediglich den Einfluss von Schwankungen der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Umgebungsluft berücksichtigt, oder eine vollwertige Messstelle, die z. B. mit einer mit Lösungsmittel gefüllten Vergleichsküvette besetzt werden kann. Zusätzlich lässt sich vor jeder Messung bzw. Messreihe eine Basislinie aufnehmen, die Schwankungen, wie sie von Versuch zu Versuch auftreten, beseitigt. Die Basislinie korrigiert aber keine Störungen, die während einer Messung auftreten. Die Lichtstrahlen werden anschließend im Detektor registriert, verstärkt und in ihren Intensitäten verglichen. Die Absorption wird dann von der Software aufgezeichnet.

Die unterschiedlichen Wellenlängen werden bei dem verwendeten Gerät sukzessive aufgezeichnet. Das bedeutet, wenn ein Spektrum aufgenommen werden soll, muss festgelegt werden, wie fein die Auflösung sein soll (Minimum: 0,15 nm) und wie lange jede Wellenlänge gemessen werden soll. Je länger die Messzeit je Wellenlänge ist, desto besser wird das Signal-Rausch-Verhältnis. Aus Wellenlängenbereich und Messzeit je Wellenlänge ergibt sich dann die Dauer für die Aufnahme eines Spektrums.

Bei Aufnahme eines Spektrums wird am Anfang, beginnend mit der ersten gemessenen Wellenlänge, die unberührte Lösung untersucht und am Ende der Messung, bei der letzten gemessenen Wellenlänge, die, gegenüber der ersten Wellenlänge, um die Messdauer gealterte Lösung analysiert. Sich sehr rasch verändernde Medien lassen sich auf diese Weise nicht analysieren, hierbei sollte sich die Messung dann auf exakt eine Wellenlänge beschränken. Der Vorteil bei der Aufzeichnung eines Spektrums liegt darin, dass ein Spektrum einen kontinu-

ierlichen Verlauf hat und somit Ausreißer oder Fehler in den Messungen besser erkannt werden können. Außerdem lässt sich nach der Aufzeichnung der kompletten Spektren bei der Datenauswertung immer noch jede beliebige Wellenlänge separat betrachten. Bei den in dieser Arbeit auftretenden Messaufgaben werden keine sich rasch verändernden Lösungen untersucht und damit ist auch die erreichbare Geschwindigkeit bei den Messungen ganzer Spektren ausreichend.

Bemerkenswert bei der Nutzung der Absorptionsspektroskopie ist, dass bei den Messungen idealerweise der mittlere Konzentrationsbereich genutzt werden sollte. Das Lambert-Beersche Gesetz kann zwar formell beliebige Konzentrationen als Absorption darstellen. Technisch allerdings ist das dadurch eingeschränkt, dass zum einen die Intensität der Lichtquelle schwankt und zum anderen der Detektor nur eine begrenzte Empfindlichkeit und Genauigkeit (Auflösung: 4 Dezimalstellen) besitzt, mit der er Intensitäten bestimmen kann. Außerdem tritt, wie bei allen elektronischen Geräten, im Detektor statistisches Rauschen auf. Bei der Bestimmung sehr geringer Absorptionen gibt die gerätetypische Genauigkeit (als Verhältnis der kleinsten messbaren Intensität zur Intensität des Referenzstrahls) zusammen mit dem Rauschen die Grenzen des messbaren Bereiches vor. Bei dem vorhandenen Gerät schwankt die Absorption um  $\pm 0,001$ , bei einer mit Basislinie korrigierten Aufnahme von Wasser. Das bedeutet: Signale mit einer Intensität im Bereich von 0,01 sind schon messtechnisch bedingt mit einem Fehler von  $\pm 10\%$  behaftet. Bei der Beurteilung sehr hoher Absorptionen greift ab einem bestimmten Wert allmählich der Logarithmus des Lambert-Beerschen Gesetzes. Eine Absorption von 0 bedeutet: 100 % des eingestrahltten Lichtes gelangen unbeeinflusst durch die Probe. Eine Absorption von 4 bedeutet: nur noch 0,01 % des eingestrahltten Lichtes gelangen unbeeinflusst durch die Probe. In diesem Bereich kann das Gerät den Unterschied zwischen den durchgelassenen Lichtmengen nicht mehr genau quantifizieren, denn das Rauschen in den Detektoren liegt in derselben Größenordnung, das Signal-Rausch-Verhältnis verkleinert sich mit ansteigender Absorption also zunehmend, wird also schlechter. Eine Lösung wäre eine längere Messdauer pro Wellenlänge.

## **4.6 Viskose Medien**

Da die Viskosität auf die Durchmischung in einem Rührkessel einen großen Einfluss hat (siehe Gleichung 4-1), sollten die Untersuchungen zur Mischgüte auch auf höherviskose Medien ausgeweitet werden. Dazu sind zunächst Kenntnisse über die Viskositätsmessung und die Klassifizierung viskoser Medien nötig. Abschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Verdicker vorgestellt.

### 4.6.1 Viskositätsmessung

Die meisten Viskositäten wurden in dieser Arbeit mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt. Ein Ubbelohde-Viskosimeter gehört zu den Kapillarviskosimetern und nutzt den Effekt der Schwerkraft. Es besteht aus einem Kapillarrohr (1), durch die das zu bestimmende Fluid fließt, einem Belüftungsrohr (2) und einem Befüllrohr (3), sowie aus einer Kapillare (7) mit Messgefäß (8) und Niveaugefäß (5). Über und unter dem Messgefäß sind die Ringmessmarken  $M_1$  und  $M_2$  angebracht. Der Abstand zwischen den beiden Messmarken legt die mittlere Druckhöhe ( $h$ ) und das Durchflussvolumen der Probe fest. Die Kapillare endet unten mit dem Niveaugefäß (5). Über dieses läuft die Probe aus dem Vorratsgefäß (4) nach oben durch die Kapillare in das Messgefäß. Je nach Betriebsweise, drückend oder saugend, werden durch einen Überdruck an Rohr (3) oder durch Ansaugen über Rohr (1) das Niveaugefäß, die Kapillare und das Messgefäß gefüllt. Nach Belüften von Rohr (2) reißt die Flüssigkeitssäule im Niveaugefäß ab und die Zeitmessung wird gestartet, sobald die Messmarke  $M_1$  erreicht ist.

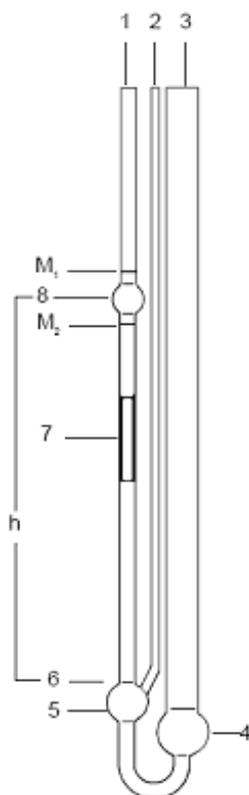


Abbildung 4-7: Aufbau des Mikro-Ubbelohde Viskosimeters

Bei automatisch arbeitenden Kapillarviskosimetern wird beim Durchgang der Grenzschicht Luft/Meßflüssigkeit bzw. Meßflüssigkeit/Luft durch die Meßmarken  $M_1$  und  $M_2$  ein elektrisches Signal erzeugt. Es wird als Start- und Stopp-Signal für den Zeitmessvorgang sowie als Statussignal für den automatischen Betrieb (Füllen oder Leeren der Kapillare) genutzt.

Die Fließeigenschaften eines Fluids, welches innerhalb der Kapillare fließt, lassen sich mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille beschreiben.

$$V = \frac{\pi \cdot \rho \cdot h \cdot g \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot l \cdot \eta} \quad \text{Gleichung 4-34}$$

$V$  = Volumen der Kapillare,  $\rho$  = Dichte des Fluids,  $h$  = Füllhöhe der Kapillare,  $g$  = Schwerkraftkonstante,  $r$  = Radius der Kapillare,  $t$  = Durchlaufzeit des Fluids,  $l$  = Länge der Kapillare,  $\eta$  = dynamische Viskosität des Fluids.

Das Gesetz kann wie folgt nach der dynamischen Viskosität umgestellt werden:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \rho \cdot h \cdot g \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot l \cdot V} \quad \text{Gleichung 4-35}$$

Auf der rechten Seite der Gleichung stehen viele Faktoren, die für ein bekanntes Viskosimeter zu einer Konstanten  $K$  zusammengefasst werden können. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung zu folgendem Ausdruck:

$$\eta = t \cdot \rho \cdot K \quad \text{Gleichung 4-36}$$

Dadurch kann die dynamische Viskosität durch Messung von Durchlaufzeit  $t$  und der Dichte  $\rho$  des Fluids sehr einfach bestimmt werden. Für die Berechnung der kinematischen Viskosität  $\nu$  muss lediglich die Durchlaufzeit  $t$  bestimmt werden (siehe Kapitel 4.6.2).

$$\nu = t \cdot K \quad \text{Gleichung 4-37}$$

Für sehr kurze Durchflusszeiten muss noch die Hagenbach-Couette-Korrektur ( $\vartheta$ ) für die gemessenen Zeit  $t$  eingeführt werden. Die Gleichung lautet also vollständig:

$$\nu = K \cdot (t - \vartheta) \quad \text{Gleichung 4-38}$$

Die Hagenbach-Couette-Korrektur ist für jede Kapillare tabelliert.

Das Gesetz von Hagen-Poiseuille gilt aber nur dann, wenn die Strömung innerhalb der Kapillare laminar ist. Das bedeutet, dass die Reynolds-Zahl entsprechend klein sein muss, damit die Strömung bei kurzer Laufzeit nicht zu schnell wird und in eine turbulente Strömung übergeht. Deshalb sollte die Wahl der Kapillare den Eigenschaften des zu messenden Fluids angepasst sein. Denn sollte die Strömung von laminar auf turbulent wechseln, sind die Ergebnisse nicht mehr vergleichbar. Der Grund hierfür ist, dass sich durch die Turbulenzen die Durchlaufzeit verändert. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Fluids muss die Probe bei der Messung konstant temperiert sein.

Da sich die Viskositäten der sehr hohen Konzentrationen des in dieser Arbeit verwendeten Verdickers HEC (siehe Kapitel 4.6.5) nicht mehr mit dem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmen ließen, wurden diese mit einem Rheometer im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke an der Universität Hamburg bestimmt.

#### 4.6.2 Newtonsche Medien

Werden Flüssigkeiten bewegt, tritt, durch die zwischen den einzelnen Molekülen wirkenden Kohäsionskräfte, eine innere Reibung auf. Wird eine Flüssigkeit zwischen zwei planparallelen Platten betrachtet, von denen die obere mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt wird, während die untere Platte ruht,  $v = 0$ , so wird sich die oberste Flüssigkeitsschicht mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegen, während die unterste still steht. Dazwischen wird sich ein Geschwindigkeitsgefälle ausbilden. Gleiten die einzelnen Flüssigkeitsschichten übereinander ohne sich zu vermischen, handelt es sich um eine laminare Strömung. Die Kraft  $F$ , die notwendig ist, um die obere Platte mit konstanter Geschwindigkeit  $v$  zu verschieben ist proportional der Fläche  $A$  und dem Geschwindigkeitsgradienten  $dv/dy$ , der auch als Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  bezeichnet wird.

$$F = \eta \cdot A \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Gleichung 4-39}$$

Mit der Scherspannung  $\tau = F/A$  folgt das Newtonsche Viskositätsgesetz:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Gleichung 4-40}$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\eta$  ist die dynamische Viskosität, ein Maß für die innere Reibung. Bei Newtonschen Fluiden herrscht zwischen  $\tau$  und  $\dot{\gamma}$  Proportionalität. Bei solchen Stoffen hängt die dynamische Viskosität nur von der Temperatur ab. Das Verhältnis aus dynamischer Viskosität  $\eta$  und der Dichte des Fluids  $\rho$  wird kinematische Viskosität  $\nu$  genannt.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Gleichung 4-41}$$

Die kinematische Viskosität  $\nu$  ist die Größe, die mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt werden kann (siehe Kapitel 4.6.1).

#### 4.6.3 Nicht-Newtonsche Medien

Bei nicht-Newtonschen Fluiden ist  $\eta$  nicht nur temperaturabhängig, sondern hängt auch von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  ab. Die Darstellung von  $\eta$  gegen  $\dot{\gamma}$  in Viskositätskurven verdeutlicht den Zusammenhang. Bei pseudoplastischen Fluiden wird die Viskosität durch steigende Scherung erniedrigt. Das liegt daran, dass sich nicht orientierte Teilchen in der Flüssigkeit unter Schereinwirkung in Fließrichtung orientieren, so dass sie besser aneinander vorbeipassend

gleiten können. Bei dilatanten Fluiden steigt die scheinbare Viskosität mit der Scherbeanspruchung. Hier bewirkt die Orientierung unter Schereinwirkung ein erschwertes aneinander Vorbeigleiten der Fluidschichten.

#### 4.6.4 Metzner-Otto-Konstanten

Sollen die Leistungscharakteristik für Newtonsche und nicht-Newtonsche Fluide verglichen werden, so fallen die Kurven dann zusammen, wenn die Reynoldszahl für das nicht-Newtonsche Fluid mit einer effektiven, also mit einer im Rührkessel bei gegebenen Bedingungen im Mittel vorherrschender, Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  gebildet wird.

$$\text{Re} = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta_{\text{eff}}} \quad \text{Gleichung 4-42}$$

Dazu muss aus rheologischen Messungen die Viskositätskurve, also die Auftragung der Viskosität  $\eta$  gegen die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  bekannt sein. Aus ihr wird die effektive Viskosität  $\eta_{\text{eff}}$  bei der für den vorliegenden Fall repräsentativen Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{\text{rep}}$  abgelesen. Nach einem Konzept von Metzner und Otto [049] besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Rührerdrehzahl  $n$  und der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ . So lässt sich die repräsentative Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{\text{rep}}$  aus der Rührerdrehzahl  $n$  berechnen.

$$\dot{\gamma}_{\text{rep}} = k \cdot n \quad \text{Gleichung 4-43}$$

Die Proportionalitätskonstante  $k$  hängt vom Rührertyp ab. So ist z. B. für einen Blattrührer  $k = 2,5$  [411 aus Zlokarnik] und für einen Scheibenrührer  $k = 11,5$  [104 aus Zlokarnik]. Es bleibt anzumerken, dass mit dieser Methode nur eine grobe Abschätzung vorgenommen werden kann die ausschließlich im laminaren Bereich gültig ist. Aus diesem Grund haben Wassmer und Hungenberg ein neues Modell mit Gültigkeit sowohl für den laminaren, als auch den turbulenten Strömungsbereich vorgestellt [003].

#### 4.6.5 Verdicker

Um Versuche bei höheren Viskositäten als wässrigen Lösungen durchführen zu können, wird nach Stoffen gesucht, die als Zusatz zur wässrigen Lösung in geringen Mengen die Viskosität im Bereich von 1 – 1000 mPas einstellen können. Dieser Stoff darf aber den Ablauf der Villermaux-Dushman-Reaktion nicht stören, er sollte sich inert verhalten. Er muss außerdem selbstverständlich wasserlöslich sein. Aus den drei Stoffgruppen der natürlichen organischen, der modifizierten organischen und der synthetischen Verdicker wurden mehrere Stoffe auf ihre Tauglichkeit als Verdicker untersucht.

Zu den **natürlichen organischen Verdickern**, wie sie aus der Lebensmittelindustrie bekannt sind, zählen z. B. Stärke, Pektin, Agar oder Gelatine. Der große Nachteil solcher Verdicker ist die einfache biologische Abbaubarkeit durch allgegenwärtige Bakterien. Da bei diesen Vorgängen im Allgemeinen die Kettenlänge reduziert wird und die Kettenlänge einen signifikanten Einfluss auf die viskositätserhöhenden Eigenschaften hat, ist somit keine reproduzierbare Viskosität einzustellen. Beim Abbau von Pektin entstehen außerdem kurzkettige Fettsäuren, so dass der pH-Wert beeinflusst werden könnte. Bei der Verwendung von Stärke tritt das Problem auf, dass möglicherweise entstehendes Iod komplexiert und damit die Weiterreaktion zum Analyten Triiodid verhindert wird. Aus diesen Gründen wurde von der Verwendung natürlicher organischer Verdicker abgesehen.

Zu den **modifizierten organischen Verdickern** zählen z. B. Methylcellulose (MC), Hydroxyethylcellulose (HEC) und Carboxymethylcellulose (CMC). Diese Verdicker können je nach Kettenlänge der Cellulose mit verschiedenen Molmassen hergestellt werden. Als Basis dient natürliche Cellulose. Cellulose besteht aus Glucopyranose-Untereinheiten mit je drei freien Hydroxygruppen. Diese können teilweise oder vollständig gegen Methyl-, Hydroxyethyl- bzw. Carboxymethyl-Gruppen ersetzt werden um die oben genannten Verdicker zu erhalten. Die drei Hydroxygruppen reagieren nicht gleich schnell. Die primäre Hydroxygruppe an 6. Position reagiert sehr viel schneller als die Gruppen an 2. und 3. Position. Wie viele der 3 Hydroxygruppen pro Glucopyranose-Untereinheiten in einem Produkt im Durchschnitt entlang einer Kette substituiert sind, gibt der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) an. Außerdem ist es möglich, dass bereits addierte Ethylenoxid-Einheiten durch ihre primäre Hydroxygruppe ebenfalls mit einem weiteren Molekül Ethylenoxid reagieren und sich eine Oligoethyleneinheit bildet. Der Molare Substitutionsgrad MS gibt an, wie viele Mole Ethylenoxid im Durchschnitt an einer Glucopyranose-Einheit addiert worden sind. Bei der Wahl eines solchen Produktes als Verdicker besteht die Schwierigkeit, genau die gleiche Qualität immer wieder beschaffen zu können. Von Charge zu Charge wechseln Kettenlängenverteilung der Cellulose und Substitutionsgrad beträchtlich. Andererseits können zur Herstellung verschieden viskoser Lösungen einfach unterschiedliche Produkte eingesetzt werden, die die gewünschte Viskosität schon bei geringem Massenanteil einstellen können. Als Nachteil bleibt zu nennen, dass derartige Lösungen, im Gegensatz zum rein wässrigen, nicht-Newtonsches Verhalten zeigen. Als Grund sind die großen Kettenlängen der Moleküle zu nennen, die Molmassen liegen bei einigen hunderttausend Gramm pro Mol.

Zu den **synthetischen Verdickern** zählen Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Polyethylenglykol (PEG). Diese Verdicker sind in gleich bleibend guter Qualität verfügbar und, so wie die modifizierten organischen, in verschiedenen Molmassen erhältlich. Allerdings liegen die Molmassen eine Größenordnung unter denen der modifizierten organi-

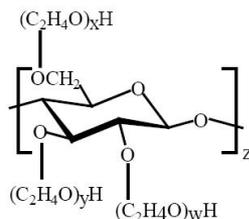
schen Verdicker. Aus diesem Grund sind deutlich höhere Zusätze nötig. Als ungeeignet hat sich PVP gezeigt, da es Komplexe mit Iod bildet. Erste Versuche mit PVA haben gezeigt, dass die Viskositätserhöhung, die mit wasserlöslichem PVA im unteren Konzentrationsbereich möglich ist, vermutlich nicht ausreichend ist. Aus diesen Gründen wird PEG in dieser Arbeit näher untersucht werden.

Die verdickende Wirkung wird bei all diesen Stoffen durch die Bildung eines Gels hervorgerufen. Handelt es sich beim Lösungsmittel um Wasser, wird von Hydrogelen gesprochen. Dabei findet eine Aggregation von Wassermolekülen statt. Der zunächst als Feststoff in die Lösung gegebene Verdicker quillt dabei auf, so dass die Ketten auf ganzer Länge mit dem Lösungsmittel interagieren können.

In dieser Aufzählung nicht enthalten ist **Glycerin**. Glycerin wird in der Literatur im Zusammenhang mit der Villermaux-Dushman-Reaktion als geeigneter Verdicker erwähnt, allerdings nur für Viskositäten bis ~170 mPas. Glycerin ist kein Verdicker im eigentlichen Sinne denn es wird kein Gel gebildet. Reines Glycerin besitzt aber eine Viskosität von etwa 1500 mPas. Durch Verdünnen mit Wasser (1 mPas) lassen sich verschiedene Viskositäten einstellen. Allerdings nimmt die Viskosität nicht linear zum Mischungsverhältnis ab. So hat z. B. eine Mischung aus 33 % Glycerin und 67 % Wasser nur noch eine Viskosität von 2,5 mPas. Für Versuche bei Viskositäten von einigen hundert mPas ist Glycerin also nicht geeignet, da es irrig ist, anzunehmen, dass die Reaktionsbedingungen für eine Reaktion in wässriger Lösung nicht gestört werden, wenn über die Hälfte der umgebenden Moleküle nicht Wasser sondern Glycerin ist. Für Untersuchungen bei Viskositäten bis 10 mPas kann Glycerin jedoch eine Lösung darstellen. Glycerin hat außerdem den Vorteil, dass die Lösung newtonsches Verhalten zeigt.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Verdicker sind HEC, PEG und Glycerin.

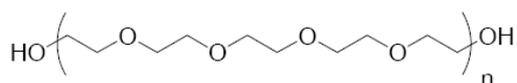
**Hydroxyethylcellulose** wird technisch durch Veretherung von Alkalicellulose mit Ethylenoxid hergestellt. Alkalicellulose wiederum wird aus Cellulose durch Substitution der Hydroxygruppen hergestellt. Dazu wird die Cellulose in wässriger Natronlauge gequollen, worauf eine Derivatisierung, z. B. durch eine William'sche Ethersynthese erfolgt. Die Struktur von HEC ist in Abbildung 4-8 dargestellt. HEC sind als gelblich-weißes, geruchs- und geschmackloses Pulver mit unterschiedlichen Molmassen, und damit verbunden mit verschiedenen Lösungs-Viskositäten erhältlich. Handelsübliche Produkte haben einen DS von 0,85 – 1,35 und eine Molmasse von 500.000 Gramm pro Mol.



**Abbildung 4-8: Strukturformel von Hydroxyethylcellulose.  $z$  = Polymerisationsgrad,  $x, y, w$  = Hydroxyethylgruppenanzahl. Die Summe von  $x, y$  und  $w$  ergibt den MS-Wert.**

Im Vergleich zur Cellulose, welche in Wasser nicht löslich ist, ist HEC ab einem DS von ca. 0,6 in Wasser, sowie in einigen organischen, wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln löslich. Der Grund dafür sind die geschwächten intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. In der Cellulose ist die freie Drehbarkeit der glykosidischen Bindung zwischen der 3-Hydroxygruppe und dem endocyclischen O-Atom benachbarter Anhydroglucoseeinheiten durch die Wasserstoffbrücke behindert. Durch die Substitution der Hydroxygruppen wird diese stabile Grundkonformation verändert, wodurch sie wasserlöslich wird. Die wässrigen HEC-Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderung des pH-Wertes oder Elektrolyt-Zusatz.

**Polyethylenglykole**, auch Polyethylenoxid (PEO), sind langkettige Glykolether, deren Grundeinheit das Monomere  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  ist. Die Struktur ist in Abbildung 4-9 gezeigt. PEGs werden durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid in Gegenwart von Natriummethylat oder Alkalihydroxid hergestellt, wobei Wasser und Monoethylenglykol oder Diethylenglykol als Startmoleküle verwendet werden können. Nach Erreichen der gewünschten Molmasse wird die Reaktion durch Zusatz einer Säure abgebrochen. Die Synthese kann auch säurekatalysiert ablaufen, und wird dann basisch abgebrochen. Polyethylenglykole haben Molmassen im Bereich von ca. 200 – 5.000.000 g/mol. Bei der Benennung wird der Ausdruck PEG zusammen mit einem Zahlenwert, der die mittlere Molmasse angibt, verwendet. PEG 10.000 hat z. B. eine mittlere Molmasse von 10.000 g/mol. In Abhängigkeit von der Molmasse liegt es in flüssiger (bis 600 g/mol) oder fester Form (ab 800 g/mol) vor.



**Abbildung 4-9: Struktur des Polyethylenglykols.**

Polyethylenglykole sind chemisch inert, wasserlöslich, sehr hydrolysestabil, bei höheren Temperaturen aber oxidationsempfindlich. Ihre chemische Reaktivität wird durch die endständigen Hydroxyfunktionen bestimmt, die leicht verestert oder verethert werden können. Die flüssigen PEGs sind hygroskopisch. Die Fähigkeit Wasser aufzunehmen nimmt mit steigender Molekülmasse ab. Die festen PEGs sind nicht hygroskopisch. Die Polymere sind nicht

flüchtig und zersetzen sich erst bei Temperaturen über 220 °C. Sie zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in Wasser von über 500 g/L aus. Wässrige Lösungen haben auffallende rheologische Eigenschaften: verschiedene PEG-Lösungen zeigen zum Teil starke Viskoelastizität. In Wasser bewirken schon minimale Polyethylenglykolenmengen die Herabsetzung des Reibungswiderstandes. Des Weiteren sind PEGs nicht toxisch und können daher als Wirkstoffträger in der Pharmazie, in industriellen Anwendungen, sowie der zellbiologischen Forschung eingesetzt werden. Von der WHO wurde ein ADI-Wert (Acceptable Daily Intake, erlaube Tagesdosis) für PEG in Nahrungsmitteln von 10 mg/kg Körpergewicht festgelegt.

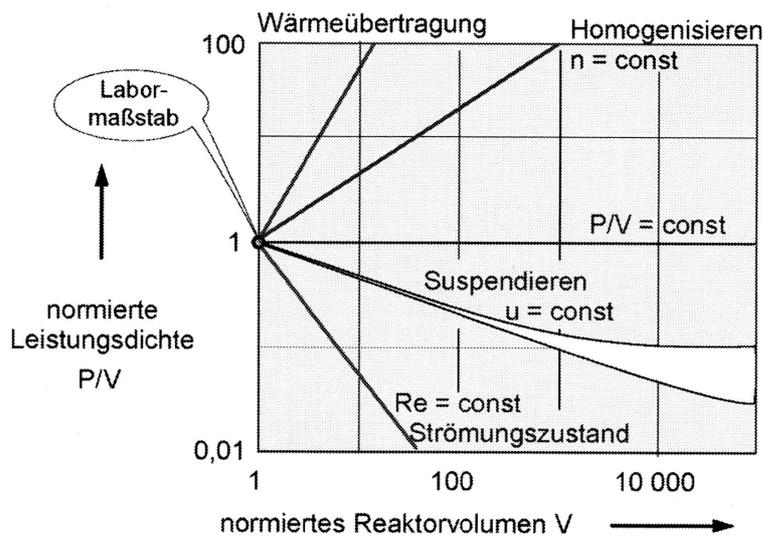
**Glycerin** ist der dreiwertige Alkohol von Propan. Die Bezeichnung nach IUPAC ist 1,2,3-Propantriol. Glycerin entsteht als Nebenprodukt bei der Verseifung von Fetten und Ölen zu Fettsäuren in der petrochemischen und Nahrungsmittelindustrie. In zunehmend großen Mengen fällt Glycerin derzeit auch bei der säurekatalysierten Umesterung von pflanzlichen Ölen mit Methanol zur Biodieselherstellung an.

#### 4.7 Maßstabsvergrößerung

Wie die meisten Grundoperationen, gehört auch das Mischen zu den maßstabsabhängigen Vorgängen. Es ist deshalb wichtig zu wissen, wie die Auslegung und Dimensionierung einer neu zu errichtenden technischen Anlage erfolgen muss. Dafür soll in dieser Arbeit auf Basis eines kleinen Rührkessels mit 0,5 Litern Volumen eine Großausführung mit 5 Litern Volumen unter der Voraussetzung geometrischer Ähnlichkeit ausgelegt werden, um zu überprüfen, ob damit in beiden Rührkesseln das gleiche Prozessergebnis erzielt wird.

Die Maßstabvergrößerung, auch Scale-up (vergrößern, erweitern) genannt, ist ein Begriff der Verfahrensentwicklung [122]. Meist werden für ein Verfahren mit kleinen Laboraufbauten, oft im klassischen Rundkolben mit einem Volumen von ca. 1 Liter, erste Versuche unternommen und chemische und verfahrenstechnische Parameter optimiert. Um größere Mengen eines Produktes, beispielsweise für Anwendungstests, herzustellen, werden dann Versuche in einer kleinen Technikumsanlage, oft einem Rührkessel, mit einem Volumen von ca. 10 Litern durchgeführt. Soll nun eine industrielle Produktionskapazität erreicht werden, können, um das gleiche Produkt wie in Labor und Technikum zu erhalten, einfach viele dieser kleinen Rührkessel parallel betrieben werden. Das ist mit einem enormen technischen Aufwand verbunden, der ökonomisch kaum zu vertreten ist, schließlich benötigt jeder dieser einzelnen Reaktoren eine separate Verbindung zu den Edukt- und Produktströmen sowie meist eine Heiz-/Kühl-Regelung und einen Rührerantrieb. Deshalb wird diese Art der Maßstabsvergrößerung nur angewendet, wenn keine Alternative vorhanden ist. Wenn die Reaktion auch in einem Rohrreaktor zufriedenstellend zu betreiben ist, kann ein etwas effizienterer Weg beschritten werden. Wenn im Technikum ein einzelner Rohrreaktor wie gewünscht arbeitet, kann eine

große Anzahl an parallel geschalteten Rohrreaktoren in einem Mantelreaktor zusammengefasst werden. Es wird nur ein Eduktzulauf benötigt, es ist nur ein Produktstrom abzuführen, und es ist auch nur eine Heiz-/Kühlregelung notwendig. Hierbei treten die ersten Probleme auf. Wenn der Reaktor beheizt oder gekühlt werden soll, muss darauf geachtet werden, dass die Heiz- oder Kühlleistung auch bei allen Rohren in gleichem Maße ankommt. Auch die Gleichverteilung des Eduktstromes auf alle Rohre, eine Bedingung für ein einheitliches Produkt, muss sichergestellt sein. Die größten Probleme treten allerdings auf, wenn ein Rührkessel einfach in seinem Volumen vergrößert wird und trotzdem das gleiche Produkt wie im Technikum liefern soll. So ist z. B. klar, dass bei einem über die Reaktorwand gekühlten, zylindrischen Rührkessel die Abfuhr der Wärme bei einem kleinen Laborrührkessel mit 10 cm Durchmesser und 10 cm Höhe wesentlich einfacher zu erreichen ist, als bei einem um den Maßstabsfaktor 10 größeren Technikumsrührkessel mit 100 cm Durchmesser und 100 cm Höhe. Der Grund ist, dass die Oberfläche mit der zweiten Potenz, das Volumen dagegen mit der dritten Potenz steigt, wodurch sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen dramatisch verringert. Der Laborrührkessel hat bei einem Volumen von 0,79 Litern eine Oberfläche von 0,047 m<sup>2</sup>. Der Technikumsrührkessel hat bei einem, im Vergleich zum Laborrührkessel, 1.000-fachen Volumen von 790 Litern eine, im Vergleich zum Laborrührkessel, nur 100-mal so große Oberfläche von 4,7 m<sup>2</sup>. Das bedeutet, dass pro m<sup>2</sup> 10-mal mehr Wärme abgeführt werden muss. Dies ist nur ein Beispiel. Ähnlich verhält es sich mit anderen Parametern. Soll ein Verfahren von einem Laborrührkessel mit 0,79 Litern Inhalt auf einen Produktionsrührkessel mit 79.000 Litern Inhalt vergrößert werden, dabei aber die Mischzeit und damit die Rührerdrehzahl von z. B. 300 U/min beibehalten werden, so steigt die dafür notwendige Rührleistung von ~0,4 Watt auf ~80.000.000 Watt, was utopisch hoch und nicht zu realisieren wäre. Das Büche-Theorem  $P/V = \text{const.}$ , das besagt, dass bei der Maßstabsvergrößerung die Leistung pro Volumen konstant gehalten werden sollte, findet bei einer Maßstabsvergrößerung in dieser Größenordnung seine Grenzen, denn Temperatur- und Konzentrationsfelder, wie sie im Laborrührkessel geherrscht haben, lassen sich damit nicht im Produktionsmaßstab realisieren.



**Abbildung 4-10:** Spezifische Rührerleistung  $P/V$  eines Rührkessels als Funktion des Volumens  $V$  in normierter Form für verschiedene Scale-up-Kriterien (nach [122]).

Trotzdem arbeiten viele Reaktoren, die nach dem Büche-Theorem ausgelegt wurden, erfolgreich. Das legt den Schluss nahe, dass die Frage nach den Kriterien für die Maßstabsvergrößerung sich nicht nach den technischen Parametern des Rührkessels richten muss, sondern nach den chemischen Parametern der im Rührkessel ablaufenden Reaktionen. Hier kann nämlich ganz einfach nach drei Fällen unterschieden werden. Erstens, die Kinetik der Reaktion hängt nicht oder nur in geringem Maße von den Temperatur- und Konzentrationsfeldern im Reaktor ab. Dann gibt es eine einfache Lösung, die Maßstabsvergrößerung ist problemlos möglich, es kann der gleiche Reaktor, im Rahmen der technischen Möglichkeiten vergrößert, verwendet werden. Zweitens, die Kinetik der Reaktion hängt sehr stark von den Temperatur- und Konzentrationsfeldern im Reaktor ab. Auch in diesem Fall gibt es eine einfache Lösung, denn dann kann keine Maßstabsvergrößerung durchgeführt werden, und es muss die Triviallösung, der Parallelbetrieb vieler kleiner Reaktoren, angewendet werden. Die meisten Fälle werden dazwischen liegen, so dass überprüft werden muss, welche Parameter für das erfolgreiche Durchführen der Reaktion nicht verändert werden dürfen, wo Abweichungen toleriert werden und wie die betroffenen Parameter bei der Maßstabsvergrößerung eingehalten werden können. Um das nicht erst nach dem großen Sprung von der Labor- zur Produktionsanlage herauszufinden, folgt in der Praxis auf die Laborversuche im Rundkolben und den Versuchsaufbau im Technikum eine Pilotanlage als letzter Schritt auf dem Weg zur Produktionsanlage. Diese Anlage dient später gleichzeitig als Versuchsstand zur Optimierung und zur Fehlersuche, da die Produktionsanlage, um effektiv arbeiten zu können, ununterbrochen in Betrieb sein muss.

Parameter, die bei der Maßstabsvergrößerung beachtet werden müssen, werden in dimensionslosen Kennzahlen ausgedrückt. Das bedeutet, dass Verhältnisse von physikalischen Größen die einen Prozess oder Zustand beschreiben, derart gebildet werden, dass sich die Einhei-

ten gegeneinander herauskürzen lassen. Auf diese Weise gebildete Kennzahlen sind maßstabsunabhängig. Sie sind rein empirisch ermittelt und basieren auf der Ähnlichkeitstheorie, sind also nur gültig, wenn sich die Prozesse bzw. Zustände durch dasselbe mathematische Modell beschreiben lassen. Einige Kennzahlen, die auch in dieser Arbeit Verwendung finden, sind die Reynoldszahl  $Re$  oder die Newtonzahl  $Ne$ . Mit der Reynoldszahl wird der Zustand der Strömungsverhältnisse beschrieben. Eine hohe Reynoldszahl charakterisiert eine turbulente Strömung, eine niedrige eine laminare Strömung. Mit der Newtonzahl wird der Leistungseintrag eines Rührers in einen Rührkessel beschrieben.

## 5 Problemstellung

Die Problemstellung dieser Arbeit ergab sich aus einer konkreten Frage nach der Durchmischungsrate in einem Polymerisationsreaktor und den Möglichkeiten diese zu messen. Bei der Verfahrensoptimierung einer komplexen Polymerisationsreaktion mit vielen Reaktionskomponenten, unter anderem einem Redox-Initiatorsystem mit zwei Komponenten, mehreren Monomeren sowie einem System zur Kontrolle des pH-Wertes, trat die Frage nach der Bedeutung der Vermischung der Reaktionspartner untereinander auf. Erste Hinweise auf die Notwendigkeit einer raschen und hochgradigen Vermischung haben sich während der Vorarbeiten ergeben. Nach dem Austausch eines Rührkessel-Vormischers gegen einen neuartigen Hochenergievormischer mit überdimensioniertem Antrieb und somit großem Leistungseintrag in die zu mischende Lösung stiegen Ausbeute und Selektivität der Reaktion signifikant an.

Die Optimierung der Versuchsanlage erfolgte in diesem Fall allerdings allein produktorientiert. Die Fähigkeit zur Maßstabsvergrößerung des Systems wurde dabei aus den Augen verloren. Um aber in den Produktionsmaßstab zurückkehren zu können, müssen alle Anlagenteile fähig zur Maßstabsvergrößerung sein, einschließlich dieses Vormischers. Außerdem ist die Verwendung einer überdimensionierten Mischapparatur aus ökonomischer Sicht nicht vertretbar. Die Verwendung eines Standard-Rührkessels ist hier erste Wahl, da dessen Maßstabsvergrößerung anhand reichlich vorhandener empirischer Daten und vieler theoretischer Modelle einfach durchgeführt werden kann.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Mischverhalten eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels mit Hilfe einer mischsensitiven Reaktion zu untersuchen und Hinweise für mögliche Optimierungen zu liefern. Dazu musste zuerst ein System zur Verfügung stehen, mit dem die Mischleistung verschiedener Aufbauten analysiert und verglichen werden kann. Gut geeignet für die Bestimmung der Durchmischung sind Methoden, die die Beschaffenheit des Mediums nur geringfügig ändern. Eine oft verwendete Methode ist die Konduktometrie, bei der zwei Medien miteinander vermischt werden, deren einziger Unterschied der Salzgehalt und damit die Leitfähigkeit ist. Aber auch Einfärbemethoden ändern die physikalischen Eigenschaften der Medien, bis auf die Farbänderung, praktisch nicht.

Ein Nachteil der Leitfähigkeitsmethode ist die Notwendigkeit Messzellen in die Mischapparatur einbauen zu müssen, so dass zwangsweise deren Strömungsbild und damit deren Mischverhalten gestört wird. Dies trifft besonders bei kleinen Mischapparaten zu. Auch die zur Verfügung stehenden Mischapparate spielen also eine Rolle bei der Auswahl der Untersuchungsmethode. Findet z. B. die Vermischung in einer Apparatur aus einem optisch dichten Material wie Stahl oder PTFE statt, können optische Methoden wie PIV, LDA oder LIF, nicht angewendet werden.

Aus den genannten Gründen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Optimierung eines bekannten chemischen Systems zur Charakterisierung der Mischgüte, der Villermaux-Dushman-Reaktion. Die Verwendung einer chemischen Reaktion zur Bestimmung der Mischverhältnisse in einem Mischelement kann phänomenologische Daten zum Geschehen an den Phasengrenzflächen der vermischten Fluide liefern und so helfen, einen optimalen Aufbau der Mischapparatur zu erreichen.

Für die Untersuchung der Mischgüte mit der Villermaux-Dushman-Reaktion ist es notwendig, zunächst das verwendete Reaktionssystem eingehend zu untersuchen, zu optimieren und zu modifizieren, um aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Im Verlauf der Arbeit werden dazu alle erforderlichen Parameter die den Messaufbau betreffen wie z. B. Dosier- und Messpunkt einer Komponente und chemische Parameter wie Konzentrationen, pH-Wert, oder Gleichgewichte genauer untersucht und für den Einsatz im kontinuierlich betriebenen Rührkessel angepasst.

In den **Vorversuchen zur Villermaux-Dushman-Reaktion** (Kapitel 6.3) werden der Abbau des Analyten Triiodid in Lösung, das Gleichgewicht zwischen Iod, Iodid und Triiodid und die pH-Abhängigkeit der Triiodid-Bildung untersucht. Des Weiteren wurde ein Verdicker gesucht, der es ermöglichen soll die Villermaux-Dushman-Reaktion auch in höherviskosen Medien als Wasser ablaufen zu lassen. Auch das Puffersystem wurde untersucht, insbesondere im Zusammenhang mit den Verdickern. Eine wichtige Erkenntnis lieferte die Untersuchung zur Abhängigkeit der Ergebnisse vom Verhältnis von Iodid zu Iodat in der Lösung.

Die Erkenntnisse aus den grundlegenden Versuchen wurden dann genutzt, um in **halbkontinuierlich betriebenen Reaktoren** Untersuchungen zur Mischgüte durchzuführen (Kapitel 6.4 und 6.5). Dabei wurden zum Teil Versuche aus der Literatur mit vorhersehbaren Ergebnissen durchgeführt, um zu überprüfen, ob mit der Methode reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Dazu wurden Dosierposition, Dosierdauer, Rührerdrehzahl und Rührertyp variiert.

Die Ergebnisse aus dem halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel und den Einzelversuchen sollten helfen, die Mischgüte **kontinuierlich arbeitender Reaktoren** untersuchen, bewerten und optimieren zu können. Dazu wurden der Einfluss von Dosierposition und Rührerdrehzahl bei verschiedenen Verweilzeiten und Viskositäten untersucht. Diese Versuche wurden zunächst in einem Rührkessel mit 0,5 Litern Volumen durchgeführt (Kapitel 6.6). Nach einer Maßstabsvergrößerung um den Faktor 2 (Kapitel 6.7), wurde ein zweiter Rührkessel mit 5 Litern Volumen angefertigt, der mit dem kleineren verglichen werden konnte. In diesen Reaktoren wurden auch Leistungscharakteristiken gemessen (Kapitel 6.8).

## 6 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil gliedert sich, wie in Kapitel 5 bereits erläutert, grob in drei Teile. Grundlegende Fragen zur Villermaux-Dushman-Reaktion werden in den Kapiteln 6.3 und 6.9 erörtert. Das Kapitel 6.3 befasst sich mit allen relevanten chemischen Aspekten der Reaktion um für die Versuche die optimalen Reaktionsparameter verwenden zu können. In Kapitel 6.9 werden die verschiedenen Verdicker für die Reaktion ausführlich untersucht. Versuche zur Mischgütecharakterisierung in halbkontinuierlich betriebenen Rührkesseln, zum Teil mit vorhersehbarem Ergebnis zur Überprüfung der Tauglichkeit der Reaktion, werden in den Kapiteln 6.4 und 6.5 vorgestellt. Versuche zur Mischgütecharakterisierung in kontinuierlich betriebenen Rührkesseln zur Beantwortung der in Kapitel 5 gestellten Fragen, werden in den Kapiteln 6.6 und 6.8 präsentiert, wobei der Maßstabsvergrößerung von 6.6 zu 6.8 ein eigenes Kapitel (6.7) gewidmet ist. Die ersten beiden Kapitel befassen sich mit der generellen Durchführung und Auswertung der Versuche (Kapitel 6.1) sowie mit den Kalibrierungen und Einstellungen der verwendeten Geräte (Kapitel 6.2). Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche werden in Kapitel 7 vorgestellt und diskutiert.

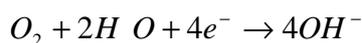
### 6.1 Versuchsdurchführung

Die Zugabe der Säure zum Reaktionsgemisch, der mit Borsäure und Natronlauge gepufferten Iodid-/Iodat-Lösung, geschieht in allen Fällen über eine Kanüle. Dabei bildet sich am Ende der Kanüle ein kleiner Säuretropfen. Durch die vorbeiströmende Lösung im Reaktionsgefäß werden je nach Größe des Tropfens und Fließgeschwindigkeit der Lösung Teile des Säuretropfens in das Gemisch davongetragen. Diese kleinen Säuremengen bilden vereinfacht gesehen kleine Tröpfchen oder im Extremfall bei sehr schneller Zudosierung Säurefäden in der Lösung, die durch die Strömung der sie umgebenden Flüssigkeit zum einen gedehnt und damit weiter verkleinert und zum anderen durch Diffusion langsam verdünnt werden. Es bilden sich dabei Grenzschichten zwischen der Säure und der strömenden Flüssigkeit. Je turbulenter und intensiver die Reaktionslösung durchmischt ist, desto mehr und größere Grenzschichten werden gebildet und umso rascher kann die Säure abreagieren. Im anderen Extremfall, bei sehr langsamer Zudosierung, findet die Reaktion schon innerhalb des Kanülenendes mit am Kanülenende vorbeiströmender und durch Turbulenzen auch in das Innere des Kanülenendes hineingetragener Reaktorlösung statt.

An den Grenzschichten kommt es zur Diffusion der im Reaktor vorliegenden Iodid-/Iodat-Lösung in das Säuretröpfchen und umgekehrt. Dabei reagieren die Protonen der Säure zunächst mit den Borat-Ionen der Lösung nach Gleichung 4-22, wobei der pH-Wert der Reaktionslösung lokal stark abfällt und in den sauren Bereich übergeht. Im sauren Bereich kann auch die Synproportionierungsreaktion nach Gleichung 4-21 stattfinden und es wird Iod

gebildet. Die Menge an gebildetem Iod hängt davon ab, wie groß die abgelösten Säuretröpfchen und wie dick die gebildeten Grenzschichten sind. Bei einer guten Vermischung werden an der Tropfenoberfläche nur kleine Säuretröpfchen in die Lösung übertragen (siehe Kapitel 4.2.1). Außerdem entstehen durch die hohe Scherung einer guten Durchmischung innerhalb der Lösung nur dünne Grenzschichten. Bei kleinen Tröpfchen, also dünnen Säureschichten, wird ein großer Teil der Säure durch den Borat-Puffer neutralisiert und es kann nur wenig Iod entstehen. Werden allerdings größere Tröpfchen und damit dickere Säureschichten gebildet, steigt das Volumen der Tröpfchen und damit die Dicke der Säure-Grenzschicht. Dadurch ergibt sich an den Grenzschichten eine erhebliche höhere Protonenkonzentration. Es müssen also viel mehr Protonen durch den Borat-Puffer abgefangen werden. Dies ist aber nur in begrenztem Maße möglich. Wenn die Ionengeschwindigkeit und die Menge der Hydroxyd-Ionen und Borat-Ionen nicht mehr ausreicht, um einen alkalischen pH-Wert zu halten, entsteht dadurch mehr Iod und in Verbindung mit den Iodid-Ionen mehr Triiodid. Die Menge an gebildetem Triiodid kann als Maß für die Mischgüte herangezogen werden. Viel Triiodid lässt auf eine schlechte, wenig Triiodid auf eine gute Einmischung schließen.

Für die Versuche wurde die Iodid-/Iodat-Lösung hergestellt, indem Natriumhydroxid, Borsäure, Kaliumiodid und Kaliumiodat in Wasser gelöst wurden. Sollte eine Lösung mit erhöhter Viskosität verwendet werden, wurde abschließend der Verdicker zugegeben. In den meisten Fällen wurde dieser in einer kleinen Menge Wasser vorgelöst um die frisch angesetzte Lösung zügig verbrauchen zu können. Anschließend konnte die Lösung in den Rührkessel überführt werden. Wichtig beim Ansetzen der Lösung ist die richtige Reihenfolge. Damit sich nicht schon bei Ansetzten Iod bilden kann, muss darauf geachtet werden, dass Iodid und Iodat erst unter deutlich basischen Bedingungen in Kontakt gebracht werden. Sinnvollerweise wird zunächst die Pufferlösung aus Natriumhydroxid und Borsäure hergestellt, in welcher dann zunächst das Iodid und erst zum Schluss das Iodat gelöst wird. Anschließend wird mit einem pH-Meter der pH-Wert der Lösung gemessen. Außerdem ist darauf zu achten, dass die Lösung unter Sauerstoffausschluss angesetzt wird, da es sich bei der Synproportionierung um eine Redox-Reaktion handelt, die durch den im Wasser gelösten Sauerstoff negativ, im Sinne ihrer Indikatorfunktion für die Mischgüte, beeinflusst werden kann. In Wasser gelöster Sauerstoff wirkt als Oxidationsmittel.



**Gleichung 6-1**

Das Lösen der Salze, das Überführen der Lösungen in den Rührkessel und das Befüllen der Spritze fanden darum unter Argon bzw. im Argongegenstrom statt und alle Gefäße wurden vor der Benutzung mit Argon gespült. In einigen Versuchen wurde als Inertgas Stickstoff statt Argon verwendet, es ist dann beim jeweiligen Versuch vermerkt. Argon hat gegenüber Stickstoff als Inertgas den Vorteil, dass es eine sehr viel größere Dichte als Luft hat. Dadurch

bildet sich eine schützende Argonschicht über in Behältern gelagerten Lösungen. Eine weitere Zufuhr von Argon ist dadurch nicht mehr nötig, wenn dafür gesorgt wird, dass das Argon nicht durch Turbulenzen mit Luft verdünnt und aus dem Gefäß transportiert wird. Außerdem ist die Löslichkeit von Argon mit 62 mg/L bei 20 °C und 1 bar, entsprechend 1,6 mmol/L, gegenüber der von Stickstoff mit nur 20 mg/L bei 20°C und 1 bar, entsprechend 1,4 mmol/L, etwas höher.

Um die Lösungen frei von Sauerstoff zu bekommen, wurde das zum Ansetzen verwendete destillierte Wasser zunächst für ca. 10 Minuten einem Vakuum von etwa 30 mbar ausgesetzt. Dabei entweicht der größte Teil der gelösten Gase. Dann wurde das Wasser für etwa 5 Minuten einem Überdruck von ca. 1100 mbar Argon ausgesetzt. Dabei reichert sich die Lösung mit Argon an. Durch wiederholtes anlegen eines Vakuums von etwa 30 mbar, wurde dem Wasser das zuvor gelöste Argon zusammen mit letzten Resten an gelöster Luft wieder entzogen. Zuletzt wurde das nun entgaste Wasser noch einmal bei etwa 1100 mbar mit dem Inertgas Argon gesättigt. Die verwendete Schwefelsäure wurde auf die gleiche Weise vom Großteil des gelösten Sauerstoffs befreit.

Normalerweise befindet sich in Wasser, nachdem es intensiv in Kontakt mit Luft gekommen ist, bei 20 °C und 1 bar 8 mg/L Sauerstoff. Nachdem der Druck auf etwa 3 % reduziert war dürfte auch der Sauerstoffanteil im Wasser entsprechend reduziert worden sein, also auf 0,24 mg/L. Diese Prozedur wird wiederholt, so dass sich am Ende nur noch etwa 0,007 mg/L Sauerstoff im Wasser befinden sollten. Der Restsauerstoffgehalt sollte nach dieser Überschlagsrechnung also nur noch 0,0004 mmol/L betragen. Das ist genau eine Größenordnung kleiner als die kleinste in dieser Arbeit bewusst verwendete Konzentration von Triiodid, nämlich 0,005 mmol/L bei der Erstellung der Kalibriergeraden zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von  $I_3^-$  (Kapitel 6.3.6). Damit dürfte der Einfluss nur noch minimal sein, auch belegen die Versuche zum Einfluss des gelösten Sauerstoffs (Kapitel 6.3.3) die Überlegenheit der auf diese Weise entgasten Lösungen gegenüber den mit nicht entgasten demineralisierten Wasser hergestellten Lösungen.

Vor dem Start eines jeden Versuchs wurde mit dem UV/Vis-Spektrophotometer eine Basislinie von der noch nicht mit Säure in Kontakt gekommenen Lösung aufgenommen. Dadurch wurde die Auswertung der später aufgezeichneten Spektren deutlich erleichtert, da der Untergrund bereits bei der Messung abgezogen wurde. Die Redox- bzw. Säure-Base-Reaktion wurde dann durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure ausgelöst. Eine Ausnahme bilden die Versuche zur Eignung bzw. zum Einfluss anderer Säuren. Hier wurden neben Schwefelsäure auch Salzsäure und Perchlorsäure eingesetzt. Die Messung der Absorptionsbanden des im Versuch gebildeten Triiodids wurde bei jedem Versuch jeweils mindestens 10 s vor Zugabe der Säure gestartet und endete frühestens 15 s nach der Zugabe. Damit werden vor und

nach jedem Versuch einige Messpunkte generiert, die identische Resultate liefern sollten, da in diesen Zeitabschnitten der Versuch noch nicht begonnen hat bzw. bereits abgeschlossen sein sollte. Dadurch können Störungen im Versuchsablauf, wie z. B. ein Abdriften der Basislinie oder ein Abbau von während des Versuchs generiertem Iod, registriert werden (siehe auch Kapitel 6.1.3).

### 6.1.1 Chemikalien

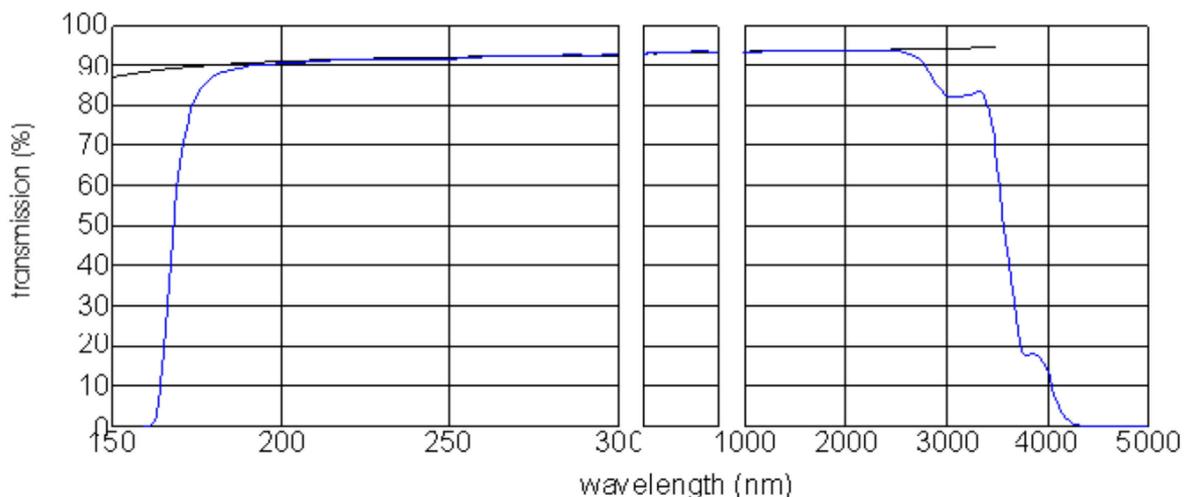
Bei der Auswahl der Chemikalien muss darauf geachtet werden, dass die dosierten Säuremengen in den gewünschten Konzentrationen reproduzierbar hergestellt werden können. Aus diesem Grund wurde die **Schwefelsäure** in den meisten Fällen über die, mit Vollpipetten und Maßkolben ausgeführte, Verdünnung einer Schwefelsäure der Konzentration 0,5000 mol/L durchgeführt. Die Ausnahme bildeten die Versuche, in denen nur generelle Trends erkannt werden sollten oder Tests, z. B. der Verdicker, ohne nachfolgende quantitative Bewertung durchgeführt wurden.

Die zweite für quantitative Bewertungen wichtige Komponente des Reaktionssystems ist das Iodat. Es ist der limitierende Faktor bei der maximal möglichen Menge gebildeten Iods bzw. Triiodids. **Kaliumiodat** wird als Urtitersubstanz verwendet und ist deshalb in hoher Reinheit erhältlich. Es wurde aber nur dann in Urtitersqualität eingesetzt, wenn die verwendete absolute Menge im mg-Bereich lag und so der Wägefehler schon in der Größenordnung von 1 % war. Der Gesamtfehler für die eingesetzte Menge Kaliumiodat lag dann auch bei etwa 1 %. Für Versuchsansätze mit mehreren Litern Lösung und dementsprechend einigen Gramm Iodat wurde aus Kostengründen Kaliumiodat geringfügig niedrigerer Reinheit eingesetzt da in diesen Fällen der Wägefehler deutlich unter 1 % liegt. Mit einem Reinheitsgrad von 99,7 % liegt der Gesamtfehler für die eingesetzte Menge Kaliumiodat also auch bei diesen Versuchen bei etwa 1 %. Alle Chemikalien wurden auf einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 mg in Bechergläser eingewogen und daraus durch mehrfaches Spülen mit Wasser quantitativ in die Versuchslösungen überführt. Die benötigten Mengen Wasser wurden auf einer Waage mit einer Genauigkeit von 0,01 g abgemessen.

Den drei weiteren Chemikalien zur Villermaux-Dushman-Reaktion, **Kaliumiodid**, **Borsäure** und **Natriumhydroxid**, kam weniger Bedeutung zu. Das Kaliumiodid wird immer in großer Menge und meistens im Überschuss eingesetzt. Aus diesem Grund wird hier eine kostengünstige Qualität eingesetzt. Borsäure und Natriumhydroxid dienen erstens nur der Pufferung des pH-Wertes, nehmen also nicht am eigentlichen Reaktionsgeschehen teil und sind zweitens Basischemikalien mit sehr breiter Verwendung in der Industrie und deshalb auch in hoher Qualität und in großen Mengen kostengünstig zu beschaffen.

### 6.1.2 Spektrophotometer

Die Quantifizierung des Analyten Triiodid wird über ein UV/Vis-Spektrophotometer vorgenommen. Dazu wird entweder für jede Messung eine kleine repräsentative Menge der Reaktorlösung (ca. 3,5 mL) entnommen, in eine Küvette überführt, im Strahlengang platziert und analysiert. Das Material der Küvetten sollte für den gewünschten Wellenlängenbereich geeignet sein. Bewährt hat sich im Labor die Verwendung von Küvetten aus Suprasil<sup>®</sup>, einem synthetischen Quarzglas mit einer Transmission von > 80 % im Wellenlängenbereich von 200 – 2500 nm.

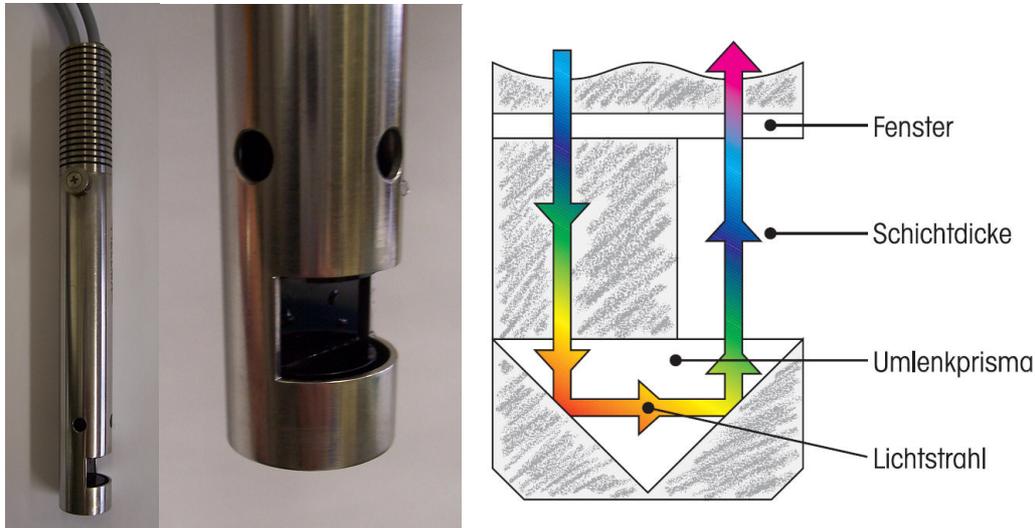


**Abbildung 6-1: Typische Transmission einer Suprasil<sup>®</sup>-Küvette mit 10 mm Schichtdicke. Die Transmission (blau) ist inklusive reflektivem Verlust nach Fresnel wiedergegeben. Die schwarze Linie gibt den berechneten reflektiven Verlust nach Fresnel wieder.**

Das Spektrophotometer ist ein Hochgeschwindigkeits-Zweistrahl-Gerät mit einem 0,25 m Czerny-Turner Monochromator und zwei Si-Photodioden als Detektoren. Der Referenzstrahl wird spektrometerintern gegen Luft gemessen. Als einzige Lichtquelle für den gesamten Spektralbereich von 190 bis 1100 nm dient eine gepulste Xenon-Lampe. Die Aufteilung in Referenz- und Messstrahl geschieht über einen Strahlteiler. Die Xe-Lampe strahlt nur in den Messphasen und setzt auch bei jedem Wechsel der Wellenlänge aus. Dadurch wird einerseits Energie gespart und die Lebensdauer der Lampe erhöht. Andererseits werden lichtempfindlichen Proben geschont.

Für die Versuche im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel besteht der Messaufbau aus demselben Spektrophotometer, dem aber über eine glasfasergekoppelte Online-Detektions-Sonde (Abbildung 6-2) die in der Reaktorlösung gemessene Absorption über Lichtleiter und Umlenkprismen in den Strahlengang projiziert wird. Der Messstrahl wird also aus dem Küvettenmessstand des Spektrophotometers abgefangen, über den Lichtleiter in den Rührkessel geleitet, geht dort, über die in der Sonde integrierte Messzelle, durch die im Reaktor befindli-

che Lösung und wird danach, wieder über Lichtleiter, zurück zum Küvettenmessstand in Richtung Detektor geleitet. Die Messstrecke der Sondenmesszelle beträgt, wie auch die von Standard-Küvetten, 10 mm.



**Abbildung 6-2: Abbildung Online-Detektions-Sonde. Gesamtansicht (rechts), Messstrecke (mitte), Strahlführung im Detail.**

Der Vorteil einer Online-Methode liegt in der Möglichkeit, eine einzelne Messung in kürzerer Zeit und mit deutlich verringertem Aufwand vornehmen zu können. Erstens wird keine Reaktorlösung entfernt, wie das bei jeder Probenahme der Fall ist, somit werden die Versuchsbedingungen nicht geändert. Wenn ein nur 60 Sekunden dauernder Versuch abgebildet werden soll, müssten 20 Küvetten bereit stehen, die nacheinander befüllt und dann analysiert würden. Dabei würden etwa 70 mL Reaktorlösung entfernt, bei einem Rührkessel mit 1000 mL Inhalt wären das immerhin 7 %. Zweitens entfällt das manuelle Überführen der Probe vom Reaktor in das Spektrophotometer, was Zeit und Arbeit erspart, es kann somit insgesamt eine wesentlich größere Messfrequenz erreicht werden. Bei einer Auflösung von 1 nm, einer Messdauer pro Wellenlänge von 0,0125 Sekunden und einem Messbereich von 400 – 250 nm kann mit dem verwendeten Gerät alle 3 Sekunden ein Spektrum aufgezeichnet werden.

Schließlich kommt eine Online-Messung auch der Forderung nach einer repräsentativen Probenahme deutlich näher. Da kein abgeschlossenes Volumen vermessen, sondern ein über den ständig wechselnden Inhalt der offenen Messzelle der Sonde im Rührkessel gebildeter Mittelwert aufgezeichnet wird, wird eine deutlich größere Probenmenge betrachtet. Zusammen mit der wesentlich höheren Messfrequenz kann so ein sehr detailliertes Abbild des Reaktionsgeschehens im Rührkessel dargestellt werden. Ein Nachteil der Sonde ist, dass sie in den apparativen Aufbau eingreift und als falscher Stromstörer für zusätzliche Verwirbelungen und Turbulenzen im Rührkessel wirken kann, die möglicherweise die Charakterisierung der Mischgüte verfälschen können. Da die Vorteile einer kontinuierlichen Überwachung gegen-

über der sukzessiven manuellen Probenahme den Nachteil einer geringfügigen Änderung im Strömungsbild aber überwiegen, wurde nur in sehr wenigen Fällen auf den Einsatz der Online-Sonde verzichtet. Die Sonde wirkt in etwa wie eine viel zu kurze Stromstörerleiste. Da die Rührer hauptsächlich im unteren Drittel des Rührkessels wirken, sich die Sonde aber im oberen Drittel befindet ist der Einfluss sehr gering. Außerdem sollte ein Stromstörer Kanten aufweisen, an denen laminare Strömung abreißen und in eine turbulente übergehen kann. Die Sonde ist jedoch rund, so dass ein laminares Strömungsfeld um diese herum geleitet würde ohne turbulent zu werden.

Für die Versuche in den kontinuierlich betriebenen Rührkesseln steht eine elegante Lösung zur Verfügung: die Verwendung einer Durchflussküvette. Dabei handelt es sich um eine Küvette in Standardform, die anstatt einer normalen Küvette im Strahlengang des Spektrophotometers platziert wird. Im Gegensatz zu dieser besitzt sie aber zwei Anschlüsse, die das zu untersuchende Fluid von unten nach oben durch die Küvette spülen. Der Aufbau ist in Abbildung 6-3 zu sehen.



**Abbildung 6-3: Durchflussküvette.**

In diesem Fall wird der Produktstrom von Ausgang des Rührkessels direkt durch die Küvette geleitet und in sehr kurzen Abständen (alle 3 Sekunden) analysiert. Auch diese Küvetten sind aus Suprasil® gefertigt, um eine hohe Lichtdurchlässigkeit bis in den UV-Bereich zu gewährleisten. Bei der Verwendung der Durchflussküvette ist zu beachten, dass bei hohen Volumenströmen aufgrund der im Durchmesser sehr kleinen Zuleitung zur Messzelle in der Küvette, ein zu hoher Druck durch die Pumpen, die gegen diesen Engpass fördern müssen, aufgebaut werden kann. Aus diesem Grund wurde bei hohen Volumenströmen die Küvette in einem

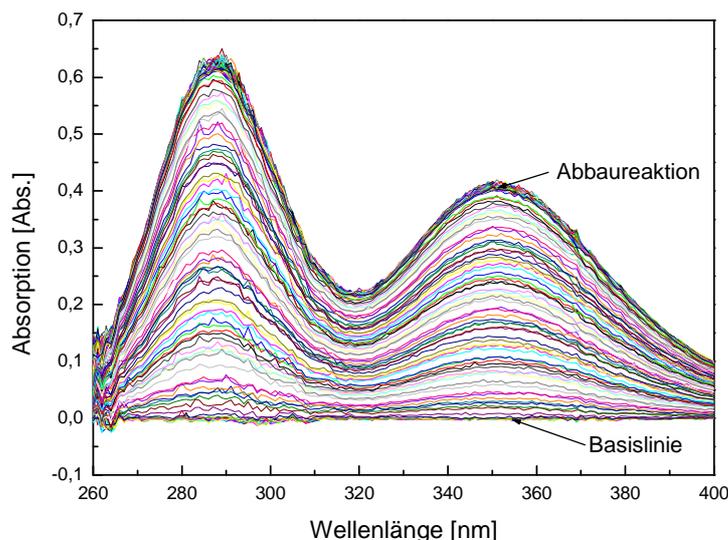
Bypass betrieben. Der größte Teil des Produktstromes wurde vor der Küvette abgezweigt und direkt in den Produktbehälter gefördert.

Ein weiterer Vorteil von Online-Messungen ist, dass die Ergebnisse des Versuchs unmittelbar zur Verfügung stehen. Die Aufzeichnung der Daten geschieht über eine ISA-Schnittstellenkarte auf einem angeschlossenen Mess-Rechner mit einer proprietären Software. Die Software kann die jeweils aktuellen Daten in verschiedener Form darstellen. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit den Absorptionsspektren gearbeitet. Nach dem Speichern der Daten können diese mit einem Tabellenkalkulationsprogramm weiter verarbeitet werden.

### 6.1.3 Datenauswertung

Während einer Messung werden in rascher Folge über die Versuchsdauer mehrere Spektren in einem Wellenlängenbereich von 250 nm bis 400 nm aufgenommen. In diesem Bereich enthalten sind die für Triiodid charakteristischen Absorptionsmaxima bei 287 nm und 351 nm (Abbildung 6-4). Die Mittelwerte der Absorptionen, die in den Wellenlängenbereichen 284 – 290 nm und 348 – 354 nm auftraten, wurden gebildet und in einem Diagramm gegen die Messzeit aufgetragen (Abbildung 6-5).

Bei Versuchen im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel wurden dann mittels linearer Regression über Geradengleichungen Aufbaurrate und Abbaurate des Triiodids bestimmt (Abbildung 6-6). Folgendes Beispiel soll die Auswertung für einen im halbkontinuierlichen Betrieb durchgeführten Versuch verdeutlichen.



**Abbildung 6-4:** Zeitlich aufeinander folgende Spektren mit sukzessivem Anstieg der beiden Absorptionsbanden bei 287 nm und 351 nm. Zunächst wird mehrfach die Basislinie aufgezeichnet, dann der Ver-

suchsverlauf und am Ende mehrfach die maximal erreichte Absorption nach dem Versuch, um Abbaureaktionen beobachten zu können. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Spektren beträgt ca. 3 Sekunden.

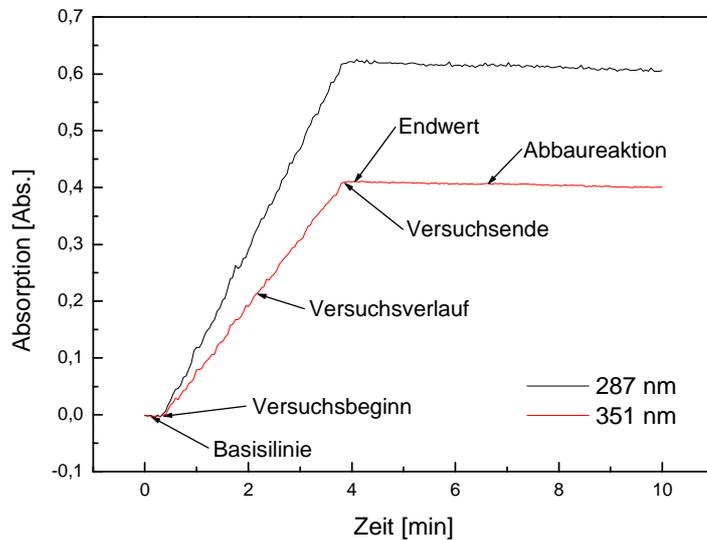
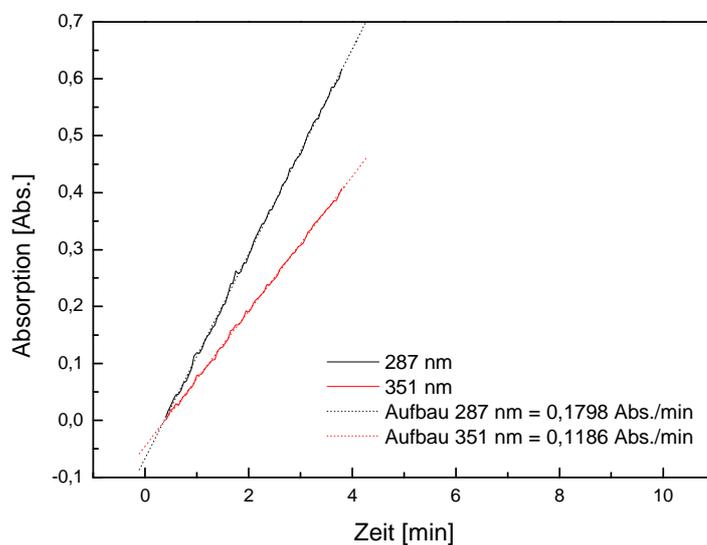
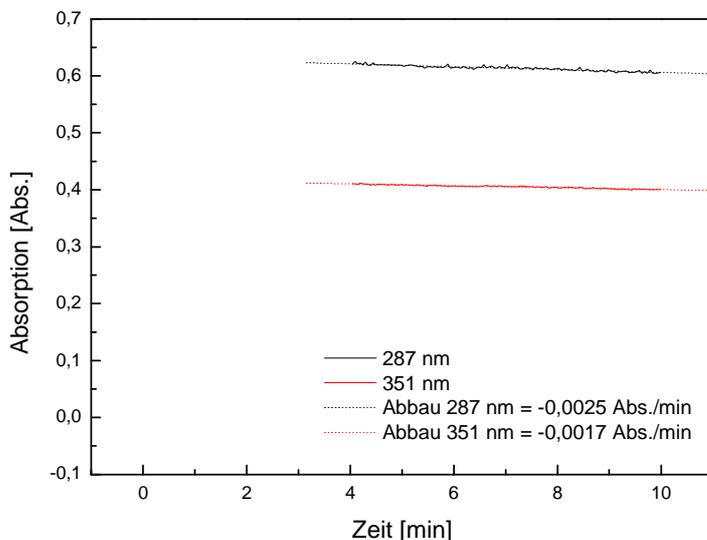


Abbildung 6-5: Auswertung (Mittelwertbildung) der Spektrenreihe aus Abbildung 6-4. Durch die selektive Betrachtung der Absorptionsbanden und deren Auftrag gegen die Zeit wird deren zeitlicher Verlauf sichtbar. Zunächst die Basislinie, dann der Versuchsverlauf und am Ende die Abbaureaktion.





**Abbildung 6-6: Ermittlung der Aufbau- und Abbauraten über lineare Regression der entsprechenden Abschnitte.**

Anhand der aufeinander folgenden Spektren kann beurteilt werden, ob die Sonde richtig arbeitet und die einzelnen Spektren einen stetigen Verlauf aufweisen. Durch die Mittelwertbildung wird die Messung unabhängiger von den Schwankungen der einzelnen Messpunkte. Anhand der Auftragung der ermittelten Absorption gegen die Zeit kann die Entwicklung der Reaktion sehr gut veranschaulicht werden. Insbesondere zwei Bereiche charakterisieren den Verlauf. Erstens der Zeitabschnitt währenddessen die Säure zudosiert wird. Er ist charakterisiert durch einen, bei gleichmäßiger Dosierate und gleich bleibender Mischgüte im Rührkessel, linearen Anstieg der Absorption, die die Entstehung von Triiodid abbildet. Zweitens den Zeitabschnitt nach der Säuredosierung. Ab jetzt sollte kein weiteres Triiodid mehr entstehen können, die Absorption also auf einem konstanten Niveau bleiben. Durch den langsamen Abbau des Triiodids vor allem in offenen Gefäßen findet allerdings ein geringfügiger Rückgang der Absorption statt. So lange dieser Abbau einem Absorptionsverlust von unter 0,01 pro Minute aufweist wird der Versuch als gültig ausgewertet. Dies ist bei nahezu allen Versuchen der Fall. Wenn dieser Wert überschritten wird, dann meist deutlich. Bei solchen Versuchen erfolgt dann eine Fehlersuche. Zusätzlich ist durch den kurzen Vorlauf, bei dem wiederholt die Absorption der im Rührkessel befindlichen, noch nicht mit Säure in Kontakt gekommenen Lösung gemessen wird, die Möglichkeit gegeben, die Basislinie nachträglich zu korrigieren, sollten die Werte nicht bei einer Absorption von  $0,00 \pm 0,01$  liegen. Innerhalb dieses Bereiches liegende Versuche werden ohne Korrektur ausgewertet.

Die Aufzeichnung beider Absorptionsbanden hat zwei Gründe. Erstens ist es eine Kontrolle, da für jeden Versuch das Verhältnis der Absorptionen  $\text{Abs.}_{287\text{nm}}/\text{Abs.}_{351\text{nm}}$  bei 1,5 liegen muss.

Zweitens kann aufgrund der unterschiedlichen Empfindlichkeiten die Absorption bei 287 nm bereits bei kleineren Konzentrationen ausgewertet werden, während die Absorption bei 351 nm noch im Basislinienrauschen untergeht. Umgekehrt kann die Absorption bei 351 nm auch noch ausgewertet werden, wenn die Absorption bei 287 nm nicht mehr registriert werden kann, da bereits das obere Limit überschritten wird (siehe Kapitel 4.5.2). Grundsätzlich können also beide Banden zur Auswertung herangezogen werden. Die Bande bei 287 nm unterliegt stärkeren Störungen, ist jedoch empfindlicher. Die Bande bei 351 nm ist robuster und wird in der Literatur bevorzugt zur Auswertung verwendet. Es werden aber auch beide Banden parallel zur Auswertung herangezogen.

Die erhaltenen Werte für die Absorption nach Ende der Säuredosierung werden dann gegen den entsprechenden im Versuchsaufbau variierten Parameter aufgetragen. Da die nach Ende der Säuredosierung erreichte Endabsorption bei einem Versuch nicht nur von den Rührkesselparametern wie Drehzahl, Rührertyp, Einbauten usw. und Konzentrationen der verwendeten Lösungen sondern auch von der genauen Dosierdauer abhängt, kann durch die Auswertung der Aufbaurrate für jeden Versuch die erreichte Endabsorption nach beliebiger Dosierdauer berechnet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass trotz manuellen Ein- und Ausschaltens der Pumpe sowie parallel manueller Zeitnahme per Stoppuhr die Auswertung über die Aufbaurrate anstelle der Auswertung über die tatsächlich erreichte Endabsorption nur einen Vorteil bringt, wenn die Endabsorption nicht ablesbar ist, z. B. weil für das Spektrophotometer das obere Limit bei der Absorption erreicht ist. Die Genauigkeit, mit der die Dosierdauer eingehalten wurde, schien in allen Fällen ausreichend.

Von vielen Lösungen im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel wurden drei Versuche nacheinander in derselben Lösung durchgeführt. In diesen Fällen konnte ein Mittelwert aus den drei Versuchen gebildet werden. Bei einigen Versuchen wurde jedoch beobachtet, dass die erste Messung in einer Lösung am Ende einen deutlich geringeren Absorptionswert erreichte, als die beiden nachfolgenden, die in etwa den gleichen Wert erreichten. Das liegt daran, dass nicht alle Versuchslösungen den gleichen Restsauerstoffgehalt haben, der Restsauerstoff aber mit dem gebildeten Triiodid reagieren kann.

Für die Auswertung der Versuche in den kontinuierlich betriebenen Rührkesseln gilt im Prinzip die gleiche Vorgehensweise, jedoch kann hier keine Aufbaurrate bestimmt werden, da sich hier, wie beim Anfahren eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels üblich, die Triiodid-Konzentration asymptotisch der Endabsorption im stationären Zustand annähert (Abbildung 6-7).

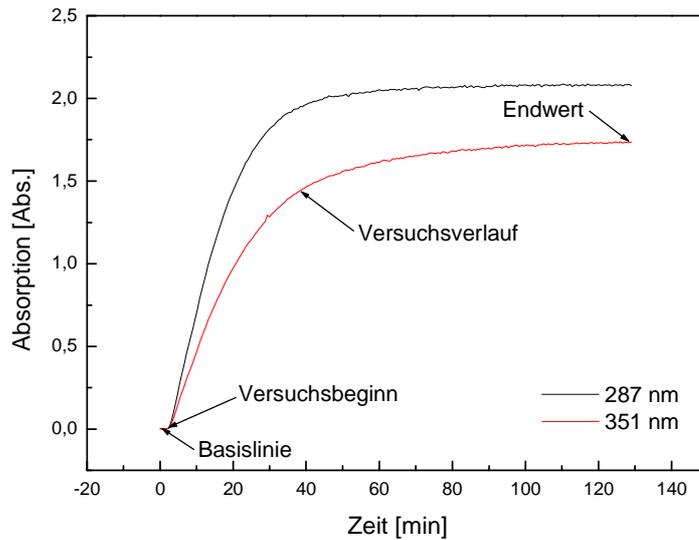


Abbildung 6-7: Auswertung (Mittelwertbildung) eines kontinuierlichen Versuchs.

## 6.2 Kalibrierungen

Die verwendeten Geräte mussten zum Teil kalibriert werden. Zum einen müssen die Pumpen kalibriert werden. Die Spritzenpumpe, die zum Fördern der Säure eingesetzt wird und die Zahnradpumpe, die zum Fördern der Iodid-/Iodat-Lösung eingesetzt wird. Zum anderen muss das Spektrophotometer kalibriert werden, da nicht alle Lösungen innerhalb des Gültigkeitsbereiches des Lambert-Beerschen Gesetzes analysiert werden. So soll eine Abschätzung auch der Triiodid-Konzentrationen möglich sein, die außerhalb des Bereiches liegen. Außerdem werden die Drehzahlen der verwendeten Rührmotoren überprüft.

### 6.2.1 Kalibrierung der Pumpen

Bei den Versuchen wurden verschiedene Pumpen verwendet. Um zwischen der an der jeweiligen Pumpe einstellbaren Größe und der Förderrate eine Beziehung herstellen zu können, wurden die Pumpen kalibriert.

Um sicherzustellen, dass die **Spritzenpumpe** auch die jeweils zu dosierende Menge abgibt, wurde diese mit Hilfe einer Auftragung der Vorschubraten gegen die Dosierate auf Kunststoffspritzen mit 50 mL Volumen kalibriert. Dazu wurde bei verschiedenen Einstellungen jeweils 1 – 10 Minuten lang verdünnte Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,03 mol/L gefördert und die Masse der abgegebenen Menge bestimmt. Es wurden drei Kunststoffspritzen mit je 50 mL Schwefelsäure blasenfrei befüllt und nacheinander verschiedene Dosieraten bei Vorschubraten zwischen 0,1 und 10 mm/min bestimmt.

Es wurde angenommen, dass die Dichte einer derart verdünnten Schwefelsäure unter allgemeinen Laborbedingungen auf unter 1 % genau 1 g/mL entspricht. So wurde aus den gewonnenen Daten eine Kalibriergerade erstellt. Zum Vergleich wurde eine theoretische Kalibriergerade aus den Abmessungen der Spritzen erstellt. Bei den verwendeten Kunststoffspritzen mit 50 mL Volumen ist für die Dosierung von 50 mL ein Vorschub von 8,10 cm nötig.

Im Verlauf dieser Arbeit konnten auch Spritzen mit 100 mL Volumen genutzt werden. Auch für diese Spritzengröße wurde eine Kalibrierung durchgeführt.

Zur Förderung der Iodid-/Iodat-Lösung in die kontinuierlich betriebenen Rührkessel wurde eine **Zahnradpumpe** eingesetzt. Zur Kalibrierung wurde Wasser bei unterschiedlichen Drehzahlen eine bestimmte Zeit gepumpt und anschließend die Masse bestimmt. Es wurde angenommen, dass die Dichte der später verwendeten Iodid-/Iodat-Lösung unter allgemeinen Laborbedingungen aufgrund der sehr geringen Salzbeladung mit höchstens einem Fehler von 1 % genau 1 g/mL entspricht. So wurde aus den gewonnenen Daten eine Kalibriergerade erstellt. Eine zweite Kalibriergerade konnte später auch aus den zuverlässigen Einstellungen im Versuch gewonnen werden.

### 6.2.2 Kalibrierung des Spektrophotometers

Die Absorptionsbanden von Iod wurden in einem ersten Versuch anhand einer ethanolisch-wässrigen Iodlösung gefunden. Dazu wurde ohne Basislinienkorrektur zunächst das Spektrum von Wasser aufgezeichnet und dann aufeinander folgende Spektren nach der Zugabe von je 0,2 – 0,3 mL einer 1%igen ethanolischen Iodlösung aus 0,7915 g Iod und 100,0 mL Ethanol zu 100 mL Wasser.

Das UV/Vis-Spektrophotometer wurde zunächst mit zwei verschiedenen Iodid-Iodat-Verdünnungsreihen kalibriert. Die Lösungen unterscheiden sich im Verhältnis von gelöstem Iodid zu Iodat und der Konzentration des potenziellen Iods. Zunächst wurde eine Kalibrierreihe (A) mit einem Molenverhältnis von fünf Molen Iodid zu einem Mol Iodat erstellt. Die zweite Kalibrierung (B) erfolgte mit einem Verhältnis von neun zu eins.

In beiden Fällen wurde von einem quantitativen Umsatz von Iodid und Iodat zu Iod (Gleichung 4-21) und von Iod zum Triiodid (Gleichung 4-27) ausgegangen. Im ersten Fall, Verhältnis von Iodid zu Iodat 5:1 Stammlösung A, steht für die Reaktion zum Triiodid allerdings nicht genügend Iodid zur Verfügung, da bereits 5 mol Iodid zur Umsetzung von 1 mol Iodat verbraucht werden. Die Messungen wurden trotzdem vorgenommen, da dies das in der Literatur angegebene und üblicherweise auch verwendete Verhältnis darstellt. Die Verdünnungsreihen (Tabelle 6-1) wurden anhand der Konzentration des, durch die oben genannte Reaktion entstehenden, Iods bzw. Triiodids ausgewählt.

**Tabelle 6-1: Verdünnungsreihen für die Kalibrierung des Spektrophotometers. A: potenzielles Iod aus Iodid und Iodat im Verhältnis 5 zu 1. B: potentielles Iod aus Iodid und Iodat im Verhältnis 9 zu 1.**

Lösung	A Iod [mmol/L]		B Iod [mmol/L]	
	soll	ist	soll	ist
Stamm	20,0	20,1	1,00	1,08
1	2,00	2,01	0,30	0,32
2	1,00	1,00	0,20	0,22
3	0,50	0,50	0,15	0,16
4	0,20	0,20	0,10	0,11
5	0,10	0,10	0,05	0,05
6	0,05	0,05	-	-

Dazu wurden in Maßkolben mit 250 mL Volumen die in Tabelle 6-2 genannten Mengen eingewogen, mit der angegebenen Menge an Salzsäure (2 mol/L) versetzt und bis zur Markierung mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  aufgefüllt. Die Verdünnungsreihe wurde dann aus diesen Stammlösungen heraus mit Vollpipetten und weiteren Maßkolben hergestellt.

**Tabelle 6-2: Einwaagen für die Stammlösungen (250 mL) aus Tabelle 6-1.**

Lösung	KI [g]	KI [mmol]	$\text{KIO}_3$ [g]	$\text{KIO}_3$ [mmol]	HCl [mL]	HCl [mmol]
A	1,383	8,331	0,3584	1,674	5,0	10
B	0,132	0,795	0,0192	0,0897	3,5	7,0

Für jede Verdünnungsreihe wurden die Absorptionsmaxima des entstehenden Triiodids bei 351 nm und 287 nm aufgezeichnet. Vor jeder Messung wurde eine Basislinie von destilliertem Wasser aufgenommen. Die Messungen wurden sowohl mit der bei den halbkontinuierlichen Versuchen eingesetzten Sonde, als auch mit der Durchflussküvette durchgeführt. Aus den ausgewerteten Messwerten wurde eine Kalibriergerade erstellt.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte die Online-Sonde für die verschiedenen Medien, Wasser, Glycerin-Lösung und HEC-Lösung, sowie zwei verschiedenen Säuren, Schwefelsäure und Salzsäure mit jeweils 1 mol/L Protonenkonzentration, kalibriert werden. Dazu wurden Kaliumiodid und Kaliumiodat in einem molaren Verhältnis von 8 zu 1 in Maßkolben (500 mL) eingewogen, in den entsprechenden Medien gelöst und mit der entsprechenden Säure angesäuert. Von den so entstandenen Triiodid-Lösungen wurden dann Verdünnungsreihen angesetzt und die Absorptionen der Lösungen gemessen. Alle Lösungen waren ungepuffert, damit sich das Iodat im sauren Milieu quantitativ zum Triiodid umsetzen und die zur Kalibrierung notwendige Konzentration berechnet werden konnte. Mit PEG als Verdicker

konnte keine Kalibrierung durchgeführt werden, es fiel ein brauner Niederschlag aus, der nicht mehr in Lösung ging.

**Tabelle 6-3: Verdünnungsreihen für die Kalibrierung des Spektrophotometers. Herstellen der Lösung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl als Säure bzw. mit HEC oder Glycerin als Verdicker.**

Lösung	Iod soll [mmol/L]	Iod ist [mmol/L] H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Iod ist [mmol/L] HCl	Iod ist [mmol/L] HEC	Iod ist [mmol/L] Glycerin
Stamm	2,50	2,56	2,50	2,53	2,47
1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
3	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
4	0,20	0,21	0,20	0,20	0,20
5	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25
6	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30
7	0,35	0,36	0,35	0,35	0,35
8	0,40	0,41	0,40	0,41	0,39

#### Kalibrierung wässriger Lösung mit Schwefelsäure angesäuert.

**Tabelle 6-4: Einwaagen der Chemikalien für die Kalibrierung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Säure.**

	Einwaage [mg bzw. mL]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/L]
Kaliumiodat	91,4 mg	0,430	0,860
Kaliumiodid	586,0 mg	3,530	7,060
Schwefelsäure*	~2,7 mL	~1,35	~5,4 (H <sup>+</sup> )

\*0,5 mol/L

#### Kalibrierung wässriger Lösung mit Salzsäure angesäuert.

**Tabelle 6-5: Einwaagen der Chemikalien für die Kalibrierung mit HCl als Säure.**

	Einwaage [mg bzw. mL]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/L]
Kaliumiodat	89,1 mg	0,416	0,832
Kaliumiodid	550,0 mg	3,313	6,626
Salzsäure*	~2,7 mL	~2,7	~5,4 (H <sup>+</sup> )

\*1,0 mol/L

### Kalibrierung HEC-Lösung (Massenanteil HEC: 0,5 %) mit Schwefelsäure angesäuert.

Tabelle 6-6: Einwaagen der Chemikalien für die Kalibrierung mit HEC als Verdicker.

	Einwaage [mg bzw. mL]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/L]
Kaliumiodat	90,4 mg	0,422	0,844
Kaliumiodid	594,5 mg	3,581	7,162
Schwefelsäure*	~2,7 mL	~1,35	~5,4 (H <sup>+</sup> )

\*0,5 mol/L

### Kalibrierung Glycerin-Lösung (Massenanteil Glycerin: 5 %) mit Schwefelsäure angesäuert.

Tabelle 6-7: Einwaagen der Chemikalien für die Kalibrierung mit Glycerin als Verdicker.

	Einwaage [mg bzw. mL]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/L]
Kaliumiodat	88,0 mg	0,411	0,822
Kaliumiodid	566,3 mg	3,411	6,822
Schwefelsäure*	~2,7 mL	~1,35	~5,4 (H <sup>+</sup> )

\*0,5 mol/L

Die Präzision der Angabe der Wellenlängen des Spektrophotometers wurde anhand der Messung einer perchlorsäurehaltigen Holmiumoxidlösung überprüft. Dazu wurden 1,00 g Holmiumoxid in 25,00 mL Perchlorsäure (10 %) gelöst. Die verwendete Perchlorsäure mit 70 % wurde dazu vorher entsprechend verdünnt. Das Holmiumoxid löste sich über mehrere Stunden unter Rühren und verfärbte die Lösung rosa. Die Lösung wurde dann im UV/Vis-Spektrophotometer analysiert und die erhaltenen Absorptionsspitzen mit den Angaben zum Starna-Referenz-Material SRM 2034 Holmiumoxid (4% m/v) in Perchlorsäure (10% v/v) und zum UV/Vis-Standard 6 (Holmiumoxid-Lösung, Referenzmaterial für die Wellenlänge, Merck 108166) verglichen.

### 6.2.3 Kalibrierung der Rührmotoren

Die Drehzahl der beiden verwendeten Rührmotoren konnte über Regler eingestellt werden. Diese Einstellung sollte überprüft werden. Dazu wurden an den Rührmotoren verschiedene Drehzahlen eingestellt und mit einem mechanischen Drehzahlprüfer durch Anlegen an die Welle die tatsächliche Drehzahl bestimmt.

Bei den Versuchen wurde immer die eingestellte Drehzahl angegeben.

## 6.3 Vorversuche zur Villiermaux-Dushman-Reaktion

### 6.3.1 Alterung der Reaktionslösungen

Die zur Reaktion benötigte Iodid-/Iodat-Lösung aus Natriumhydroxid, Borsäure, Kaliumiodid und Kaliumiodat sollte nach Möglichkeit auch für mehrere Versuche an verschiedenen Tagen auf Vorrat hergestellt werden. Dazu wurde untersucht, ob sich eine einmal angesetzte Lösung im Verlauf einiger Tage, bei Lagerung in einem verschlossenen Gefäß, spektroskopisch nachweisbar verändert. Von einer mit in Kapitel 6.5 beschriebenen Konzentrationen hergestellten Lösung wurden dazu an vier aufeinander folgenden Tagen nach Aufnahme einer Basislinie von Wasser Absorptionsspektren aufgenommen und verglichen.

Wurden Triiodidlösungen nach einem Versuch offen unter dem Abzug gelagert, so war nach einiger Zeit eine deutliche Entfärbung der Lösungen und damit eine Abnahme der Triiodid-Konzentration zu beobachten. Eine hochkonzentrierte Triiodidlösung zur Spektrometer-Kalibrierung wurde in einer verschlossenen PE-Flasche aufbewahrt. Nach einem Tag hat sich ein deutlicher, violetter Niederschlag im Bereich über der Flüssigkeit abgesetzt.

Diese Beobachtungen ließen darauf schließen, dass Triiodidlösungen langsam Iod absondern. In wie weit das die Messungen beeinflusst, wurde in einer Stabilitätskontrolle überprüft.

Dazu wurde im Rührkessel eine Triiodidlösung mit einer relativ hohen Konzentration hergestellt. Von dieser wurde jede Minute eine Messung der Absorption durchgeführt. Von den Absorptionsmaxima wurde dann der zeitliche Verlauf aufgetragen.

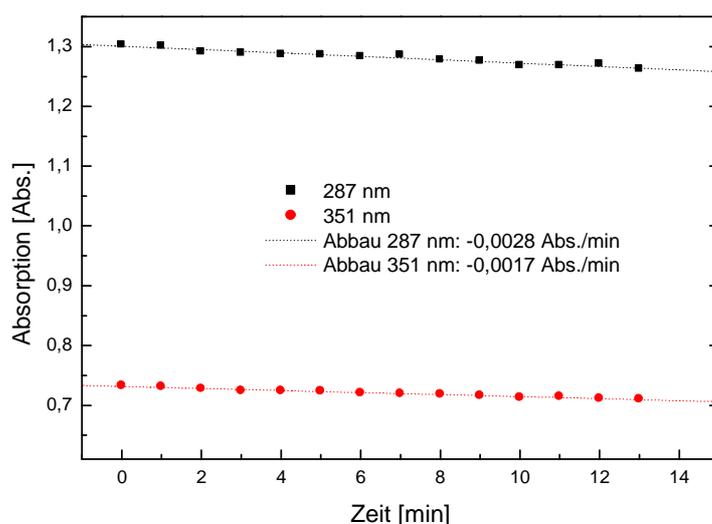


Abbildung 6-8: Stabilität der Lösung bei offenem Reaktor. Deutlich ist die Abnahme der Absorption mit der Zeit zu sehen.

Um die Stabilität der Lösungen in geschlossenen Gefäßen über einen längeren Zeitraum beurteilen zu können, wurde die für die ersten Messungen am Tag der Herstellung benutzte Verdünnungsreihe zur Kalibrierung des Spektrophotometers drei Wochen im Labor bei Raumtemperatur ohne besonderen Lichtschutz in verschlossenen Kunststoffflaschen gelagert und dann ein zweites Mal analysiert. Die Ergebnisse wurden mit den ersten Messungen verglichen.

### 6.3.2 pH-Abhängigkeit der Triiodidkonzentration

Die Reaktion von Iodid und Iodat zu Iod und damit der Aufbau der Triiodid-Konzentration, ist abhängig von der Protonenkonzentration, sollte also eine große Abhängigkeit vom pH-Wert zeigen. Ein Abbau von Triiodid, also ein Rückgang der Triiodid-Konzentration, kann durch die Rückreaktion von Iod zu Iodid und Iodat erklärt werden. Es soll der optimale pH-Wert zur Durchführung der Experimente in den Rührkesseln gefunden werden.

Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurde eine saure, nicht gepufferte Triiodidlösung schrittweise mit Natronlauge versetzt und der pH-Wert der Lösung nach jeder Zugabe gemessen. Dazu wurde Natronlauge mit einer Konzentration von 0,01 mol/L verwendet. Da ab einem bestimmten pH-Wert (in diesem Versuch 10,6) eine weitere Erhöhung des pH-Wertes nur noch durch Zugabe sehr großer Mengen der niedrig konzentrierten Natronlauge möglich war wurde an diesem Punkt ein ganzes Korn Natriumhydroxid (ca. 200 mg) in die Lösung gegeben und unter Rühren gelöst, um so den pH-Wert noch einmal stark anzuheben. Die Triiodid-Konzentration der Lösung wurde unter Verwendung der Online-Sonde bestimmt.

Da die Zugabe der Natronlauge recht rasch erfolgte, musste ausgeschlossen werden, dass bereits ein kleinerer pH-Wert zu einer niedrigeren als der gemessenen Absorption führen würde, wenn der Einstellung des Gleichgewichts mehr Zeit gelassen würde. Um also zu überprüfen, wie schnell sich das Gleichgewicht nach Zugabe der Base einstellt, wurde nach Zugabe der Natronlauge bei einem pH-Wert von 10,6 die Triiodid-Konzentration der Lösung für 10 Minuten bestimmt.

Mit dem neu gefundenen optimierten pH-Wert wurde folgender Testversuch durchgeführt, um zu zeigen, dass die generelle Durchführbarkeit der Villermaux-Dushman-Reaktion gewährleistet ist. Es wurden 5,0 mg  $\text{KIO}_3$  (0,023 mmol) mit 28 mg KI (0,17 mmol) in 100 mL Pufferlösung (0,18 mol/L Borsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 9,23 eingestellt) gelöst und mit 6 Tropfen Schwefelsäure (0,5 mol/L) versetzt. Die Absorption der entstandenen Lösung wurde über einen Zeitraum von 10 min gemessen. Durch diesen Versuch sollte die Zudosierung von Säure im Rührkessel simuliert werden.

Erstaunlich war aber, dass in allen Fällen ein Abbau von Iod bzw. Triiodid zu beobachten war. Das bedeutete, dass ein genereller Abbau unabhängig vom pH-Wert war. Es lag also ein weiterer Einfluss auf das Reaktionssystem vor, der noch nicht beachtet worden war. Vermutlich wurde dieser Abbau durch die in der Lösung enthaltene Luft (Sauerstoff) verursacht.

### 6.3.3 Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Reaktion

In diesem Versuchsteil soll untersucht werden, ob die im verfügbaren demineralisierten Wasser noch vorhandene Restsalze, bzw. die im Wasser gelösten Gase, insbesondere auch Sauerstoff, sich auf irgendeine Weise auf die Triiodid-Bildung auswirken, da Iodidlösungen mit einer hohen Konzentration als oxidationsempfindlich gelten [027, 076]. Dazu wurde eine gut reproduzierbare Reaktion neben destilliertem auch mit im Vakuum entgastem und mit bidestilliertem Wasser durchgeführt. Das bidestillierte Wasser wurde aus dem verfügbaren demineralisierten Wasser durch Bidestillation in einer Quarzglasapparatur hergestellt. Das Entgasen des Wassers wurde bereits unter Kapitel 6.1 beschrieben, es wurde bei diesen Versuchen mit Stickstoff durchgeführt.

**Tabelle 6-8: Einwaagen für die Versuche zum Vergleich von destilliertem, entgastem und bidestilliertem Wasser.**

	KIO <sub>3</sub> [g]	KI [g]	NaOH [g]	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> [g]	H <sub>2</sub> O [g]
Destilliert	0,5344	2,9085	1,4623	2,1694	996,94
Entgast	0,5461	2,9159	1,4597	2,1711	1093,01
Bidestilliert	0,5350	2,9000	1,4226	2,1704	1005,57

**Tabelle 6-9: Stoffmengen für die Versuche zum Vergleich von destilliertem, entgastem und bidestilliertem Wasser.**

	KIO <sub>3</sub> [mol/kg]	KI [mol/kg]	NaOH [mol/kg]	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> [mol/kg]
Destilliert	0,0025	0,0174	0,0364	0,0349
Entgast	0,0023	0,0160	0,0332	0,0319
Bidestilliert	0,0025	0,0173	0,0351	0,0347

Der Unterschied zwischen entgastem Wasser und nicht entgastem Wasser sollte auch im geschlossenen, halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel aufgezeigt werden. Dazu wurden zwei Versuche, die sich nur in der Wasserqualität unterscheiden, durchgeführt. Ein eventuell auftretender Triiodid-Abbau kann in diesem Fall nicht mehr, wie bei den Versuchen im offenen Becherglas, darauf zurückgeführt werden, dass Iod durch Sublimation aus der Lösung entweicht (siehe auch Kapitel 6.3.1 und Kapitel 7.2.1.). Dadurch dass der Rührkessel ge-

geschlossen gehalten wurde, konnte untersucht werden, ob es neben dem Entweichen von Iod noch einen weiteren Einfluss auf das Reaktionssystem gibt.

Zunächst wurde eine Lösung mit nicht entgastem demineralisiertem Wasser vorbereitet. Die nach Tabelle 6-10 hergestellte Iodid-/Iodat-Lösung wurde dann innerhalb von 7 Minuten mit 2 mL Schwefelsäure (0,5000 mol/L), bei einer Rührerdrehzahl von 540 U/min, versetzt.

**Tabelle 6-10: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit demineralisiertem Wasser.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/kg]
Kaliumiodat	0,5017	2,3444	2,3465
Kaliumiodid	1,9395	11,683	11,693
Borsäure	11,2414	181,81	181,97
NaOH	3,6493	91,233	91,313
Wasser	999,12		

Anschließend wurde ein weiterer Versuch durchgeführt. Diesmal wurde das verwendete Wasser, bevor die Salze darin gelöst wurden, entgast (siehe Kapitel 6.1) und mit Stickstoff beaufschlagt. Dadurch wurde der gelöste Sauerstoff aus dem Wasser entfernt, der die Redoxreaktion beeinflussen kann. Außerdem wurde die verwendete Säure auf die gleiche Weise entgast und der Reaktor vor dem Befüllen mit Stickstoff geflutet. Die nach Tabelle 6-11 hergestellte Lösung wurde ebenfalls innerhalb von 7 Minuten mit 2 mL Schwefelsäure (0,5000 mol/L), bei einer Rührerdrehzahl von 540 U/min, versetzt.

**Tabelle 6-11: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit demineralisiertem, entgastem Wasser.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/kg]
Kaliumiodat	0,4999	2,3444	2,3135
Kaliumiodid	3,0996	18,671	18,492
Borsäure	11,2413	181,81	180,06
NaOH	3,6404	91,010	90,136
Wasser	1009,7		

Als alternative Herstellungsrouten wurde eine Iodid-/Iodat-Lösung hergestellt, bei der zunächst die Salze im demineralisierten Wasser gelöst und diese Salzlösung dann wie in Kapitel 6.1 beschrieben mit Stickstoff entgast wurde. Es sollte also der Frage nachgegangen werden, ob vor jedem Versuch Wasser entgast werden muss oder ob auch eine bereits angesetzte Reaktionslösung entgast werden kann. Würde dies möglich sein, so wäre ein Ansatz in größerem Maßstab für Reihenversuche möglich. Auch diese, nach Tabelle 6-12 hergestellte Lösung

wurde innerhalb von 7 Minuten mit 2 mL Schwefelsäure (0,5000 mol/L), bei einer Rührerdrehzahl von 540 U/min, versetzt.

**Tabelle 6-12: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit demineralisiertem Wasser und folgender Entgasung der angesetzten Lösung.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/kg]
Kaliumiodat	0,4999	2,3444	2,3135
Kaliumiodid	3,0996	18,671	18,492
Borsäure	11,2413	181,81	180,06
NaOH	3,6404	91,010	90,136
Wasser	1009,7		

In einer letzten Versuchsreihe zu dieser Fragestellung wurde noch die Rührerdrehzahl in die Betrachtung einbezogen. Wenn der Luftsauerstoff die entscheidende Rolle beim beobachtbaren Triiodid-Abbau auch in geschlossenen Gefäßen spielt, sollte bei einer höheren Drehzahl, aufgrund des erhöhten Austauschs der Phasengrenzfläche von Luft zur Lösung, ein stärkerer Rückgang der Triiodid-Absorption zu beobachten sein. Die entgasten Lösungen werden zusätzlich mit Argon überschichtet, so dass dieser Effekt nicht auftreten kann.

Für diese Versuche wurde zum einen die auf die übliche Weise hergestellte Iodid-/Iodat-Lösung verwendet (entgast und mit Argon beaufschlagt) und zum anderen eine mit nicht entgastem destilliertem Wasser hergestellte Iodid-/Iodat-Lösung. Die Versuche wurden bei Rührerdrehzahlen von 100 U/min, 200 U/min und 400 U/min durchgeführt. Es wurde der Scheibenrührer verwendet und 6,0 g Schwefelsäure (mit 0,03 mol/L) innerhalb von 2 min zudosiert.

### 6.3.4 Triiodidkonzentration in Abhängigkeit vom Iodid-Iodat-Verhältnis

Die Reaktionsgleichung zur Bildung von Triiodid-Ionen aus Iodid und Iod zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Triiodid-Konzentration von der Iodid-Konzentration. Außerdem ist für die Reaktion eine Gleichgewichtskonstante von 736 L/mol angegeben (siehe Kapitel 7.2.6) [027]. Dadurch können sich schon kleine Veränderungen der Iodid-Konzentration auf das Gleichgewicht bemerkbar machen, wie sie z. B. durch Ungenauigkeiten beim Abwiegen der Chemikalien für die Kalibrierungen oder die Versuche in den Rührkesseln verursacht werden. Es sollte auch der Frage nachgegangen werden, ab welchem Verhältnis zwischen Iodid-Ionen und Iod ein Umsatz von > 99 % des Iods zum Triiodid erreicht werden kann.

Der Einfluss konnte aufgrund der Einfachheit des Systems mathematisch leicht veranschaulicht werden. Dazu wurde die Gleichung für das Massengleichgewicht der Triiodid-Reaktion leicht verändert.

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2] \cdot [I^-]} = 736 = \frac{x}{[I_{2,0} - x] \cdot [I_0^- - x]} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

Dabei wurde davon ausgegangen, dass die im Gleichgewicht entstandene Triiodid-Konzentration  $x$  die Anfangskonzentrationen von Iod ( $I_{2,0}$ ) und Iodid-Ionen ( $\Gamma_0$ ) entsprechend verringert hat. Die Gleichung wurde nach  $x$  umgestellt. Dabei wurden aufgrund der quadratischen Eigenschaft der Gleichung zwei Lösungen erhalten, von denen nur eine sinnvolle Ergebnisse für das gestellte Problem lieferte (für  $x$  muss gelten:  $x < \min[I_{2,0}, \Gamma_0]$ ). Es wurde folgender Ausdruck erhalten:

$$x = - \frac{\sqrt{K^2 \cdot (I^-)^2 - 2 I^- \cdot ((I_2 \cdot K) - 1) \cdot K + ((I_2 \cdot K) + 1)^2} - I^- \cdot K - I_2 \cdot K - 1}{2 \cdot K} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

Dadurch konnten für die Anfangskonzentration  $I_{2,0}$  und  $\Gamma_0$  verschiedene Konzentrationen und Verhältnisse eingesetzt werden. Vereinfachend ist in Gleichung 6-3 für  $I_{2,0}$   $I_2$  und für  $\Gamma_0$   $\Gamma$  gesetzt.

Aufgrund der großen Gleichgewichtskonstanten der Reaktion von Iodat- und Iodid-Ionen zum Iod (siehe Kapitel 4.4.4), konnte davon ausgegangen werden, dass diese Reaktion im sauren pH-Bereich nahezu vollständig verlief. Daher konnten dann entsprechend der Stöchiometrie auch Iodat-Konzentrationen in der Gleichung eingesetzt werden. Ein Mol Iodat wird zu drei Molen Iod und verbraucht dabei fünf Mole Iodid.

Inwiefern sich der Einfluss des Verhältnisses von Iodid zu Iodat in der Praxis auswirken kann, wurde mit einem Versuch überprüft. Dabei wurden 100 mL einer sauren, nicht gepufferten Iodatlösung mit einer Kaliumiodidlösung schrittweise versetzt und nach jeder Zugabe die Absorption gemessen.

Wie die Auswirkungen auf eine Messung im kontinuierlich betriebenen Reaktor sind, wurde anhand eines Versuchs im Rührkessel mit 0,5 Litern Volumen überprüft. Dabei wurden sowohl ein Versuch mit einem Iodid-Iodat-Verhältnis von 5:1, als auch ein Versuch mit einem Iodid-Iodat-Verhältnis von 7:1 durchgeführt. Es wurde eine Verweilzeit von 5 Minuten gewählt, die Iodid-/Iodat-Lösung wurde dementsprechend mit  $100 \pm 1$  g/min in den Rührkessel gefördert, die Säure (0,03 mol/L) wurde mit 3,0 g/min gefördert. Es wurden je Versuch die Rührerdrehzahlen 200 U/min und 100 U/min in der angegebenen Reihenfolge untersucht. Es

standen für jede Rührerdrehzahl 9 Verweilzeiten zur Verfügung und so wurde jeweils der stationäre Zustand erreicht.

**Tabelle 6-13: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche zum Vergleich der Iodid-Iodat-Stoffmengen-Verhältnisse 5:1 und 7:1.**

	Einwaage [g]		Stoffmenge [mol]		Konzentration [mol/kg]	
	5:1	7:1	5:1	7:1	5:1	7:1
Kaliumiodat	5,3510	5,3506	0,02500	0,02500	0,00249	0,00248
Kaliumiodid	20,7519	29,0505	0,12500	0,17499	0,01243	0,01739
Borsäure	21,6400	21,6401	0,34994	0,34994	0,03480	0,03477
NaOH	6,9792	6,9858	0,17448	0,17465	0,01735	0,01736
Wasser	10000,01	10000,03				

### 6.3.5 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$

Es soll die Gleichgewichtskonstante der Reaktion von Iod und Iodid zum Triiodid experimentell bestimmt und mit dem Literaturwert verglichen werden.

Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurde ein Zweiphasensystem aus Wasser und Dichlormethan ( $CH_2Cl_2$ ) verwendet. Triiodid und Iodid wird sich ausschließlich in der Wasserphase aufhalten, Iod wird sich bevorzugt aber nicht ausschließlich in der Dichlormethanphase befinden. Es musste also zunächst die Verteilung von elementarem Iod in dem verwendeten Zweiphasengemisch ermittelt werden.

Hierfür wurden wenige Kristalle Iod in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit Wasser versetzt. Das Gemisch wurde anschließend gut gemischt. Nachdem sich die Phasen wieder getrennt hatten, wurden aus beiden Phasen definierte Volumina mit der Vollpipette entnommen und mit Thiosulfatlösung titriert. Für die Bestimmung des Iods in der Wasserphase wurden 50 mL mit einer 0,004 mol/L Thiosulfatlösung titriert. Für die Bestimmung des Iods in der Dichlormethanphase wurden 25 mL mit einer 0,1 mol/L Thiosulfatlösung titriert.

Die entsprechende Reaktionsgleichung für die Titration lautet wie folgt:



Bei Anwesenheit von Iodid-Ionen bildet sich Triiodid, welches folgendermaßen mit Thiosulfationen reagiert:



Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion von Iod und Iodid zum Triiodid wurden einige Kristalle elementaren Iods in ca. 70 mL Dichlormethan gelöst und mit einer wässrigen Kaliumiodidlösung (0,2026 mol/L) gemischt. Nachdem sich die Phasen getrennt hatten, wurden 50 mL Wasserphase und 25 mL Dichlormethanphase mit einer 0,004 mol/L Thiosulfatlösung titriert.

### 6.3.6 Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von $I_3^-$

Das Lambert-Beersche Gesetz (siehe Kapitel 4.5.1) besagt, dass die Absorption einer spektroskopisch aktiven Substanz linear ansteigt, wenn die Konzentration der Substanz entsprechend erhöht wird. In einem Koordinatensystem aufgetragen, ergibt sich also eine Gerade, deren Steigung der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  ist. Der molare Extinktionskoeffizient gibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration eines spektroskopisch nachgewiesenen Analyten, in dieser Arbeit Triiodid, und der Absorption wieder. Er ermöglicht so eine Umrechnung der erhaltenen Absorptionswerte in Analytkonzentrationen. Deshalb ist dieser Koeffizient von großer Bedeutung und wurde auch bestimmt. Zu beachten war hierbei, dass die Triiodid-Konzentration stark von der Iodid-Konzentration abhängt (siehe Kapitel 6.3.4). Dazu wurde festgelegt, dass ein nahezu vollständiger Umsatz anzunehmen ist, wenn  $\sim 99\%$  des Iods in der Lösung zum Triiodid reagiert haben. Nach den Auswertungen in Kapitel 7.2.4 muss dazu das Verhältnis von Iodid zu Iod in etwa 300:1 betragen. Weil die Löslichkeit von Iod in Wasser auch bei hohen Iodid-Konzentrationen schlecht ist, wurde eine Lösung, die Kaliumiodat und Kaliumiodid enthielt, angesäuert. So konnte sehr schnell eine Triiodid-Lösung hergestellt werden, da das in situ gebildete Iod schon gelöst ist und außerdem durch den hohen Iodidgehalt der Lösung rasch zu Triiodid umgesetzt werden konnte. Es wurde außerdem davon ausgegangen, dass das Kaliumiodat aufgrund der großen Iodid-Konzentration und der großen Gleichgewichtskonstanten quantitativ zum Iod reagiert.

Für die Triiodid-Lösung wurden 45,8 mg Kaliumiodat (0,214 mmol) und 28,3793 g Kaliumiodid (170,949 mmol) mit 1,5 mL Salzsäure (1 mol/L) in 250 mL destilliertem Wasser gelöst. Bei komplettem Umsatz sollten so 0,642 mmol gelöstes Iod entstanden sein. Dieser Menge Iod stehen noch 170 mmol Iodid zur Verfügung. Es wurde also ein Verhältnis von Iodid zu Iod von 265:1 erreicht. Die Konzentration von Triiodid sollte (100 % Umsatz von Iod zu Triiodid angenommen) 2,57 mmol/L betragen. Von dieser Lösung wurden 50 mL abgenommen und auf 500 mL verdünnt. Aus dieser Stammlösung wurde dann eine Verdünnungsreihe für eine Kalibriergerade mit acht Punkten hergestellt.

**Tabelle 6-14: Verdünnungsreihe für die Kalibriergerade zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von  $I_3^-$** 

Lösung	$I_3^-$ [mmol/L]	$I_3^-$ [mmol/L]
	soll	ist
Stamm	0,250	0,257
8	0,0400	0,0411
7	0,0350	0,0360
6	0,0300	0,0308
5	0,0250	0,0257
4	0,0200	0,0205
3	0,0150	0,0154
2	0,0100	0,0103
1	0,0050	0,0051

Der molare Extinktionskoeffizient entsprach der Steigung der Geraden. Beachtet werden musste dabei, dass der Extinktionskoeffizient abhängig von der Wellenlänge ist. Deshalb wurden beide Geraden, bei 351 nm und bei 287 nm, einzeln ausgewertet. Dazu wurde die Steigung zwischen den einzelnen Punkten nach Gleichung 6-6 bestimmt.

$$\epsilon_x = \frac{E_A - E_B}{c_A - c_B} \quad \text{Gleichung 6-6}$$

$\epsilon_x$  = molarer Extinktionskoeffizient,  $E_A$  = Absorption bei Konzentration A,  $E_B$  = Absorption bei Konzentration B,  $c_A$  = Konzentration A,  $c_B$  = Konzentration B

### 6.3.7 Vergleich von Salzsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure

In nahezu allen Literaturstellen, in denen die Villermaux-Dushman-Reaktion beschrieben wird, wird als Protonenquelle Schwefelsäure verwendet. An dieser Stelle soll überprüft werden, ob unter Verwendung anderer Säuren abweichende Ergebnisse erhalten werden. Neben Schwefelsäure mit 0,03 mol/L wurde zunächst Salzsäure eingesetzt. Da Schwefelsäure eine zweiprotonige Säure und Salzsäure nur eine einprotonige Säure ist, wurde in vergleichbaren Versuchen Salzsäure mit der doppelten Konzentration, also 0,06 mol/L, verwendet. In jeder Lösung wurden 2 mal hintereinander innerhalb von 3 Minuten 9 mL Säure dosiert. Die Versuche wurden in dem unter Kapitel 6.5 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt.

**Tabelle 6-15: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche zum Vergleich von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl als Säure.**

	Einwaage [g]		Stoffmenge [mol]		Konzentration [mol/kg]	
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Kaliumiodat	0,5397	0,5344	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
Kaliumiodid	2,9005	2,9085	0,0175	0,0175	0,0173	0,0174
Borsäure	2,1669	2,1694	0,0350	0,0351	0,0348	0,0349
NaOH	1,4750	1,4623	0,0369	0,0366	0,0366	0,0364
Wasser	1000,66	996,94				

Für den Vergleich von Schwefelsäure mit Perchlorsäure wurden zunächst 20 mL Schwefelsäure bekannter Konzentration ( $c = 0,5000 \text{ mol/L}$ ) mit Natronlauge (ca. 20 % entsprechend ca. 5 mol/L) titriert. Mit selber Natronlauge wurden dann 10 mL Perchlorsäure (ca. 70 % entsprechend ca. 12 mol/L) titriert. Anhand dieser Grobabschätzung wurde versucht die Perchlorsäure mit Vollpipetten und Maßkolben auf eine Konzentration von 1,00 mol/L zu verdünnen. Die Natronlauge wurde ebenfalls auf 1,00 mol/L verdünnt. Dann wurde die oben beschriebene Titrierreihenfolge (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaOH und HClO<sub>4</sub> mit NaOH) wiederholt und damit die genaue Konzentration bestimmt. Für die Versuche wurde von der so hergestellten Perchlorsäure eine Verdünnung mit 0,06 mol/L hergestellt, denn Perchlorsäure ist ebenfalls eine einprotonige Säure. Es wurden insgesamt 6 Versuche durchgeführt, alle basieren auf derselben Iodid-/Iodat-Lösung und wurden in dem unter Kapitel 6.5 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt.

**Tabelle 6-16: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche zum Vergleich von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HClO<sub>4</sub> als Säure.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3493	0,0250	0,0025
Kaliumiodid	29,0508	0,1750	0,0174
Borsäure	21,6407	0,3500	0,0348
NaOH	7,0102	0,1753	0,0174
Wasser	10000,10		

In jedem der 6 Versuche wurden 3 mal hintereinander innerhalb von 3 Minuten 3 mL Säure in die Iodid-/Iodat-Lösung dosiert. Drei Versuche wurden mit Schwefelsäure ( $c = 0,03 \text{ mol/L}$ ) bei 80 U/min, 160 U/min und 240 U/min durchgeführt. Drei Versuche wurden mit Perchlorsäure ( $c = 0,06 \text{ mol/L}$ ) ebenfalls bei 80 U/min, 160 U/min und 240 U/min durchgeführt.

### 6.3.8 Einfluss der Säurekonzentration

Alle Versuche zum Vergleich der Säurekonzentration wurden in dem unter Kapitel 6.5 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde die Konzentration der zugegebenen Säure geändert. In allen Fällen handelte es sich dabei um Schwefelsäure. In einer ersten Versuchsreihe wurden die drei Konzentrationen 0,06 mol/L, 0,07 mol/L und 0,12 mol/L verglichen. Dabei wurden bei einer Rührerdrehzahl von 120 U/min innerhalb von 3 Minuten 9 mL der entsprechenden Säure dosiert. Die Dosierrate betrug demnach 3 mL/min.

**Tabelle 6-17: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c = 0,06 mol/L).**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5324	0,0025	0,0025
Kaliumiodid	2,8866	0,0174	0,0174
Borsäure	2,1477	0,0347	0,0347
NaOH	1,4049	0,0351	0,0351
Wasser	994,00		

**Tabelle 6-18: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c = 0,07 mol/L).**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5375	0,0025	0,0025
Kaliumiodid	2,9059	0,0175	0,0173
Borsäure	2,1588	0,0349	0,0346
NaOH	1,4708	0,0368	0,0364
Wasser	1003,14		

**Tabelle 6-19: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c = 0,12 mol/L).**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5347	0,0025	0,0025
Kaliumiodid	2,8993	0,0175	0,0174
Borsäure	2,1471	0,0347	0,0345
NaOH	1,4110	0,0353	0,0351
Wasser	998,35		

Während der Säurezugabe wurde mit der faseroptischen Tauchsonde kontinuierlich die Absorption von Triiodid im Rührkessel gemessen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden ebenfalls drei verschiedene Säure-Konzentrationen verwendet. In diesem Fall jedoch mit etwas größeren Unterschieden. Dabei wurden die Konzentrationen 0,03 mol/L, 0,06 mol/L und 0,15 mol/L verglichen. Dabei wurden bei einer

Rührerdrehzahl von 120 U/min innerhalb von 0,5 Minuten 4 mL der entsprechenden Säure dosiert. Die Dosierrate betrug demnach 8 mL/min. Alle Versuche basierten auf derselben Iodid-/Iodat-Lösung.

**Tabelle 6-20: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche mit 0,03 mol/L, 0,06 mol/L und 0,15 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Säure.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,45	0,0255	0,0050
Kaliumiodid	20,86	0,1257	0,0249
Borsäure	15,55	0,2515	0,0498
NaOH	10,00	0,2500	0,0495
Wasser	5000,54		

In einer dritten Versuchsreihe sollte untersucht werden, wie groß die Unterschiede in der Triiodid-Bildung sind, wenn jeweils in gleicher Zeit die gleiche Stoffmenge an Protonen in die Versuchslösung dosiert wird, allerdings mit drei unterschiedlichen Konzentrationen also mit drei unterschiedlichen Dosieraten.

**Tabelle 6-21: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche zum Vergleich gleicher Stoffmengen aber unterschiedlicher Konzentrationen.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5334	0,0025	0,0025
Kaliumiodid	2,9055	0,0175	0,0174
Borsäure	2,1638	0,0350	0,0347
NaOH	1,6025	0,0401	0,0398
Wasser	1000		

**Tabelle 6-22: Übersicht über die verschiedenen Konzentrationen und daraus resultierender Dosiergeschwindigkeiten.**

Säurekonzentration [mol/L]	Dosiergeschwindigkeit [mL/min]	Zulaufzeit [min:s]	Absorption bei 351 nm	Absorption bei 287 nm
0,0168	6,2	3:24	0,071	0,090
0,0337	3,1	3:24	0,204	0,272
0,0673	1,6	3:24	0,224	0,305

### 6.3.9 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Versuche wurde während der gesamten praktischen Arbeit immer wieder exemplarisch überprüft. Einige Versuche, die hier aufgelistet sind, finden sich deshalb eventuell an anderer Stelle wieder.

Beim ersten Wiederholungsversuch im **halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel** wurde auf Messungen aus den Versuchen zur Säurekonzentration zurückgegriffen (siehe Kapitel 6.3.8). Dazu wurden zwei verschiedene Säurekonzentrationen (0,0337 mol/L und 0,0168 mol/L) unter gleichen Dosiereinstellungen wiederholt in den Rührkessel gegeben und die Absorption gemessen.

**Tabelle 6-23: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche zur Reproduzierbarkeit mit einer Säurekonzentration von 0,0337 mol/L.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5354	0,0025	0,0025
Kaliumiodid	2,8999	0,0175	0,0173
Borsäure	2,1712	0,0351	0,0349
NaOH	1,4609	0,0365	0,0363
Wasser	1000		

**Tabelle 6-24: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche zur Reproduzierbarkeit mit einer Säurekonzentration von 0,0168 mol/L.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5408	0,0025	0,0025
Kaliumiodid	2,8660	0,0173	0,0171
Borsäure	2,1708	0,0351	0,0349
NaOH	1,4375	0,0359	0,0357
Wasser	1000		

**Tabelle 6-25: Übersicht über die beiden Konzentrationen, daraus resultierenden Dosiergeschwindigkeiten und die Anzahl der Versuche pro Konzentration.**

Säurekonzentration [mol/L]	Dosiergeschwindigkeit [mL/min]	Anzahl an Versuchen (in gleicher Lösung)	Zulaufzeit [min:s]
0.0168	6,2	6	3:24
0.0334	3,1	3	3:24

Eine zweite Versuchsreihe im **halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel** nutzt die Messungen aus dem Säurevergleich Schwefelsäure/Perchlorsäure (siehe Kapitel 6.3.7). Dazu wurden zwei verschiedene Säuren (Schwefelsäure und Perchlorsäure) gleicher Konzentration

und unter gleichen Dosiereinstellungen je drei Mal in den Rührkessel gegeben und die Absorption gemessen. Die Rührerdrehzahl wurde dabei von 80 U/min über 160 U/min auf 240 U/min variiert.

Im **kontinuierlich betriebenen Rührkessel** wurden mehrere Versuche wiederholt, um zu untersuchen, wie genau die Versuchsbedingungen reproduziert werden können. Als erstes wurden zwei an unterschiedlichen Tagen angesetzte, wässrige Lösungen identischer Rezeptur bei 200 U/min im Rührkessel untersucht. Dabei wurde Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,06 mol/L dosiert. Die Dosierrate betrug 4,0 g/min (siehe Kapitel 6.6.1).

Weitere Versuche zur Reproduzierbarkeit im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Inhalt wurden bei 5 Minuten Verweilzeit mit 50 U/min, 100 U/min, 200 U/min, 300 U/min, 400 U/min und 500 U/min und bei 30 Minuten Verweilzeit mit 50 U/min, 80 U/min, 100 U/min und 150 U/min durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass für jeden Versuch eine eigene Lösung angesetzt wurde und die Versuche in der Regel nicht am selben Tag durchgeführt wurden.

In der Versuchsreihe aus Kapitel 6.8.4 werden im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen noch sechs Versuche bei 5 Minuten Verweilzeit und drei Versuche bei 30 Minuten Verweilzeit doppelt bestimmt. Außerdem wurden zwei Versuche aus Kapitel 6.8.5 und ein Versuch aus Kapitel 6.8.6 mehrfach bestimmt.

## 6.4 Becherglas als Reaktor, halbkontinuierlich

Im ersten Versuchsaufbau kommt als Mischer ein mit Magnetührstäbchen gerührtes Becherglas zum Einsatz, dem über eine Spritzenpumpe die einzumischende Säure tropfenweise zudosiert wird.

Im Becherglas befindet sich eine unter Vakuum entgaste und mit Argon beaufschlagte wässrige Lösung von KI/KIO<sub>3</sub>, gepuffert auf einen pH-Wert von 10 durch das System H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/NaOH. Einzumischendes Reagenz ist H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Konzentrationen sind: KI: 0,064 mol/L, KIO<sub>3</sub>: 0,008 mol/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 0,050 mol/L, NaOH: 0,100 mol/L und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,023 mol/L.

Mit der Villermaux-Dushman-Reaktion konnten nun Magnetührstäbchen auf ihre Mischeigenschaften in einem Becherglas mit 100 mm Durchmesser untersucht werden. In einem ersten Versuch wurde die Rührerdrehzahl von 250 U/min über 500 U/min nach 750 U/min variiert, in einem zweiten Versuch die Größe des Magnetührstäbchens von 20 mm über 30 mm nach 50 mm. Je schlechter das Magnetührstäbchen rührt, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Bereich mit höherer Protonenkonzentration ein Teil der Protonen nicht über die schnelle Neutralisation, sondern auch über die etwas langsamere Dushman-

Reaktion abreagiert. Je weniger gut also gemischt wird, desto mehr detektierbares Triiodid tritt in der Lösung auf. Damit ist ein Maß für die Mischgüte vorhanden: die Triiodid-Konzentration. Eine kleinere Konzentration entspricht einer höheren Mischgüte und eine größere Konzentration entspricht einer niedrigeren Mischgüte.

### **6.5 Standard Glas-Reaktor (1 L), halbkontinuierlich**

Als Reaktionsgefäß für die halbkontinuierlichen Versuche mit 1000 mL Lösung wurde ein Standard-Glas-Reaktor mit einem Volumen von ca. 1500 mL und Temperiermantel aus DURAN<sup>®</sup> verwendet. Der Durchmesser des Rührkessels betrug 100 mm, der Boden ist als Klöpperboden ausgeführt und mit Ablaufventil ohne Totvolumen versehen. Als Deckel stand ein 4-Hals-Planflanschdeckel, ebenfalls aus DURAN<sup>®</sup>, zur Verfügung.

Als Rührorgan wurde in allen Versuchen, außer dem Rührervergleich, ein Scheibenrührer (Abbildung 6-9) verwendet. Als Rührerantrieb wurde ein Laborrührwerk mit 75 Watt Leistung und einer Drehzahlregelung von 50 – 2000 bei einer Genauigkeit von  $\pm 1$  U/min verwendet. Wo nicht explizit angegeben, beträgt die Rührerdrehzahl 120 U/min. Für einen Teil der Versuche stand ein Stromstörer mit vier Leisten zur vollständigen Bewehrung zur Verfügung.



**Abbildung 6-9: Typischer Scheibenrührer oder Rushton-Impeller in 6-Blatt-Ausführung.**

Zur Dosierung der Säure war eine Spritzenpumpe installiert, die Vorschubraten von 0,01 – 10 mm/min erlaubt. In Abhängigkeit vom Spritzenvolumen standen damit Förderraten von bis zu 12,5 mL/min (bei Verwendung einer Spritze mit 100 mL Volumen) zur Verfügung. In der Regel wurden Kunststoff-Spritzen mit 50 mL Volumen verwendet, mit welchen Förderraten bis 6,2 mL/min realisiert werden konnten. Die Einleitung der verdünnten Säure geschah über eine Dosierlanze in Form einer Edelstahlkanüle mit einem Innendurchmesser von etwa 1 mm. Mit dieser, bis zu einem gewissen Grad, flexiblen Dosierlanze konnte der Ort der Säuredosierung frei gewählt werden. Vor jedem Versuch bzw. jeder Versuchsreihe wurden Spritzenpumpe und Dosierlanze blasenfrei befüllt. Die Messzelle der glasfasergekoppelten Online-Detektions-Sonde zur Analyse des Reaktorinhaltes befand sich etwa auf zweidrittel der Füllhöhe an der Reaktorwand anliegend.

So nicht anders angegeben, setzt sich eine Standard-Versuchs-Lösung folgendermaßen zusammen:

**Tabelle 6-26: Zusammensetzung einer Lösung mit einem pH-Wert von ~10.**

	Kaliumiodat M = 214,00	Kaliumiodid M = 166,01	Borsäure M = 61,83	Natriumhydroxid M = 40,00	Wasser
Zielkonzentration [mol/L]	0,0025	0,0175	0,0350	0,0350	
Menge [g]	<b>0,5350</b>	<b>2,9052</b>	<b>2,1641</b>	<b>1,4000</b>	<b>1.000,00</b>

**Tabelle 6-27: Zusammensetzung einer Lösung mit einem pH-Wert von ~9,2.**

	Kaliumiodat M = 214,00	Kaliumiodid M = 166,01	Borsäure M = 61,83	Natriumhydroxid M = 40,00	Wasser
Zielkonzentration [mol/L]	0,0025	0,0175	0,0350	0,0175	
Menge [g]	<b>0,5350</b>	<b>2,9052</b>	<b>2,1641</b>	<b>0,7000</b>	<b>1.000,00</b>

Ein pH-Wert der Iodid-/Iodat-Lösung von ~10 wird mit einer Versuchsvorschrift aus der Literatur [017] erreicht, wenn der Borsäure/Natronlaugenpuffer mit äquimolaren Mengen hergestellt wird. Die Pufferwirkung ist jedoch dann am größten, wenn Borsäure und Boration (durch Natronlauge deprotonierte Borsäure) in äquimolaren Mengen vorliegen. Es wird dazu genau die halbe Stoffmenge Natronlauge benötigt, wie Borsäure vorhanden ist. Damit wird dann ein pH-Wert der Iodid-/Iodat-Lösung von ~9,2 erreicht.

Die verwendete Schwefelsäure hatte, soweit nichts anderes erwähnt ist, eine Konzentration von 0,03 mol/L.

Eine Optimierung stellt die mehrfache Verwendung einer Lösung dar. Dabei wird ein Versuch mehrfach in ein und derselben Lösung durchgeführt. Durch die Aufnahme einer neuen Basislinie vor jedem Versuch wird bereits gebildetes Triiodid ausgeblendet. Natürlich geht das nur, wenn noch nicht alles Iodat zu Triiodid umgesetzt ist, bzw. so lange der pH-Wert durch die wiederholte Zugabe von Säure nicht signifikant gesunken ist, bzw. so lange die Absorption noch nicht den für die Sonde maximal detektierbaren Bereich erreicht hat. Auf diese Weise kann die Reproduzierbarkeit vieler Versuche sichergestellt werden (siehe Kapitel 6.3.9). Normalerweise wurden aber nicht mehr als 3 bis 4 Versuche hintereinander in einer Lösung durchgeführt.

Eine weitere Optimierung stellt die für die Versuche in den kontinuierlich betriebenen Reaktoren entwickelte Methode Wasser über eine Argongasblasensäule zu entgasen dar. Auf diese Weise konnten für größere Versuchsreihen problemlos innerhalb einer Stunde 10 Liter entgastes Wasser zur Verfügung gestellt werden (siehe Kapitel 6.6).

### 6.5.1 Rührerdrehzahl

Bei dieser Versuchsreihe wurde die Rührerdrehzahl variiert. Dazu wurde Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,035 mol/L bei Rührerdrehzahlen von 80 U/min, 100 U/min, 120 U/min, 140 U/min, 160 U/min, 180 U/min und 200 U/min zu einer Iodid-/Iodat-Lösung dosiert. Der Abstand vom Rührorgan zur Oberfläche der Reaktionslösung betrug zu Beginn der Versuche ca. 9,3 cm. Die Dosierlanze ragte ca. 1,7 cm in die Lösung etwa mittig zwischen Reaktorwand und Rührerwelle. Die Einwaagen für die Iodid-/Iodat-Lösung sind in Tabelle 6-28 aufgeführt. Die Lösung wurde mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ~10 eingestellt. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter überprüft. Die Säure wurde mit der Spritzenpumpe zudosiert. Je Versuch wurden 5 mL der Schwefelsäure durch die Dosierlanze innerhalb von je 50 s in den Rührkessel dosiert. Alle Versuche wurden nacheinander in einer Lösung durchgeführt. Während der Säurezugabe wurde kontinuierlich die Absorption des Triiodids im Rührkessel gemessen.

**Tabelle 6-28: Einwaagen der Reaktorlösung für die Versuche zum Einfluss der Rührerdrehzahl.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,6347	0,0030	0,0029
Kaliumiodid	2,4855	0,0150	0,0149
Borsäure	2,8035	0,0453	0,0450
NaOH [mL]*	45	0,0450	0,0447
Wasser	1000		

\* c = 1,0 mol/L

### 6.5.2 Dosierposition

Um zu zeigen, dass die Reaktion die Strömungsverhältnisse im Rührkessel gut abbilden kann, wurde der Einfluss der Dosierposition untersucht. Der Scheibenrührer wird zu den stark radial wirkenden Rührern gezählt (siehe Kapitel 4.1.3). Das bedeutet, dass die Strömung hauptsächlich in einem schmalen, nach oben und unten abgegrenzten Bereich um den Rührer erzeugt wird (siehe Abbildung 4-2). Die beiden Bereiche des Rührkessels ober- und unterhalb dieses aufgrund der Strömung gut durchmischten Bereiches sind mehr oder weniger entkoppelt vom Rührer und werden nur durch den sich unter bzw. über ihnen drehenden Fluidbereich zum Rotieren angeregt. Durch einen Stromstörer kann dieses Strömungsbild natürlich verändert werden. Der relativ ruhige Bereich oberhalb des Wirkungsbereiches des Rührers und der Bereich um den Rührer sollen in diesem Versuch abgebildet werden. Dazu wurde die Spitze der Dosierkanüle der Säure auf verschiedene Niveaus eingestellt und zwar auf 1 cm, 3 cm, 5 cm und 7 cm Abstand von der Röhrebene.

### 6.5.3 Dosierdauer

Um festzustellen, wie stark sich die Dosierdauer auf die Menge an gebildetem Triiodid auswirkt, wurden in einer ersten Versuchsreihe drei Versuche durchgeführt, in welchen jeweils 2 mL Schwefelsäure ( $c = 0,500 \text{ mol/L}$ ) in den halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel dosiert wurden, und zwar immer unter gleichen Bedingungen nur innerhalb verschiedener Zeiträume. Im ersten Fall wurde die Säure innerhalb von 3 Minuten zudosiert ( $0,67 \text{ mL/min}$ ), im zweiten innerhalb von 5 Minuten ( $0,40 \text{ mL/min}$ ) und im dritten innerhalb von 7 Minuten ( $0,29 \text{ mL/min}$ ). Aufgrund der immer langsamer werdenden Dosiergeschwindigkeit der Säure in den Rührkessel, sollte im ersten Fall mehr Triiodid entstehen als im zweiten und dritten, da der Rührer pro Zeiteinheit weniger Säure einzumischen hat. Andererseits könnte eine schnellere Zudosierung durch die Dosierlanze eine Düsenwirkung entstehen, die für zusätzliche Turbulenz und damit für bessere Einmischung sorgt. Die Rührerdrehzahl betrug bei allen Versuchen  $540 \text{ U/min}$ .

**Tabelle 6-29: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einer Dosierdauer von 3 Minuten.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5017	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	1,9395	0,0117	0,0115
Borsäure	11,2414	0,1818	0,1789
NaOH	3,6493	0,0912	0,0898
Wasser	999,12		

**Tabelle 6-30: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einer Dosierdauer von 5 Minuten.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5017	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	1,9395	0,0117	0,0115
Borsäure	11,2414	0,1818	0,1789
NaOH	3,6493	0,0912	0,0898
Wasser	999,12		

In diesem Fall setzte während der Säuredosierung die Spritzenpumpe aus. Es wurde zwar mit der richtigen Dosiergeschwindigkeit, aber nicht 5 Minuten sondern nur etwa 4 Minuten dosiert. Da der Anstieg der Triiodid-Konzentration aber in allen drei Versuchen linear verlief, und auch kein Abbau von Triiodid festzustellen war, konnte die Steigung statt der Endabsorption ausgewertet werden (siehe Kapitel 6.1.3).

**Tabelle 6-31: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einer Dosierdauer von 7 Minuten.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,4999	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	3,0996	0,0187	0,0182
Borsäure	11,2413	0,1818	0,1768
NaOH	3,6404	0,0910	0,0885
Wasser	1009,70		

#### 6.5.4 Rührertyp – ein Vergleich

Bei den Versuchen zum Rührervergleich wurden ein Scheibenrührer, ein Ankerrührer und ein ViscoJet<sup>®</sup> verwendet. Zu dem Scheibenrührer wurden zwei Versuchsreihen aufgenommen, einmal mit und einmal ohne Stromstörer, es wurden die Absorptionswerte bei einer Rührerdrehzahl von 100 U/min, 200 U/min, 300 U/min und 400 U/min, jeweils dreimal in der selben Lösung aufgenommen. Die Schwefelsäure wurde auf Höhe des Scheibenrührers zudosiert. Der Ankerrührer und der ViscoJet<sup>®</sup> wurden bei Rührerdrehzahlen von 50 U/min, 80 U/min, 100 U/min und 120 U/min betrieben. Beim Ankerrührer wurde die Dosierlanze an den tiefstmöglichen Punkt innerhalb des Ankers positioniert, beim ViscoJet<sup>®</sup> wurde sie mittig oberhalb des Rings am Ende eines Rührerarms ausgerichtet. Beide Rührer wurden ohne Stromstörer verwendet.

**Tabelle 6-32: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche mit dem Scheibenrührer.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3498	0,0250	0,0025
Kaliumiodid	29,0518	0,1750	0,0175
Borsäure	21,6403	0,3500	0,0350
NaOH	6,9949	0,1749	0,0175
Wasser	10000,0		

**Tabelle 6-33: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuche mit Ankerrührer und ViscoJet<sup>®</sup>.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3501	0,0250	0,0025
Kaliumiodid	29,0521	0,1750	0,0175
Borsäure	21,6405	0,3500	0,0350
NaOH	6,9939	0,1748	0,0175
Wasser	10000,5		

## 6.6 Standard Edelstahl-Reaktor (0,5 L), kontinuierlich

Als Reaktionsgefäß für die kontinuierlichen Versuche wurde ein Edelstahlrührkessel mit einem Volumen von 500 mL verwendet. Bei geschlossenem und vollständig mit Lösung gefülltem Rührkessel wurde das Füllvolumen zu 600 mL bestimmt. Der Innendurchmesser des Rührkessels beträgt 88 mm, der Boden ist als Klöpperboden ausgeführt und mit einem Ablauf versehen. Der Deckel ist mittig mit einem Rührdom in Form einer hinterspülbaren Magnetkupplung versehen. Auf einem Lochkreis von 70 mm Durchmesser befinden sich konzentrisch um den Rührdom fünf Fluidanschlüsse in 6M- (4 mm Innendurchmesser) und 8M- (6 mm Innendurchmesser) Ausführung.

Der Rührkessel war mit einem Blattrührer mit zwei Blättern als Rührorgan ausgestattet. Das Rührerblatt hatte eine Länge und einen Durchmesser von 44 mm, das Durchmesser Verhältnis  $d_2/d_1$  ( $d_2$  = Durchmesser Rührer,  $d_1$  = Durchmesser Rührkessel) betrug also 0,5. Als Antrieb wurde ein Rührwerk mit 0,25 kW Leistung und einer Drehzahlregelung von 0 – 1200 U/min verwendet. Für einen Teil der Versuche stand ein Stromstörer mit vier Leisten zur vollständigen Bewehrung zur Verfügung.

Die basisch gepufferte Iodid-/Iodat-Lösung wurde kontinuierlich mit Hilfe einer Zahnradpumpe über den Bodenzulauf in den Rührkessel gefördert. Über die Drehzahl der Zahnradpumpe wurde die Förderrate eingestellt. Die Drehzahl konnte von zwischen 0 U/min und 4000 U/min in Schritten von 10 U/min eingestellt werden. Zuverlässig gefördert wurde aber erst ab etwa 120 U/min. Damit waren Förderraten von 3 g/min bis ca. 1600 g/min möglich. Die Säuredosierung erfolgte über die in Kapitel 6.5 beschriebene Spritzenpumpe. Ein Nachteil bei der Spritzenpumpe ist die auf 50 mL begrenzte Säuremenge, die einen Spritzenwechsel und damit eine kurze Unterbrechung in der kontinuierlichen Fahrweise notwendig macht. Auch unter Verwendung einer Spritze mit 100 mL Volumen musste die Säuredosierung während eines Versuchs mindestens ein Mal unterbrochen werden. Die verwendete Schwefelsäure hatte, soweit nichts anderes erwähnt ist, eine Konzentration von 0,03 mol/L.

Als Zulauf wurde, soweit nicht abweichend zu den entsprechenden Versuchen notiert, eine koaxiale Dosierlanze genutzt. Die Zugabe von Iodid-/Iodat-Lösung und Säure erfolgte über einen gemeinsamen Fluidanschluss (8M) im Deckel. Die Iodid-/Iodat-Lösung wurde dabei über ein dünnwandiges Rohr zugeleitet, welches mit 6,4 mm Innendurchmesser einen etwas größeren Radius am Dosierlanzenende bietet als das Standardrohr mit 6 mm Innendurchmesser. Im Zentrum dieser Zuleitung befand sich ein zweites Rohr mit 3 mm Außen- und 2 mm Innendurchmesser, durch welches die Säure in den Rührkessel dosiert wurde. Am Ende dieser koaxialen Zuleitung kamen Iodid-/Iodat-Lösung und Säure in engen Kontakt. Das Ende befand sich auf gleicher Höhe, wie die Unterkante des Blattrührers also in einem Bereich hoher Energiedissipation. Als Produktauslass wurde bei diesen Versuchen ein zweiter Fluidan-

schluss (6M) im Deckel genutzt. Dieser befand sich um eine dreiviertel Umdrehung in Rührerdrehrichtung weiter als der für die Zuleitung der Edukte genutzte, um Kurzschlussströmungen zu minimieren. Das Produkt wurde dann weiter durch die Durchflussküvette im Spektrophotometer zur Analyse geleitet.

Da die zur Vorbereitung der Lösungen notwendige Mengen entgasten Wassers mit im Labor üblichen Kolben nach der in Kapitel 6.1 beschriebenen Methode nicht zeiteffizient hergestellt werden konnten, wurde eine neue Methode entwickelt. Um in kurzer Zeit und mit möglichst geringem Aufwand 10 kg entgastetes Wasser herzustellen, wurde zunächst ein 10 kg fassender Kunststoffbehälter mit demineralisiertem Wasser gefüllt. Wenige Zentimeter über dem Boden des Gefäßes wurde eine an einem Glasrohr befindliche Glasfritte installiert über die Argon in das Gefäß geleitet wurde. Durch die Fritte tritt das Argon in sehr feinen Bläschen aus. Diese Bläschen lösen sich nun teilweise im Wasser und nehmen dabei im Wasser gelöste Gase auf. Gleichzeitig steigen die Bläschen langsam nach oben, wo sie durch eine kleine Öffnung im Deckel des Gefäßes entweichen können. Die Blasensäule sorgt für eine intensive Konvektion im Behälter, so dass der gesamte Inhalt über die Zeit mehrfach intensiv mit Argon in Kontakt gebracht wird. Nach etwa einer Stunde wurde davon ausgegangen, dass das Wasser von allen unerwünschten gelösten Gasen befreit und maximal mit Argon befrachtet ist.

Um zu überprüfen, ob diese Methode tauglich ist, wurde ein Versuch im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel durchgeführt, dessen Wasser nicht wie Kapitel 6.1 beschrieben, sondern über die Argongasblasensäule entgast wurde. Nach etwa 60 Minuten wurde der Gasstrom ausgestellt. Die Lösung wurde innerhalb von 16 Minuten mit 2 mL Schwefelsäure (0,5000 mol/L) bei 540 U/min versetzt.

**Tabelle 6-34: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch zur Überprüfung der Entgasungsmethode über eine Argongasblasensäule.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,4986	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	1,9423	0,0117	0,0115
Borsäure	11,6203	0,1879	0,1846
NaOH	3,6203	0,0905	0,0889
Wasser	1000,54		

Für die folgenden Versuche setzt sich, wenn nicht anders angegeben, eine Standard-Versuchslösung folgendermaßen zusammen:

**Tabelle 6-35: Zusammensetzung einer Lösung mit einem pH-Wert von ~10.**

	Kaliumiodat M = 214,00	Kaliumiodid M = 166,01	Borsäure M = 61,83	Natriumhydroxid M = 40,00	Wasser
Zielkonzentration [mol/L]	0,0025	0,0175	0,0350	0,0350	
Menge [g]	<b>5,3500</b>	<b>29,0518</b>	<b>21,6405</b>	<b>14,0000</b>	<b>10.000,00</b>

**Tabelle 6-36: Zusammensetzung einer Lösung mit einem pH-Wert von ~9,2.**

	Kaliumiodat M = 214,00	Kaliumiodid M = 166,01	Borsäure M = 61,83	Natriumhydroxid M = 40,00	Wasser
Zielkonzentration [mol/L]	0,0025	0,0175	0,0350	0,0175	
Menge [g]	<b>5,3500</b>	<b>29,0518</b>	<b>21,6405</b>	<b>7,0000</b>	<b>10.000,00</b>

Vor Beginn eines Versuchs wurde zunächst über die Zahnradpumpe die Iodid-/Iodat-Lösung in den Rührkessel gepumpt, bis der Rührkessel, die Zuleitung zur Durchflussküvette und die Durchflussküvette selbst mit der Lösung gefüllt waren. Dann wurde die Basislinie aufgenommen und die Messung gestartet. Gleichzeitig wurden der Rührer sowie beide Pumpen (Iodid-/Iodat-Lösung und Säure) eingeschaltet. Da die kontinuierlichen Versuche nach dem Start mehrere Minuten benötigen um den stationären Zustand zu erreichen, konnte die Messfrequenz von einer Messung alle 3 Sekunden auf eine Messung alle 15 Sekunden verringert werden.

### 6.6.1 Rührerdrehzahl

Bei den ersten Versuchen zur Drehzahlabhängigkeit der Mischgüte in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel wurde die Säure über eine Dosierlanze mit einem Innendurchmesser von etwa 1 mm dosiert. Die Dosierlanze ging über einen der Zuläufe im Deckel und tauchte ca. 0.8 cm tief in die Reaktionslösung ein.

Durch die Verwendung einer Vorlage von 10 Litern konnten mehrere Drehzahlen in einem Versuch untersucht werden. Dazu wurde nach Erreichen des stationären Zustandes einer Drehzahl diese geändert und der nächste stationäre Zustand abgewartet. Vorzugsweise wurde zunächst die höchste Drehzahl eingestellt, welche die niedrigste Triiodid-Konzentration bewirken sollte, dann die nächst niedrigere usw. Es wurden mit der ersten Iodid-/Iodat-Lösung die Rührerdrehzahlen 100 U/min, 500 U/min, 300 U/min und 200 U/min in der angegebenen Reihenfolge untersucht. Mit der zweiten Iodid-/Iodat-Lösung wurden die Rührerdrehzahlen 400 U/min, 200 U/min und 80 U/min untersucht. Es ist von Vorteil die Drehzahlen zuerst zu untersuchen, die weniger Triiodid in der Lösung erzeugen, da sich der neue stationäre Zustand schneller einstellt, wenn von einer höheren auf eine niedrigere Drehzahl und damit von wenig auf mehr Triiodid gefahren wird als anders herum. Die Drehzahleinstellung von 200 U/min wurde zweimal untersucht, um einen Wert zum Aufzeigen der Reproduzierbarkeit zu

erhalten. Die Säure (0,03 mol/L) wurde mit einer Förderrate von 4,0 g/min (3,33 % der Iodid-/Iodat-Lösung) in den Reaktor gefördert, die Iodid-/Iodat-Lösung mit einer Förderrate von etwa 120 g/min.

**Tabelle 6-37: Einwaagen und Stoffmengen für die Versuchslösung des Versuchs zur Überprüfung des Einflusses der Rührerdrehzahl.**

	Einwaage [g]		Stoffmenge [mol]		Konzentration [mol/kg]	
	Lsg.1	Lsg.2	Lsg.1	Lsg.2	Lsg.1	Lsg.2
Kaliumiodat	5,3568	5,3580	0,0250	0,0250	0,0025	0,0025
Kaliumiodid	29,0590	29,0535	0,1750	0,1750	0,0174	0,0173
Borsäure	21,6442	21,6444	0,3501	0,3501	0,0347	0,0346
NaOH	14,7309	14,7378	0,3683	0,3684	0,0365	0,0364
Wasser	10005,37	10039,42				

### 6.6.2 Stromstörerposition

Da der große Rührkessel mit 5 Litern Volumen als maßstabsvergrößerte Version des kleinen Rührkessels mit 0,5 Litern Inhalt entstanden ist, sollte überprüft werden, ob die beim großen Rührkessel beobachtete Abhängigkeit der der Mischgüte von der Position des Stromstörers in Bezug auf die koaxiale Dosierlanze (siehe Kapitel 6.8.5) auch beim kleinen Rührkessel festgestellt werden kann. Hierzu wurde die Position einer Stromstörerleiste in Relation zur Dosierlanze auf Winkel von 35° bis 75° in Schritten von 10° eingestellt. Es wurden drei Lösungen zu je ca. 10 Litern angesetzt. Wenn in der Größenordnung für die Chemikalien mit einer Analysenwaage (Genauigkeit 0,0001 g) gearbeitet, und das Wasser auf einer Waage mit einer Genauigkeit von 0,01 g eingewogen wird, sind Angaben über die exakten Einwaagen unnötig, denn die Sollkonzentrationen wurden in jedem Fall eingehalten. Die Sollkonzentrationen sind: 0,0175 mol/kg Kaliumiodid, 0,0025 mol/kg Kaliumiodat, 0,0350 mol/kg Borsäure und 0,0175 mol/kg Natriumhydroxid. Es wurde bei einer Verweilzeit von 5 min gemessen. Das bedeutet einen Massenstrom von 3,0 g/min Säure und 100 g/min Iodid-Iodat-Lösung. Pro angesetzter Lösung konnten 2 Versuche durchgeführt werden, da insgesamt für ca. 20 Verweilzeiten Lösung bereitstand, davon muss allerdings pro Befüllvorgang eine Verweilzeit abgezogen werden, die nicht mehr für den Versuch zur Verfügung steht. Nach 9 Verweilzeiten kann vom stationären Zustand ausgegangen werden. Die Rührerdrehzahl betrug in allen Versuchen 100 U/min.

### 6.6.3 Erhöhte Viskosität

Nachdem Vorversuche mit Hydroxyethylcellulose im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel erfolgreich durchgeführt worden waren (siehe Kapitel 6.9.4), konnte bei der kontinuier-

lichen Betriebsweise ebenfalls mit diesem Verdicker gearbeitet werden. Es wurden Versuche mit verschiedenen Verdicker-Konzentrationen, mit einem Massenanteil von 0,125 %, 0,250 % und 0,375 % durchgeführt. Beim Herstellen der Lösungen wurde nicht eine fertige HEC-Lösung entgast, sondern HEC in einem Teil des benötigten bereits entgasten Wassers unter Argon gelöst und diese Lösung mit dem zweiten Teil der Lösung aus entgastem Wasser, welches die eingewogenen Chemikalien enthält, gemischt. So kann die in Kapitel 7.7.3 beschriebene Schaumbildung beim Entgasen von HEC-Lösungen verhindert werden. Die Säure (0,03 mol/L) wurde mit einer Förderrate von 3,0 g/min (2,5 % der Iodid-/Iodat-Lösung) in den Reaktor gefördert, die Iodid-/Iodat-Lösung mit einer Förderrate von etwa 120 g/min. Mit einer Lösung mit einem Massenanteil an HEC von 0,125 % wurden die Rührerdrehzahlen 400 U/min und 300 U/min untersucht. Mit einer Lösung mit einem Massenanteil an HEC von 0,250 % wurden die Rührerdrehzahlen 500 U/min, 400 U/min, 300 U/min und 150 U/min untersucht. Mit einer Lösung mit einem Massenanteil an HEC von 0,375 % wurden die Rührerdrehzahlen 500 U/min, 400 U/min und 300 U/min untersucht.

**Tabelle 6-38: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einem Massenanteil von 0,125 % HEC.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3508	0,0250	0,0023
Kaliumiodid	29,0532	0,1750	0,0164
Borsäure	21,6417	0,3500	0,0328
NaOH	14,7257	0,3681	0,0345
Wasser	10585,53		
Verdicker	12,50*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 0,1172 %.

**Tabelle 6-39: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einem Massenanteil von 0,250 % HEC.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3507	0,0250	0,0025
Kaliumiodid	29,0531	0,1750	0,0173
Borsäure	21,6431	0,3500	0,0347
NaOH	14,7664	0,3692	0,0366
Wasser	10001,33		
Verdicker	25,00*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 0,2476 %.

**Tabelle 6-40: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einem Massenanteil von 0,375 % HEC.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3566	0,0250	0,0025
Kaliumiodid	29,0566	0,1750	0,0173
Borsäure	21,6442	0,3501	0,0346
NaOH	14,7100	0,3678	0,0364
Wasser	10006,58		
Verdicker	37,50*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 0,3707 %.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Massenstrom der Iodid-/Iodat-Lösung auf 100 g/min eingestellt. Die Kontrolle des Massenstroms wurde in der Weise vorgenommen, dass das Reservoir der Reaktionslösung auf einer Waage gelagert wurde und die Differenz der Masse zeitlich erfasst wurde. Eventuelle Abweichungen wurden über Einstellen der Drehzahl der Zahnradpumpe ausgeglichen. Am Zulauf der Säure über die Spritzenpumpe wurde ein Massenstrom von 3,0 g/min (3,00 % der Iodid-/Iodat-Lösung) eingestellt. Bei den Versuchen wurden Lösungen mit Massenanteilen an HEC von 0 % bis 0,5 % verwendet.

Alle Versuche wurden zunächst bei 500 U/min gestartet. Nachdem eine stabile Absorption erreicht war, wurde die Drehzahl des Rührmotors reduziert. Wurde auch hier eine stabile Absorption erreicht, wurde erneut die Drehzahl reduziert. Es wurden so viele Drehzahlen eingestellt, wie mit 10 kg Lösung realisiert werden konnten. Aus den Daten wurde dann für jede Drehzahl die höchste Absorption bestimmt.

**Tabelle 6-41: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einem Massenanteil von 0 % HEC.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3519	0,0250	0,0025
Kaliumiodid	29,0625	0,1751	0,0174
Borsäure	21,6471	0,3501	0,0347
NaOH	7,1019	0,1775	0,0176
Wasser	10020,39		
Verdicker	0,00*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 0 %.

Es wurden annähernd stabile Absorptionen bei 500 U/min, 400 U/min, 300 U/min und 200 U/min erreicht.

Für die HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 0,125 % wurden unter Argon 12,57 g HEC in ca. 5 L bereits entgastem Wasser gelöst. Für die Herstellung der Reaktionslösung wurden die Chemikalien zu der HEC-Lösung gegeben und mit entgastem Wasser verdünnt, so dass eine Gesamtmenge von 9875,50 g Wasser und damit ein Massenanteil an HEC von 0,126 % erreicht wurde.

**Tabelle 6-42: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einem Massenanteil von 0,125 % HEC.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3540	0,0250	0,0025
Kaliumiodid	29,052	0,1750	0,0176
Borsäure	21,6479	0,3501	0,0352
NaOH	7,0040	0,1751	0,0176
Wasser	9875,50		
Verdicker	12,50*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 0,1256 %.

Es wurden annähernd stabile Absorptionen bei 500 U/min, 400 U/min, 300 U/min, 200 U/min und 100 U/min erreicht.

Für die HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 0,5 % wurden 50,00 g HEC in ca. 5 L Wasser gelöst und daraus die Reaktionslösung durch Zugabe der Chemikalien und entgastem Wasser hergestellt. Es wurde ein Massenanteil an HEC von 0,494 % erreicht.

**Tabelle 6-43: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einem Massenanteil von 0,5 % HEC.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	5,3507	0,0250	0,0025
Kaliumiodid	29,0525	0,1750	0,0173
Borsäure	21,6408	0,3500	0,0346
NaOH	7,0056	0,1751	0,0173
Wasser	10007,00		
Verdicker	50,00*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 0,4941 %.

Es wurden annähernd stabile Absorptionen bei 500 U/min, 400 U/min, 300 U/min, 200 U/min und 100 U/min erreicht.

Versuche mit einem Massenanteil an HEC von mehr als 0,5% waren nicht möglich, da der Gegendruck für die Spritzenpumpe zu groß wurde und deshalb keine Säure in den Reaktor gefördert werden konnte.

## 6.7 Maßstabsvergrößerung

Um überprüfen zu können, inwieweit Effekte, die im Kleinen Rührkessel beobachtet werden, auf größere Rührkessel übertragen werden können, sollte eine Maßstabsvergrößerung durchgeführt werden. Dies ist auch sinnvoll, um zu sehen, ob bisher unbeobachtete Effekte hinzukommen, die erst in größerem Maßstab an Bedeutung gewinnen. Dazu sollte der Rührkessel mit 0,5 Litern Volumen um den Faktor 2 vergrößert werden. Das bedeutet, dass alle charakteristischen Längen verdoppelt wurden. Als charakteristische Längen eingestuft wurden vornehmlich die Durchmesser von Rührkessel und Rührer. Daraus ergab sich ein Rührkessel mit 5 Litern Volumen. Dieser sollte aus Glas gefertigt werden, um in weiterführenden Untersuchungen auch die Möglichkeit einer optischen Beobachtung der Lösung zu haben.

Da eine Maßstabsvergrößerung nur in wenigen Fällen gleichzeitig allen Kennzahlen genügen kann (siehe Kapitel 4.7), muss von Fall zu Fall entschieden werden, welches die für den Prozess relevanten Kennzahlen sind. Grundlage für diese Maßstabsvergrößerung war die Frage nach dem Einmischverhalten der zudosierten Säure in den Reaktorinhalt. Es mussten bei dieser Maßstabsvergrößerung also die Parameter konstant gehalten werden, die das Einmischen beeinflussen. Da bei gleicher Verweilzeit eine deutlich größere absolute Menge an Lösung durch den Rührkessel gepumpt werden muss, lag ein besonderes Augenmerk auf den Einströmgeschwindigkeiten der Lösungen, da durch eine Erhöhung der Einströmgeschwindigkeit zusätzliche Turbulenzen erzeugt werden, die für eine Verbesserung der Vermischung sorgen können, die nicht auf die Maßstabsvergrößerung des Rührkessels zurückzuführen ist.

Ein Ziel bei der Maßstabsvergrößerung war somit das Einhalten derselben mittleren Strömungsgeschwindigkeit in der Dosierlanze. Es kann nur eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit angegeben werden, da die Strömungsgeschwindigkeit in einem Rohr, wie der Dosierlanze, in den Randbereichen geringer als in der Mitte des Rohres ist. Ein zusätzliches Problem tritt bei der Betrachtung der koaxialen Dosierlanze auf, da in diesem Fall die zusätzliche Wand des inneren Rohres mit zusätzlichen Randbereichen geringerer Strömungsgeschwindigkeiten hinzukommt. Wenn die Berechnung aber in beiden Fällen mit denselben Vereinfachungen durchgeführt wird spielen diese Aspekte für die Beurteilung keine Rolle.

Zunächst wurden für die Auslegung des Rührkessels mit 5 Litern Volumen die notwendigen Längen am kleinen Rührkessel ausgemessen und um einen Faktor von 2 skaliert (siehe Tabelle 6-44).

Tabelle 6-44: Vergleich der Dimensionen von 0,5-Liter-Rührkessel und 5-Liter-Rührkessel.

<b>Reaktor</b>		
Volumen [mL]	600	5100
Innenhöhe [mm]	100	220
Innendurchm. [mm]	88	175
<b>Blattrührer</b>		
Breite [mm]	44	87,5
Stärke [mm]	1	2
Bodenabstand [mm]	22	43,75
<b>Stromstörer</b>		
Wandabstand [mm]	1,8	3,5
Breite [mm]	8,8	17,5
Bodenabstand [mm]	17,6	35
Höhe [mm]	82,4	185
Stärke [mm]	1	2
<b>Dosierlanze</b>		
Innendurchmesser I/IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mm]	6,4	19
Einströmgeschw.* I/IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [m/s]	0,080	0,073
Innendurchmesser I/IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mm]	2	6
Einströmgeschw.* H <sup>+</sup> [m/s]	0,019	0,018

\*bei einer Verweilzeit von 5 min

Für die Berechnung der in der Dosierlanze des kleinen Rührkessels vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit wurde der Volumenstrom des kleinen Rührkessels, bei einer mittleren Verweilzeit von 5 Minuten und auf Basis des real bestimmten Volumens von 600 mL, nach Gleichung 6-7 zu  $2,00 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  bestimmt.

$$\dot{V} = \frac{V_R}{\tau} \quad \text{Gleichung 6-7}$$

$\dot{V}$  = Volumenstrom,  $V_R$  = Rührkesselvolumen =  $0,0006 \text{ m}^3$ ,  $\tau$  = Verweilzeit = 300 s.

Dann wurde die mittleren Strömungsgeschwindigkeit nach Gleichung 6-8 berechnet. Dabei wurde die Querschnittsfläche A der Dosierlanze berechnet, indem die Fläche berechnet aus dem Außenradius des inneren Rohres ( $3/2 = 1,5 \text{ mm}$ ) der koaxialen Dosierlanze von der Fläche berechnet aus dem Innenradius des äußeren Rohres ( $6,4/2 = 3,2 \text{ mm}$ ) der koaxialen Dosierlanze abgezogen wurde. Außerdem wurde vereinfachend angenommen, dass der gesamte Volumenstrom durch diese Fläche dosiert wird. Das ist zulässig, da der Fehler bei

beiden Berechnungen derselbe ist und bei einer Maßstabsvergrößerung nur das Verhältnis der Zahlen zueinander relevant ist. Darüber hinaus macht der Anteil am Gesamtvolumenstrom, der durch das innere Rohr geht lediglich 3 % aus.

$$c = \frac{\dot{V}}{A} \qquad \text{Gleichung 6-8}$$

$c$  = mittlere Strömungsgeschwindigkeit,  $A$  = Querschnittsfläche.

Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 0,080 m/s für die Iodid-/Iodat-Lösung. Für die Säure im inneren Rohr mit einem Innendurchmesser von 2 mm (Radius = 1 mm) wurde die Strömungsgeschwindigkeit bei einem Volumenstrom von 3 % des mit Gleichung 6-7 berechneten Volumenstroms der Iodid-/Iodat-Lösung zu 0,019 m/s berechnet.

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des großen Rührkessels am Zulauf wurde nach dem gleichen Prinzip berechnet. Als Basis diente wieder eine Verweilzeit von 5 Minuten, das real bestimmte Reaktorvolumen betrug 5100 mL. Daraus ergibt sich ein Volumenstrom von  $1,70 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ . Da der große Rührkessel erst in Auftrag gegeben werden sollte, konnten die Rohrdurchmesser jetzt an die Strömungsgeschwindigkeiten im kleinen Rührkessel angepasst werden. Allerdings besteht eine Beschränkung in den verfügbaren Fluidanschlüssen, die in einer Reihe genormt sind. Den Zahlenwerten des kleinen Rührkessels am nächsten kommt der Fluidanschluss 22M. Dieser bietet einen Innendurchmesser von 19 mm (Radius = 9,5 mm) und in Zusammenhang mit einem koaxialen Innenrohr mit einem Außendurchmesser von 8 mm (Radius = 4 mm) eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,073 m/s. Das ist zwar eine um 9 % geringere Strömungsgeschwindigkeit als im kleinen Rührkessel. Bei Verwendung des nächstkleineren Fluidanschlusses 20M wird jedoch bei einem Innenrohrdurchmesser von 17 mm mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,096 m/s bereits eine Abweichung von 20 % erhalten. Für die Säure im inneren Rohr mit einem Innendurchmesser von 6 mm berechnet sich die Strömungsgeschwindigkeit zu 0,018 m/s. Das ist eine Abweichung von 6 %.

## 6.8 Standard Glas-Reaktor (5 L), kontinuierlich

Der Versuchsaufbau für die Untersuchungen am Rührkessel mit 5 Liter Volumen war, da auch maßstabsabhängige Effekte betrachtet werden sollten, dem Aufbau, wie in Kapitel 6.6 beschrieben, sehr ähnlich. Der Rührkessel besteht aus Glas, der Reaktordeckel aus Edelstahl. Der Durchmesser beträgt innen 175 mm, der Boden ist als Klöpferboden ausgeführt und mit einem Ablauf versehen. Der Deckel ist mittig mit einem Rührdom in Form einer hinterspülbaren Magnetkupplung versehen. Auf einem Lochkreis von 120 mm Durchmesser befinden sich konzentrisch um den Rührdom fünf Fluidanschlüsse. Zwei in 6M- (4 mm Innendurchmesser), einer in 8M- (6 mm Innendurchmesser), einer in 18M- (15 mm Innendurchmesser) und einer

in 22M- (19 mm Innendurchmesser) Ausführung. Bei geschlossenem und vollständig mit Lösung gefülltem Rührkessel wurde das Füllvolumen zu 5100 mL bestimmt.

Der Rührkessel war mit einem Blattrührer mit zwei Blättern als Rührorgan ausgestattet. Das Rührerblatt hatte eine Länge und einen Durchmesser von 88 mm, das Durchmesser Verhältnis  $d_2/d_1$  ( $d_2$  = Durchmesser Rührer,  $d_1$  = Durchmesser Rührkessel) betrug also 0,5. Als Antrieb wurde ein Rührwerk mit 0,25 kW Leistung und einer Drehzahlregelung von 0 – 1200 U/min verwendet. An zusätzlichen Einbauten waren im Rührkessel ein Stromstörer mit vier Leisten zur vollständigen Bewehrung und eine koaxiale Dosierlanze zur Einleitung der Edukte installiert. Genutzt wurde dafür der 18M-Anschluss. Die Iodid-/Iodat-Lösung wurde dabei über ein Rohr mit 15 mm Innendurchmesser zugeleitet. Im Zentrum dieser Zuleitung befand sich das zweite Rohr mit 8 mm Außen- und 6 mm Innendurchmesser, durch welches die Säure in den Rührkessel dosiert wurde. Das Ende befand sich auf gleicher Höhe wie die Unterkante des Blattrührers, also, wie schon in Kapitel 6.6 beschrieben, in einem Bereich hoher Energiedissipation. Die Dosierlanze war auch während der Versuchsreihe zur Dosierposition installiert, da sie fest mit dem Reaktordeckel verbunden war. Sie wurde dabei aber in einigen Fällen nur zum Teil, nur Iodid-/Iodat-Lösung im äußeren Rohr oder nur Säure im inneren Rohr, oder überhaupt nicht zur Einleitung von Edukten genutzt. Als Produktauslass wurde der zweite große Fluidanschluss (22M) im Deckel genutzt. Dieser befand sich um eine dreiviertel Umdrehung in Rührerdrehrichtung weiter als der für die Zuleitung der Edukte genutzte, um Kurzschlussströmungen zu minimieren. Das Produkt wurde dann teilweise über einen Bypass direkt in den Produktbehälter und teilweise weiter durch die Durchflussküvette im Spektrophotometer zur Analyse geleitet.

Die basisch gepufferte Iodid-/Iodat-Lösung wurde kontinuierlich mit Hilfe einer Zahnradpumpe in den Rührkessel gefördert. Über die Drehzahl der Zahnradpumpe wurde die Förder rate eingestellt. Die Drehzahl konnte zwischen 0 U/min und 4000 U/min in Schritten von 10 U/min eingestellt werden. Zuverlässig gefördert wurde aber erst ab etwa 120 U/min. Damit waren Förderraten von 3 g/min bis ca. 1600 g/min möglich. Die Säuredosierung erfolgte über eine Kolbenhubpumpe, da die in Kapitel 6.5 beschriebene Spritzenpumpe für die kurzen Verweilzeiten nicht ausreichende Förderleistung zur Verfügung stellen konnte. Die maximale Förderleistung betrug etwa 35 g/min bei einem Kolbenhub von 100 % und 120 Hüben pro Minute. Um die periodisch auftretenden Förderpulse, wie sie charakteristisch für eine Kolbenhubpumpe sind, auszugleichen und einen kontinuierlichen Säurestrom zu erhalten, wurde ein Windkessel mit Nadelventil hinter die Pumpe geschaltet. Am Windkessel selbst wurde ein Manometer angeschlossen, um die Druckverhältnisse innerhalb des Windkessels kontrollieren zu können. Die verwendete Schwefelsäure hatte, soweit nichts anderes erwähnt ist, eine Konzentration von 0,03 mol/L. Die eingestellten Massenströme wurden mit Hilfe von Waagen,

die unter den jeweiligen Vorratsgefäßen aufgestellt waren, permanent kontrolliert und gegebenenfalls durch einstellen der Drehzahl (Iodid-/Iodat-Lösung) bzw. der Kolbenhöhe pro Zeiteinheit (Säure) korrigiert.

Das Entgasen der Lösungen wurde wie unter Kapitel 6.6 beschrieben mit einer über eine Glasfritte erzeugten Argongasblasensäule durchgeführt, nur dass statt eines Kunststoffgebüdes mit 10 Litern Volumen, eines mit 30 Litern Volumen für eine Charge verwendet wurde und so für jeden Versuch 29 kg Lösung bereitgestellt wurden. Über die Argongasblasensäule wurden zunächst etwa 27 kg destilliertes Wasser vom Sauerstoff befreit. Die verbleibenden 2 kg wurden, wie unter Kapitel 6.1 beschrieben, unter vermindertem Druck vom Sauerstoff befreit und unter Argon gesetzt. Es wurden etwa 1,5 kg entgastes Wasser vorgelegt und zunächst das Natriumhydroxid und die Borsäure gelöst, dann das Kaliumiodid hinzugegeben und zuletzt das Kaliumiodat gelöst. Diese Lösung wurde unter Argon zu den 27 kg entgastem Wasser gegeben und auf 29,000 g Wasser aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wurde für einige Minuten mit einem Intermig-Rührer ( $d = 8$  cm) bei etwa 500 U/min gerührt um Konzentrationsunterschiede auszugleichen und war anschließend gebrauchsfertig.

### **6.8.1 Verweilzeitverteilung**

Um zu überprüfen, ob der Rührkessel mit 5 Litern Volumen ideales Verweilzeitverhalten zeigt, wurde ein Versuch mit blauer Tinte als Markierung von destilliertem Wasser durchgeführt. Dazu wurde zunächst das Absorptionsspektrum von handelsüblicher Tinte in wässriger Lösung aufgenommen um auswertbare Absorptionsbanden zu finden. Dann wurde überprüft, ob die Absorption dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht. Für die Bestimmung der Verweilzeitverteilung wurde der Reaktor mit der wässrigen Tintenlösung hydrodynamisch gefüllt. Dann wurde über die Zahnradpumpe destilliertes Wasser mit einer Förderrate von 833 g/min in den Reaktor gefördert. Das entspricht einer mittleren Verweilzeit von 6 Minuten. Gleichzeitig wurde die am Ausgang austretende Lösung mit dem UV/Vis-Spektrophotometer auf ihren Tintengehalt hin analysiert. Die Messung wurde bei drei verschiedenen Rührerdrehzahlen durchgeführt, um zu prüfen, ob die Verweilzeit von der Rührerdrehzahl beeinflusst wird. Es ist möglich, dass eine Kurzschlussströmung erst bei sehr niedrigen Drehzahlen auftritt, oder dass eine Totzone bei höheren Drehzahlen aufgelöst wird.

### **6.8.2 Leistungscharakteristik**

Dieser Versuch soll die Abhängigkeit der Newtonzahl von der Reynoldszahl im verwendeten Rührkessel zeigen. Ein Vergleich mit Literaturdaten soll den korrekten Versuchsaufbau als Standard-Rührkessel-Geometrie mit nach Standard-Empfehlungen installiertem Blattrührer bestätigen. Der Versuchsaufbau besteht aus dem Standardrührkessel mit 5 L Volumen der mit einem Blattrührer ( $d = 0,088$  m) und wahlweise mit Stromstörer (vier Leisten) ausgerüstet ist.

Als Rührmotor wurde ein spezieller Messrührer mit analoger Drehzahlregelung verwendet. Das Drehmoment am Rührer wurde über ein angeschlossenes Mess-/Anzeigergerät ausgegeben. Der Reaktor wurde mit Hilfe der Zahnradpumpe mit dem Fluid befüllt.

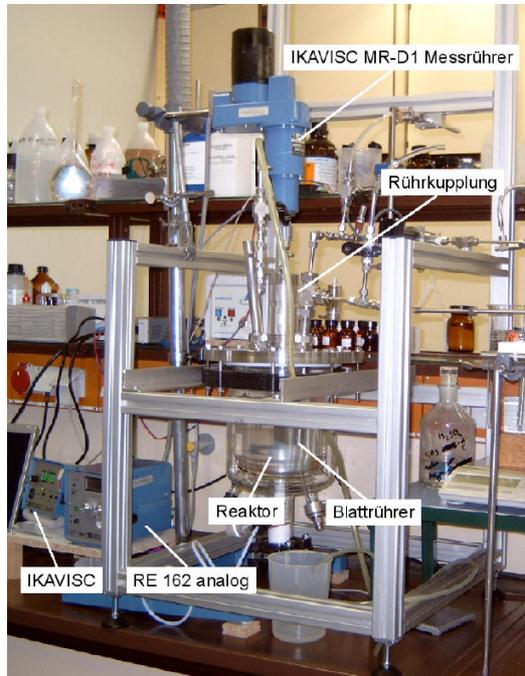


Abbildung 6-10: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Leistungscharakteristik.



Abbildung 6-11: Mess-/Anzeigergerät IKAVISC.



Abbildung 6-12: analoge Drehzahlregelung RE 162 Analog.

Es wurde bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 23 °C gearbeitet. Die verschiedenen Fluide wurden mit Drehzahlen zwischen 30 U/min und 550 U/min gerührt und das dabei auftretende Drehmoment am Rührer je eingestellter Drehzahl zehnmal bestimmt. Der Versuch wurde mit und ohne Stromstörer durchgeführt. Neben Vakuum, Luft und demineralisiertem

Wasser wurden fünf verschieden konzentrierte Lösungen von HEC vermessen. Luft als Fluid wurde gemessen um eine Vorstellung von der Größe des apparateseitig erzeugten Drehmoments zu bekommen und diesen als Nullpunkt setzen zu können. Um die Frage zu klären, ob eventuell schon Luft als Fluid Messwerte verursacht, die über den allein durch den Versuchsaufbau verursachten Werten liegen, wurde auch unter Vakuum (etwa 40 mbar) gemessen.

Die HEC-Lösungen wurden aus einer Stammlösung mit einem Massenanteil von 1,33 % HEC (133 g HEC auf 9867 g Wasser) durch Verdünnung mit demineralisiertem Wasser hergestellt.

**Tabelle 6-45: Hydroxyethylcelluloselösungen als verschieden viskose Standards für die Messungen zur Bestimmung der Leistungscharakteristik.**

Lösung Nr.	Masse <sub>Vorlösung</sub> [kg]	Masse <sub>Wasser</sub> [kg]	HEC-Anteil [%]
1	0,6255	5,3323	0,14
2	1,0190	4,9624	0,23
3	1,4948	4,5113	0,33
4	2,3166	3,7669	0,51
5	2,7953	3,2242	0,62

Die Viskositäten der HEC-Lösungen wurden bei 23,0 °C mit den Ubbelohde-Viskosimetern Typ Ic (Wasser und HEC-Lösungen 1-3) und Typ IIc (Wasser und HEC-Lösungen 1, 4 und 5) bestimmt. Die Dichten der Lösungen wurden durch Abwägen definierter Volumina bestimmt.

### 6.8.3 Rührerdrehzahl

Bei den ersten Versuchen zur Rührerdrehzahl wurde der Massenstrom der Iodid-/Iodat-Lösung auf 825 g/min eingestellt. Die Kontrolle des Massenstroms wurde dadurch vorgenommen, dass das Reservoir der Reaktionslösung auf einer Waage gelagert und die Differenz der Masse zeitlich erfasst wurde. Eventuelle Abweichungen wurden über Einstellen der Drehzahl der Zahnradpumpe ausgeglichen. Der Zulauf der Säure (0,03 mol/L) wurde mit einer Kolbenhubpumpe realisiert. Der Massenstrom wurde auf 25,0 g/min (3,03 % der Iodid-/Iodat-Lösung) eingestellt.

Es wurde zunächst ein Versuch in rein wässriger Lösung durchgeführt. Dabei wurde bei einer Drehzahl von 300 U/min dosiert und nach Erreichen einer stabilen Absorption die Drehzahl verringert, zunächst auf 200 U/min, dann auf 100 U/min. Dabei zeigte sich, wie schon beim Rührkessel mit 0,5 L Volumen, dass das Erreichen des stationären Zustandes mit zeitlich stabiler Absorption sehr lange dauert und es erforderlich gewesen wäre, den gesamten Ansatz von etwa 30 kg für die Bestimmung nur einer einzigen Drehzahl zu verwenden. Der Nachteil ist aber, dass für jede Einstellung dann eine separate Lösung eingesetzt werden muss und

nicht derselbe Ansatz. Bei den folgenden Versuchen zu Verweilzeit, Stromstörerposition, Dosierposition, und erhöhter Viskosität wurde aber, um wirklich stationäre Zustände bestimmen zu können entsprechend verfahren und nur eine Einstellung je angesetzter Lösung untersucht. Bei den ersten Versuchen zur generellen Anwendbarkeit der Reaktion im großen Rührkessel und den Versuchen zu den Rührerdrehzahlen wurde die Drehzahl aber schon vor dem Erreichen zu einem Zeitpunkt, an welchem die zeitlichen Änderungen der Absorption nur noch minimal waren, geändert. Dadurch sind diese Werte mit einem größeren Fehler behaftet. Aus den erhaltenden Daten wurde dann für die einzelnen Drehzahlen die höchste Absorption bestimmt.

**Tabelle 6-46: Einwaagen und Stoffmengen für den ersten Versuch zum Einfluss der Rührerdrehzahl im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/kg]
Kaliumiodat	16,0437	74,971	2,5869
Kaliumiodid	87,1610	525,03	18,117
Borsäure	64,9260	1050,1	36,234
NaOH	21,0351	525,88	18,146
Wasser	28980,60		

Es wurden stabile Absorptionen bei 300 U/min, 200 U/min und 100 U/min erreicht.

#### 6.8.4 Verweilzeit und Rührerdrehzahl

Dieser Versuchteil ist vom Arbeitsaufwand der größte, kann aber sehr kurz zusammengefasst werden. Insgesamt wurden 40 Versuche mit jeweils ca. 30 kg Lösung durchgeführt. Es wurden Verweilzeiten von 3,5 Minuten bis 30 Minuten bei Rührerdrehzahlen von 20 U/min bis 600 U/min. Alle Lösungen wurden nach folgendem Muster hergestellt:

**Tabelle 6-47: Zusammensetzung einer Lösung mit einem pH-Wert von ~9,2.**

	Kaliumiodat M = 214,00	Kaliumiodid M = 166,01	Borsäure M = 61,83	Natriumhydroxid M = 40,00	Wasser
Zielkonzentration [mol/L]	0,0025	0,0175	0,0350	0,0175	
Menge [g]	<b>84,2501</b>	<b>15,5150</b>	<b>62,7575</b>	<b>20,3000</b>	<b>29.000,00</b>

Es wurde bei allen Versuchen Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,03 mol/L dosiert. Die Förderraten der Pumpen waren für eine Verweilzeit von 3,5 Minuten, 5 Minuten,

15 Minuten bzw. 30 Minuten für die Iodid-/Iodat-Lösung auf 1400 g/min, 833 g/min, 290 g/min bzw. 167 g/min und für die Schwefelsäure (jeweils 3,0 % der Iodid-/Iodat-Lösung) auf 42 g/min, 25 g/min, 8,7 g/min bzw. 5,0 g/min eingestellt.

**Tabelle 6-48: Förderraten für Iodid-/Iodat-Lösung und Schwefelsäure bei verschiedenen Verweilzeiten.**

Verweilzeit [min]	Iodid-/Iodat-Lösung [g/min]	Schwefelsäure [g/min]
3,5	1400	42,0
5,0	833	25,0
15,0	290	8,7
30,0	167	5,0

Die Verweilzeit von 5 Minuten wurde am ausführlichsten untersucht. Hier wurden in 17 Versuchen (6 davon reproduziert) Drehzahlen zwischen 30 U/min und 600 U/min untersucht. Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Versuche (siehe Kapitel 7.2.9) wurden bei einer Verweilzeit von 15 Minuten keine Versuche mehr reproduziert. Stattdessen wurden 9 verschiedenen Drehzahlen im Bereich von 0 U/min bis 400 U/min untersucht. Die längste Verweilzeit von 30 Minuten wurde im Bereich von 30 U/min bis 200 U/min ebenfalls 9 mal untersucht, darunter sind 3 reproduzierte Versuche. Die kürzeste Verweilzeit von 3,5 Minuten wurde lediglich in 5 Versuchen, kein mal reproduziert, im wichtigsten Drehzahlbereich von 100 U/min bis 400 U/min untersucht. Eine Übersicht gibt Tabelle 6-49.

**Tabelle 6-49: Übersicht über alle Versuche zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Verweilzeit und Rührerdrehzahl im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen.**

Rührerdrehzahl [U/min]	Anzahl an Versuchen für Verweilzeit [min]			
	3,5	5,0	15,0	30,0
0	-	-	1	-
30	-	1	1	1
50	-	2	1	2
80	-	1	1	2
100	1	2	1	2
150	1	1	1	1
200	1	2	1	1
250	-	1	-	-
300	1	2	1	-
400	1	2	1	-
500	-	2	-	-
600	-	1	-	-

### 6.8.5 Stromstörerposition

Der Einfluss der Stromstörerposition wurde bei einer Verweilzeit von 30 Minuten gemessen, die eingestellten Fördermengen betragen 5,0 g/min für die Schwefelsäure und  $167 \pm 2$  g/min für die Iodid-/Iodat-Lösung. Es wurde eine Rührerdrehzahl von 100 U/min eingestellt. Die Zudosierung der beiden Lösungen erfolgte bei diesen Versuchen koaxial auf Höhe der Unterkante des Blattrührers. Der Winkel wurde von der Mitte der Dosierlanze DL zum davor liegenden Stromstörer SB ermittelt, indem die Strecke  $r$  zwischen der Dosierlanze und dem Stromstörer an der Außenwand des Glasreaktors gemessen, dieser Wert durch den Außenumfang des Reaktors geteilt und mit  $360^\circ$  multipliziert wurde. Dadurch wurde ein Winkel  $\phi$  erhalten. Dies ist in Abbildung 6-13 veranschaulicht.

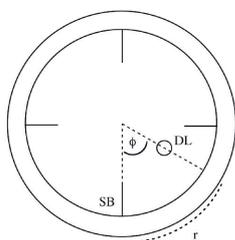


Abbildung 6-13: Skizze zur Bestimmung des Winkels  $\phi$  zwischen Stromstörer SB und Dosierlanze DL.

Es wurden Winkel von  $9^\circ$ ,  $27^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $52^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $73^\circ$  und  $83^\circ$  eingestellt. Die Position  $9^\circ$  wurde dreimal gemessen, die Position  $63^\circ$  wurde zweimal gemessen. Sehr viel kleinere und größere Winkel lassen sich nicht realisieren, da die Dosierlanze an diesen Stellen direkt vor oder neben dem Stromstörer aus Platzgründen nicht positioniert werden kann. Die Lösungen wurden nach Tabelle 6-47 aus Kapitel 6.8.4 hergestellt.

### 6.8.6 Dosierposition

Der Einfluss der Dosierposition auf die Mischgüte wurde bei einer Verweilzeit von 5 Minuten gemessen, die dazu eingestellten Fördermengen betragen 25,0 g/min für die Schwefelsäure und  $833 \pm 8$  g/min für die Iodid-/Iodat-Lösung. Die eingestellte Rührerdrehzahl betrug 150 U/min. Dieser Wert hatte bei einer Verweilzeit von 5 min, in vorhergehenden Versuchen zur optimalen Rührerdrehzahl (siehe Kapitel 7.6.4), ein Minimum für die Absorption ergeben. Der eingestellte Winkel zwischen der koaxialen Dosierlanze und dem Stromstörer betrug in allen Versuchen  $63^\circ$  auch bei den Versuchen, bei denen nicht darüber zudosiert wurde. Auch diese Einstellung wurde als Optimum gefunden (siehe Kapitel 7.6.5). Es wurden zwei Versuchsreihen aufgenommen, bei der ersten wurde die Iodid-/Iodat-Lösung über die koaxiale Dosierlanze zugeführt. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde die Iodid-/Iodat-Lösung über den Reaktorboden zudosiert. Die Dosierposition der Schwefelsäure wurde jeweils variiert. Die Originalposition für die Schwefelsäuredosierung ist das innere Rohr der koaxialen Do-

sierlanze. Mit ihr wurden die meisten Versuche in den kontinuierlich betriebenen Rührkesseln dieser Arbeit durchgeführt. Daneben gibt es vier weitere Dosierpositionen für die Schwefelsäure.

- Mittels separater Dosierlanze auf Höhe der Unterkante des Blattrührers, in unmittelbarer Nähe (ca. 2 mm Abstand) zum Blattrührer um eine dreiviertel Umdrehung versetzt zur koaxialen Dosierlanze
- Über eine separate Dosierlanze auf Höhe der Mitte des Blattrührers, in unmittelbarer Nähe zum Blattrührer, ebenfalls um eine dreiviertel Umdrehung versetzt zur koaxialen Dosierlanze
- Mit einer separaten Dosierlanze auf Höhe der Oberkante des Blattrührers, in unmittelbarer Nähe zum Blattrührer, auch hier um eine dreiviertel Umdrehung versetzt zur koaxialen Dosierlanze.
- Als letztes noch die sehr ungeeignete Methode der Säuredosierung schlicht über eine der Öffnungen im Reaktordeckel genutzt. Hierbei wird die Säure nicht in die Reaktorlösung dosiert, sondern nur oben auf die Lösung gebracht und damit nur sehr langsam eingemischt, während bei den anderen Positionen die Rührerleistung unmittelbar am Dosierpunkt zur Verfügung steht.

Ein Messpunkt wurde doppelt aufgenommen. Die Lösungen wurden nach Tabelle 6-47 aus Kapitel 6.8.4 hergestellt.

### **6.8.7 Erhöhte Viskosität**

Aufgrund der guten Erfahrungen mit dem Verdicker HEC in den anderen beiden Rührkesseln, sollte dieser auch im Rührkessel mit 5 Litern zum Einsatz kommen. Dabei wurden fünf verschiedene HEC-Konzentrationen mit Viskositäten zwischen 5 mPas und 768 mPas verwendet. Die Lösungen wurden so vorbereitet, dass zunächst etwa 10 kg Wasser in einem Kunststoffgefäß mit 30 Litern Inhalt durch Begasen mit Argon über eine Glasfritte entgast wurden. Nach dem Entgasen wurde unter Argonatmosphäre HEC dazu gegeben und gelöst. Zur Herstellung der Reaktionslösung wurden die Chemikalien separat in entgastem Wasser gelöst, zu der HEC-Lösung gegeben und mit entgastem Wasser auf 29 kg aufgefüllt. Der Massenstrom für die Iodid-/Iodat-Lösung betrug 833 g/min, der Massenstrom der Schwefelsäure (0,03 mol/L) betrug 25 g/min (3,0 % der Iodid-/Iodat-Lösung). Für den Versuch wurde eine Drehzahl von 150 U/min gewählt. Die Lösungen wurden nach Tabelle 6-47 aus Kapitel 6.8.4 hergestellt. Als HEC-Zusatz wurden folgende Massenanteile ausgewählt: 0,25 %, 0,375 %, 0,50 %, 0,75 %, 1,00 % und 1,05 %. Das entspricht Viskositäten von 5 mPas, 11 mPas, 24 mPas, 115 mPas, 560 mPas und 770 mPas.

## 6.9 Viskose Medien und deren Einfluss auf die Villermaux-Dushman-Reaktion

Die Versuche zur Mischgütecharakterisierung sollen nicht nur in wässrigen Medien mit einer Viskosität von ca. 1 mPas durchgeführt werden können, sondern auch bei höheren Viskositäten. Von Interesse sind derartige Untersuchungen vor allem, wenn ein Vergleich verschiedener Mischapparate für Polymerisationsreaktionen, die häufig bei hohen Viskositäten ablaufen, vorgenommen werden soll. Es wurde deshalb nach Stoffen zur Viskositätserhöhung gesucht, die als Zusatz zur wässrigen Lösung in geringen Mengen die Viskosität im Bereich von 1 – 1000 mPas einstellen können. Dabei dürfen die Substanzen das Reaktionssystem nicht stören, sie sollten sich inert verhalten. Außerdem müssen sie selbstverständlich wasserlöslich sein.

### 6.9.1 Viskositätsmessung

Für die Viskositätsmessungen mit dem Ubbelohde-Viskosimeter wurden je etwa 2,5 mL der entsprechenden Probe durch das Befüllrohr in das Vorratsgefäß gefüllt (siehe Abbildung 4-9). Da Luftblasen während des Meßvorganges zu erhöhten Meßwertstreuungen führen können, wurde beim Füllen das Viskosimeter etwas schräg gehalten und die Flüssigkeit derart eingefüllt, dass sie blasenfrei am Füllrohr hinab in das Vorratsgefäß floss. Außerdem wurde das Viskosimeter vor der Messung mit der Probe mehrmals gespült. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur, wurde das befüllte Viskosimeter vor der Messung in einem auf  $\pm 0,01$  °C konstant gehaltenem Durchsicht-Thermostaten auf 25 °C mindestens 10 Minuten temperiert.

Die eigentliche Messung fand automatisch statt. Dabei wurde die Öffnung des Belüftungsrohres verschlossen und mit Hilfe einer an dem Kapillarrohr angeschlossenen Pumpe die Probe angesaugt. Sie füllte zunächst das Niveaugefäß und die Kapillare sowie schließlich das Messgefäß bis etwa 10 mm über der oberen Ringmessmarke  $M_1$ . Bei Erreichen dieses Zustandes wurde der Saugvorgang beendet und das Niveaugefäß über das Belüftungsrohr belüftet. Dabei sank die Flüssigkeit langsam wieder nach unten. Es wurde automatisch die Zeitspanne (Durchflusszeit  $t$ ) gemessen, die die Probe benötigt, um aus dem Messgefäß von der Ringmessmarke  $M_1$  bis zur Ringmessmarke  $M_2$  durch die Kapillare und das Niveaugefäß zurück in das Vorratsgefäß abzufließen. Diese Messung wurde so oft wiederholt, bis die Durchlaufzeiten konstant waren. Eine Änderung der Durchlaufzeit bei einer Probe bedeutet, dass diese Probe noch nicht vollständig temperiert ist. Nach einigen Durchläufen, wenn die Probe vollständig temperiert ist, sollte die Durchlaufzeit konstant sein. Für die unterschiedlich viskosen Lösungen wurden zwei verschiedene Ubbelohde-Viskosimeter mit verschiedenen Kapillardurchmessern verwendet. Einmal der Typ IIc mit einer Konstanten (siehe Kapitel 4.6.1) von  $K = 0,3$  und einem Kapillardurchmesser von  $d = 1,5$  mm und zum anderen der Typ Ic mit einer Konstanten von  $K = 0,03282$  und einem Kapillardurchmesser von  $d = 0,84$  mm.

Da ein Ubbelohde-Viskosimeter nur für newtonsche Fluide geeignet ist, wurden die Fließigenschaften höher konzentrierter HEC-Lösungen mit einem Rheometer untersucht. Um sicherzustellen, dass die Ergebnisse der Rheometer-Messung und die der Ubbelohde-Viskosimeter für die in dieser Arbeit beabsichtigten Zwecke hinreichend gut übereinstimmen, wurde zusätzlich eine mit dem Ubbelohde-Viskosimeter noch gut zu bestimmende Probe (0,75 % Massenanteil HEC) mit dem Rheometer untersucht, und die Ergebnisse mit den Ergebnissen der Ubbelohde-Viskosimeter verglichen. Diese Untersuchungen mit dem Rheometer wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke an der Universität Hamburg durchgeführt.

### 6.9.2 Glycerin als Verdicker

Wie in Kapitel 4.6.5 erwähnt, sollten auch Versuche bei erhöhter Viskosität durchgeführt werden, wozu verschiedene Verdicker zur Wahl standen, unter anderem auch Glycerin. Um den Einfluss des Glycerins auf die Villermaux-Dushman-Reaktion und dessen verdickende Wirkung zu untersuchen, wurden vier Reaktionslösungen mit unterschiedlichen Massenanteilen an Glycerin zwischen 0 % und 30 % hergestellt. Zu den Lösungen wurde im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel innerhalb von 7 Minuten jeweils 2 mL Schwefelsäure (0,5000 mol/L) dosiert. Alle Glycerin-Lösungen wurden mit Stickstoff als Inertgas entgast. Die Drehzahl des Scheibenrührers betrug 540 U/min.

**Tabelle 6-50: Einwaagen und Stoffmengen für die Lösung mit 0 % Glycerin. Es wurde eine rein wässrige Reaktionslösung mit entgastem Wasser hergestellt.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5002	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	3,0994	0,0187	0,0183
Borsäure	11,2412	0,1818	0,1784
NaOH	3,6414	0,0910	0,0893
Wasser	1000,5		

**Tabelle 6-51: Einwaagen und Stoffmengen für die Lösung mit 10 % Glycerin. Es wurden 109,61 g Glycerin (Massenanteil 9,93 %) in 994,63 g Wasser gelöst. Davon wurde ein Teil für die Lösung verwandt.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,4972	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	3,1016	0,0187	0,0183

Borsäure	11,2380	0,1818	0,1777
NaOH	3,7361	0,0934	0,0913
Wasser	904,34		
Verdicker	99,66*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 9,77 %.

**Tabelle 6-52: Einwaagen und Stoffmengen für die Lösung mit 20 % Glycerin. Es wurden 220,16 g Glycerin (Massenanteil 19,70 %) in 897,45 g Wasser gelöst. Davon wurde ein Teil für die Lösung verwandt.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,4960	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	3,0768	0,0185	0,0182
Borsäure	11,2436	0,1818	0,1784
NaOH	3,7007	0,0925	0,0908
Wasser	803,49		
Verdicker	197,11*		19,34

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 19,34 %.

**Tabelle 6-53: Einwaagen und Stoffmengen für die Lösung mit 30 % Glycerin. Es wurden 331,04 g Glycerin (Massenanteil 30,15 %) in 766,96 g Wasser gelöst. Davon wurde ein Teil für die Lösung verwandt.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5018	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	3,0914	0,0186	0,0182
Borsäure	11,2298	0,1816	0,1775
NaOH	3,7447	0,0936	0,0915
Wasser	701,79		
Verdicker	302,91*		29,60

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 29,60 %.

Von allen Lösungen wurde die Viskosität mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt (siehe Kapitel 4.6.1 und Kapitel 6.9.1) und dann der Anstieg der Absorption gegen die dynamische Viskosität aufgetragen. Es wurde zusätzlich die Viskosität einer Lösung mit 40 % Glycerin bestimmt. Die Dichte der Glycerin-Lösungen variiert je nach Massenanteil des Glycerins zwischen 1,00 g/mL für einen Massenanteil von 0 % und 1,26 g/mL für einen Massenanteil von 100 %. Der Zusammenhang ist linear.

### 6.9.3 PEG als Verdicker

Um PEG auf seine Eignung als Verdicker für die Villermaux-Dushman-Reaktion zu prüfen, wurden Lösungen von PEG 4 000 (Massenanteil = 50 %) und PEG 10 000 (Massenan-

teil = 40 %) hergestellt. Zu beiden Lösungen wurden je 2 mL der Stammlösung, wie sie zur Kalibrierung des Spektrophotometers verwendet wurde, zugegeben.

Ausgehend von verschiedenen Iodlösungen wurde die Auswirkung der Zugabe von PEG 10000 zu den Lösungen untersucht.

**Verdünnung einer Iod-PEG-Lösung mit Wasser:** In einem Becherglas wurden 20 mL der Iod-PEG-Lösung (C) mit 20 mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  versetzt und für 10 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Danach wurden zu der 1:1 Lösung aus Wasser und Iod-PEG nochmals 20 mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  gegeben.

**Tabelle 6-54: Einwaagen für Iod-PEG-Lösung (mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  in Maßkolben auf 250 mL aufgefüllt).**

Lösung	KI [g]	$\text{KIO}_3$ [g]	HCl [mL]	PEG 10000 [g]
0	0,0753	0,0195	3,5	25,00

**Zugabe von KI zu einer Iod-PEG-Lösung:** Zu 10 mL einer Iod-PEG-Lösung wurde eine Spatelspitze Kaliumiodid gegeben. Nach 10 Minuten wurde die Lösung dann für eine halbe Stunde gerührt und nochmals mit einer Spatelspitze Kaliumiodid versetzt.

**Zugabe von PEG zu einer Iodid-/Iodat-Lösung:** Es wurden vier verschiedene Proben (Tabelle 6-55) mit unterschiedlichen PEG Anteilen angesetzt und mit jeweils 20 mL der Iodlösung (B) aus Kapitel 6.2.2 versetzt.

**Tabelle 6-55: Einwaagen für die PEG-Lösungen.**

Lösung	PEG [mg]	Massenanteil [%]
1	~200	~1,0
2	~500	~2,5
3	~1000	~5,0
4	~1500	~7,5

**UV-Absorption von Triiodid in verschiedenen PEG-Lösungen:** Es wurden 20 mL der Iodlösung B (Kapitel 5.2.2) mit 2 g PEG 10000 versetzt und die Absorption von Triiodid gemessen. Danach wurde die Lösung zweimal hintereinander mit je 2 Spatelspitzen PEG 10000 (ca. 0,4 g) versetzt und jeweils die UV-Absorption gemessen.

**Beobachtung des Iodabbaus in einer PEG-Lösung:** Es wurde in einer PEG-haltigen Iodid-/Iodat-Lösung durch Zugabe von Säure Triiodid gebildet. Durch die Aufnahme von Absorpti-

onsspektren der Lösung im Abstand von jeweils 1 Minute konnte die Abnahme der Triiodid-Konzentration im Rührkessel beobachtet werden. Der Versuch fand in einem mit Magnetrührstäbchen gerührtem Becherglas statt.

Einige Versuche im **halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel** wurden ebenfalls unter Zusatz von PEG zur Erhöhung der Viskosität durchgeführt.

Zunächst wurde eine Lösung mit einem Massenanteil von 10 % PEG 10.000 untersucht. Es wurde für eine Dauer von 210 s und mit einer Dosierate von 3,1 g/min Schwefelsäure mit einer Konzentration 0,03 mol/L dosiert. Diese Dosierung wurde wiederholt in dieselbe Lösung gegeben.

Die zweite Lösung enthielt ebenfalls einen Massenanteil von 10 % PEG, diesmal allerdings PEG 35.000. Dosierte Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,29 mol/L und einer Dosierate von 6,2 g/min. Die Dosierdauer betrug ebenfalls 210 s.

Im dritten Versuch wurde nur noch ein PEG-Zusatz von 5 % PEG 35.000 eingesetzt. Die Säuremenge wurde wieder auf das übliche Maß von 0,03 mol/L gesenkt, die Dosierate auf 3,1 g/min eingestellt. Die Dosierdauer sollte in diesem Versuch variabel an das entstehende Triiodid angepasst werden. Alle Lösungen wurden wie unter Kapitel 6.5 beschriebene hergestellt, nur dass den Lösungen jeweils der entsprechende Massenanteil von PEG zugegeben wurde.

In einem vierten Versuch kam PEG 20.000 zum Einsatz. Dazu wurden 110,01 g PEG 20.000 (Massenanteil 9,98 %) in 992,58 g Wasser gelöst und im Vakuum entgast und mit Argon beaufschlagt. Davon wurde dann ein Teil für die Lösung verwendet.

Es wurden 2 mL Schwefelsäure (0,5000 mol/L) über eine Dosierdauer von 7 Minuten zugegeben.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Massenanteil PEG und Viskosität wurden die Viskositäten wässriger Lösungen von PEG 20.000 mit verschiedenen Massenanteilen zwischen 0 % und 20 % mit dem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt. Alle verwendeten PEG-Lösungen haben bei Raumtemperatur eine Dichte von 1,00 g/mL.

#### **6.9.4 HEC als Verdicker**

Um die Eignung von HEC als Verdicker zu bestimmen, wurde zunächst die Löslichkeit in Wasser untersucht. Dafür wurden mehrere Lösungen mit verschiedenen HEC-Massenanteilen angesetzt. Die Gemische wurden ca. 1 Stunde lang mit einem Magnetrührer gerührt, wobei die Löslichkeit der HEC genauer beobachtet wurde.

**Tabelle 6-56: Einwaagen für die HEC-Lösungen unterschiedlicher Viskosität.**

Proben-Nr.	HEC [g]	H <sub>2</sub> O [g]	Massenanteil [%]
1	3,01	30,37	9,02
2	1,97	30,26	6,11
3	0,99	30,41	3,15
4	2,002	98,00	2,002
5	1,03	100,02	1,03
6	0,2002	39,83	0,5001

Zunächst wurde ein Versuch zur allgemeinen Tauglichkeit von HEC als Verdicker für die Villermaux-Dushman-Reaktion im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel durchgeführt. Dazu wurden zu einer unter Kapitel 6.5 beschriebene Lösung ein Massenanteil von 1 % HEC gegeben. Auch sonst wurden Standardbedingungen gewählt, die für wässrige Lösungen in demselben Rührkessel gute Ergebnisse gezeigt hatten. Die Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,03 mol/L wurde für 180 s mit einer Dosierate von 3,1 g/min dosiert.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Massenanteil HEC und Viskosität wurden die Viskositäten wässriger Lösungen von HEC mit verschiedenen Massenanteilen zwischen 0 % und 1 % mit dem Ubbelohde-Viskosimeter und mit Massenanteilen von 0,75 %, 1 % und 2 % mit dem Rheometer bestimmt.

**Tabelle 6-57: Einwaagen von HEC für die rheologischen Untersuchungen.**

	Einwaage HEC [g]	Einwaage Wasser [g]	Massenanteil [%]
Massenanteil 1,0 %	0,9818	100,24	0,9699
Massenanteil 2,0 %	0,3055	15,09	1,9843

Zwei HEC-Lösungen mit einem Massenanteil von 0,5 % HEC bzw. 1,0 % HEC wurden, analog zu den Versuchen mit Glycerin, im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel bei einer Rührerdrehzahl von 540 U/min innerhalb von 7 Minuten mit 2 mL Schwefelsäure (0,5000 mol/L) versetzt.

### **0,5 % HEC-Lösung**

Es wurden 12,51 g HEC (Massenanteil 0,498 %) in 2500,5 g Wasser gelöst, im Vakuum entgast und mit Argon beaufschlagt. Davon wurde dann ein Teil für die Lösung verwandt.

**Tabelle 6-58: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einem HEC-Massenanteil von 0,5 %.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5044	0,0024	0,0023
Kaliumiodid	3,0634	0,0185	0,0180
Borsäure	11,2389	0,1818	0,1770
NaOH	3,6543	0,0914	0,0889
Wasser	1003,68		
Verdicker	5,02*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 0,49 %.

### 1,0 % HEC-Lösung

Es wurden 11.01 g HEC (Massenanteil 1,000 %) in 1089.93 g Wasser gelöst, im Vakuum entgast und mit Argon beaufschlagt. Davon wurde dann ein Teil für die Lösung verwandt.

**Tabelle 6-59: Einwaagen und Stoffmengen für den Versuch mit einem HEC-Massenanteil von 1,0 %.**

	Einwaage [g]	Stoffmenge [mol]	Konzentration [mol/kg]
Kaliumiodat	0,5026	0,0023	0,0023
Kaliumiodid	3,0904	0,0186	0,0183
Borsäure	11,2411	0,1818	0,1785
NaOH	3,6582	0,0915	0,0898
Wasser	990,20		
Verdicker	10,00*		

\*Daraus resultiert ein Massenanteil von 0,98 %.

Alle verwendeten HEC-Lösungen haben bei Raumtemperatur eine Dichte von 1,00 g/mL.

## 7 Ergebnisse und Diskussion

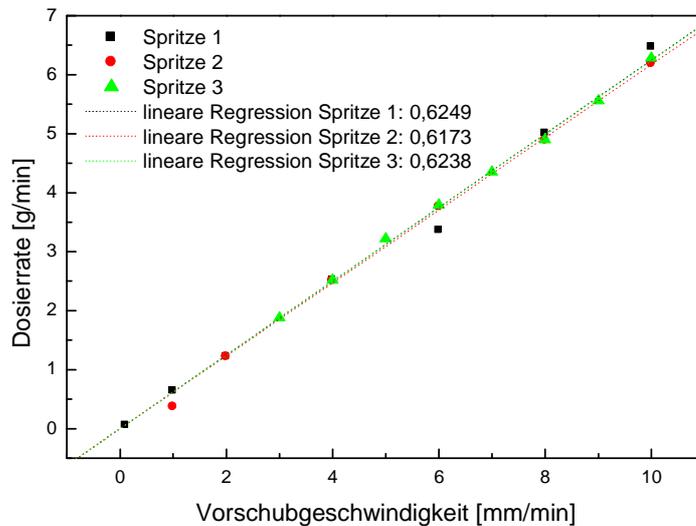
Die Ergebnisse der in Kapitel 6 beschriebenen Versuchsdurchführungen werden vorgestellt und diskutiert. Einige Versuche aus Kapitel 6 greifen auf in diesem Kapitel dargestellte Ergebnisse zurück, da sie auf diesen aufbauen. Um aber die Lesbarkeit der Ergebnisse zu verbessern, wurde auf eine strikte chronologische Aufzählung mit ständigem Wechsel vom experimentellen Teil in den Ergebnisteil verzichtet.

### 7.1 Kalibrierungen

#### 7.1.1 Kalibrierung der Pumpen

Die Überprüfung der **Spritzenpumpe** anhand der geförderten Wassermengen zeigt, dass die Spritzenpumpe über eine Kunststoffspritze mit 50 mL Volumen, mit nur sehr geringen Abweichungen von 1 – 2 %, die eingestellte Dosierrate einhalten kann. Damit kann davon ausgegangen werden, dass auch tatsächlich die angenommene Menge Säure in den Rührkessel dosiert wird, wenn eine bestimmte Vorschubrate für eine bestimmte Zeitspanne eingestellt ist.

Die Fehler können auf die Untersuchungsmethode selbst zurückzuführen sein. So können Fehler beim Bestimmen der Massen aufgetreten sein. Der Fehler der verwendeten Analysenwaage ist aber vernachlässigbar klein, da diese eine Ungenauigkeit von 0,5 mg aufweist. Wahrscheinlicher ist, dass Luftblasen in der Dosierlanze oder ein nicht vollständig abgelaufener letzter Tropfen für die Fehler verantwortlich sind. Außerdem ist es möglich, dass beim Trocknen der Kanülespitze zwischen zwei Messungen durch das Papiertuch Säure herausgezogen wurde, so dass zu Beginn der nächsten Messung zunächst erst einmal keine Säure dosiert wurde. Hinzu kommt, dass die Einstellung für die Vorschubrate an der Spritzenpumpe analog per Hand über eine Spiegelskala mit 50 Skalenteilen vorgenommen werden musste. Als letzte Fehlerquelle sind noch das manuelle Ein- und Ausschalten der Pumpe sowie die parallele manuelle Zeitnahme per Stoppuhr zu nennen.



**Abbildung 7-1: Ermittlung der Abhängigkeit der Dosierrate in g/min von der Vorschubgeschwindigkeit in mm/min einer Kunststoffspritze mit 50 mL Volumen. Drei baugleiche Spritzen wurden getestet und verglichen. Es konnte ein linearer Zusammenhang gefunden werden.**

Die drei Spritzen zeigen fast identisches Verhalten. Die Abweichung untereinander betrug im Mittel ebenfalls nur 1 %. Die Bestimmung der Regressionsgeraden durch die Messpunkte und den Nullpunkt ergab folgende Steigungen:

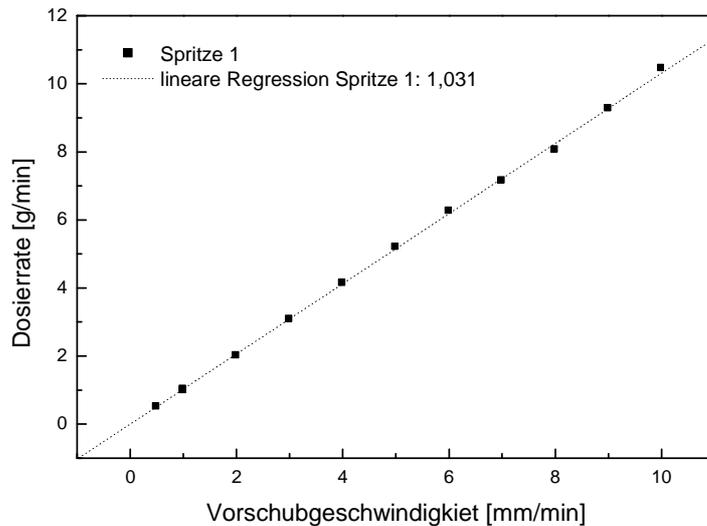
1. Spritze:  $m = 0,6249$
2. Spritze:  $m = 0,6173$
3. Spritze:  $m = 0,6238$

Für die weiteren Umrechnungen der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  (in mm/min) wurde der Mittelwert gebildet und die Dosierrate der Spritzenpumpe  $V'$  (in g/min) nach folgender Gleichung bestimmt.

$$V' = 0,62 \cdot v$$

**Gleichung 7-1**

Für kontinuierliche Versuche im Rührkessel mit 500 mL Volumen wurde eine Spritze mit 100 mL Volumen verwendet.



**Abbildung 7-2: Ermittlung der Abhängigkeit der Dosierrate in g/min von der Vorschubgeschwindigkeit in mm/min einer Kunststoffspritze mit 100 mL Volumen. Es konnte ein linearer Zusammenhang gefunden werden.**

Hier gilt:

$$V' = 1,03 \cdot v$$

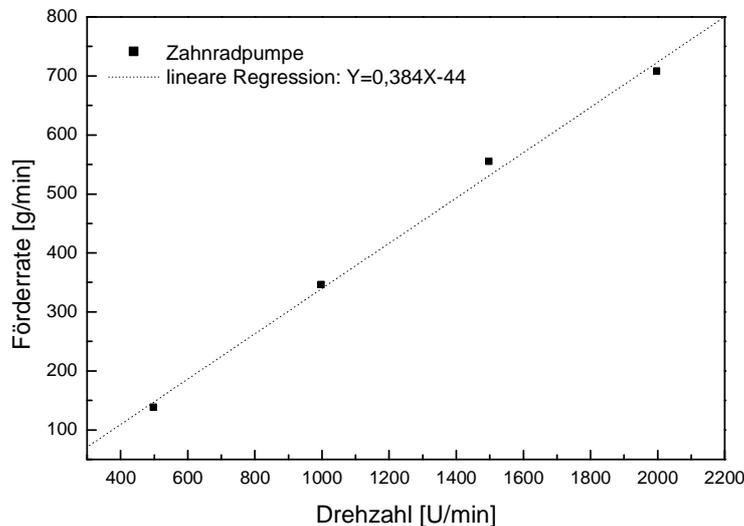
**Gleichung 7-2**

Bei der Kalibrierung der **Zahnradpumpe** zeigte sich, dass die Förderrate auch sehr stark von den Einsatzbedingungen abhängt. So reagierte die Pumpe empfindlich auf Druckschwankungen im Zulauf. Das hatte zur Folge, dass bei einem sich langsam leerenden Vorratsgefäß bei gleicher Förderrate zu Beginn eine niedrigere Drehzahl nötig war als gegen Ende, allein durch den hydrostatischen Druck.

Bei annähernd gleich bleibenden Bedingungen, Vorratsgefäß, Pumpe und Rührkessel drucklos und auf gleichem Niveau, hat trotzdem folgende lineare Kalibrierung Gültigkeit und kann als Hilfe angesehen werden um vor einem Versuch einen Näherungswert für die Drehzahl zu finden. Während des Versuchs muss aber die Förderrate permanent kontrolliert und gegebenenfalls über die Drehzahl nachgeregelt werden.

**Tabelle 7-1: Drehzahlen und entsprechenden Förderrate der Zahnradpumpe.**

Pumpendrehzahl [U/min]	Gewicht [g]				Mittelwert Gewicht [g]	Messungsdauer [min]	Förderrate [g/min]
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4			
500 (± 10)	136,28	137,24			136,76	1,0	136,76
1000 (± 10)	170,68	172,26	174,20	173,13	172,57	0,5	345,14
1500 (± 10)	277,15				277,15	0,5	554,30
2000 (± 10)	275,69	377,18	381,98	379,54	353,60	0,5	707,20



**Abbildung 7-3: Ermittlung der Abhängigkeit der Förderrate in g/min von der Drehzahl in U/min der Zahnradpumpe gegen ein Leergefäß. Es konnte ein linearer Zusammenhang gefunden werden.**

Mit einer Ausgleichsgeraden wurde folgende Gleichung ermittelt:

$$y = 0,384x - 44$$

**Gleichung 7-3**

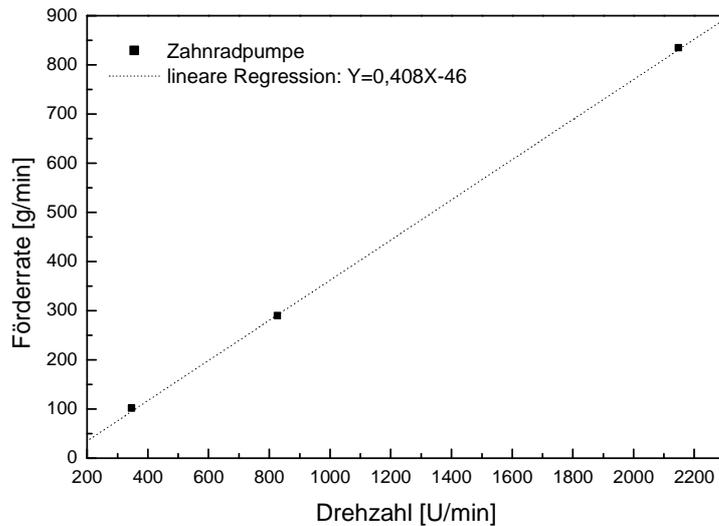
Mit ihr lässt sich schnell überschlagen welche Drehzahl in U/min (x) in etwa eingestellt werden muss um eine bestimmte Förderrate in g/min (y) zu erreichen.

In einer zweiten Kalibrierung unter Versuchsbedingungen, also beim Fördern von Lösung in den Rührkessel und durch die Durchflussküvette, hat sich folgende etwas abweichende Kalibrierung ergeben:

$$y = 0,408x - 46$$

**Gleichung 7-4**

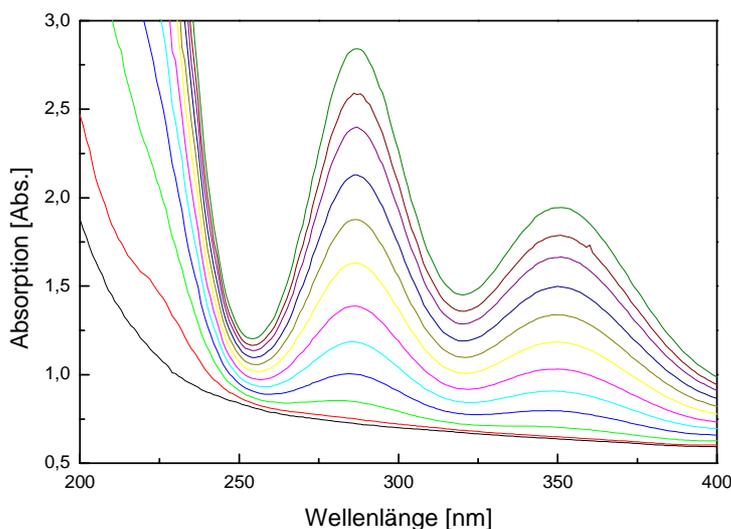
Hierbei ist die geringere Förderleistung durch den Gegendruck am Pumpenausgang bedingt, der durch den Strömungswiderstand durch die Durchflussküvette verursacht wird.



**Abbildung 7-4:** Ermittlung der Abhängigkeit der Förderrate in g/min von der Drehzahl in U/min der Zahnradpumpe unter Versuchsbedingungen. Es konnte ein linearer Zusammenhang gefunden werden

### 7.1.2 Kalibrierung des Spektrophotometers

Es wurden für Iod zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich gefunden. Die Maxima der Banden lagen bei 287 nm und bei 351 nm. Die Salzlösung aus Kaliumiodid und Kaliumiodat ist in diesem Bereich durchlässig. Iodid ( $I^-$ ) hat eine Absorptionsbande von etwa 260 nm bis <210 nm mit einem Maximum bei ca. 230 nm. Iodat ( $IO_3^-$ ) hat eine breite Absorptionsbande von 275 nm bis <210 nm mit einem Maximum bei ca. 220 nm [007]. Diese Banden werden mit der Basislinienkorrektur ausgeblendet, sind aber der Grund für das erhöhte Rauschen bei Wellenlängen unter 270 nm. In Abbildung 7-15 sind die Spektren ohne Basislinienkorrektur aufgenommen worden. Hier sind die Salze der Grund für den steilen Anstieg der Absorption bei Wellenlängen unter 270 nm.



**Abbildung 7-5: Absorptionsspektrum einer angesäuerten, Kaliumiodid und Kaliumiodat enthaltenden Salzlösung. Durch die Synproportionierung von Iodid und Iodat zu Iod und folgender Reaktion von Iod mit Iodid bildet sich Triiodid, welches für die Absorptionsbanden bei 287 nm und 351 nm verantwortlich ist.**

Für die beiden Stammlösungen A und B wurden die Kalibrierungen erstellt. Die Verwendung der Stammlösung A ist allerdings nicht sinnvoll. Die Konzentration des Triiodid ist nicht genau bekannt, da zu wenig Iodid in der Lösung vorhanden war, um alles Iod zu Triiodid umsetzen zu können. Deutlich zu sehen ist, dass die Absorption bei der Stammlösung B deutlich größer ist als bei A. So ist die Absorption der Lösung A zum Beispiel für eine Konzentration von  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  bei einer Wellenlänge von 287 nm etwa 1, bei der Lösung B wird eine Absorption von 1 schon bei einer Konzentration von etwas mehr als  $0,00025 \text{ mol L}^{-1}$  erreicht.

Die Kalibrierung von Stammlösung B zeigt einen geraden Verlauf bei den höheren Triiodid-Konzentrationen. In diesem Bereich gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz. Bei kleineren Konzentrationen bricht der gerade Verlauf ab und geht in eine Kurve über. In diesem Bereich gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht mehr. Hier ist die Absorption auch so gering, dass die Messwerte nahe dem Grundrauschen sind und exakte Messung der Absorption erschwert sind. Um verlässliche Werte zu erhalten, sollte die Messung der Triiodid-Konzentration im Bereich der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes liegen.

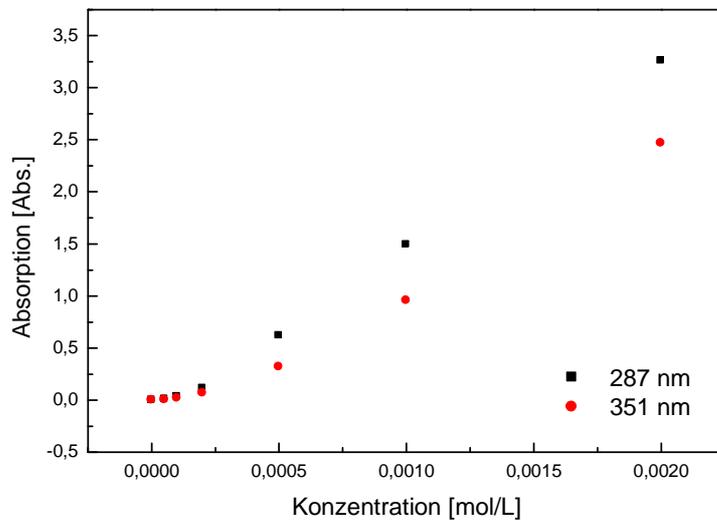


Abbildung 7-6: Kalibrierung Stammlösung A.

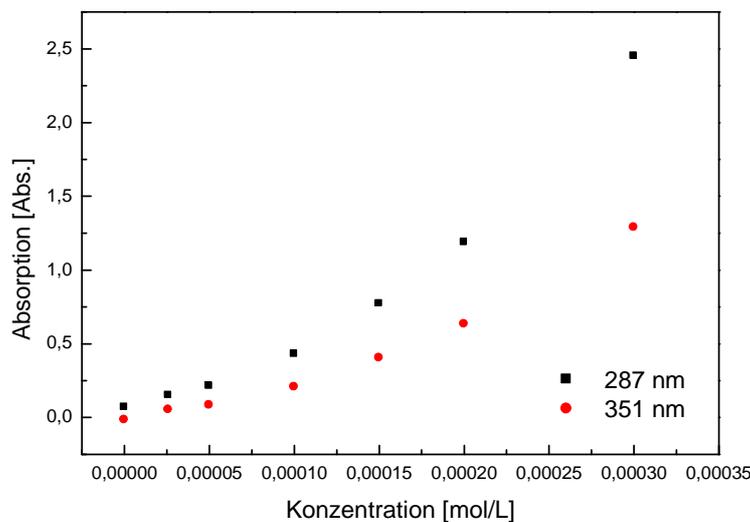
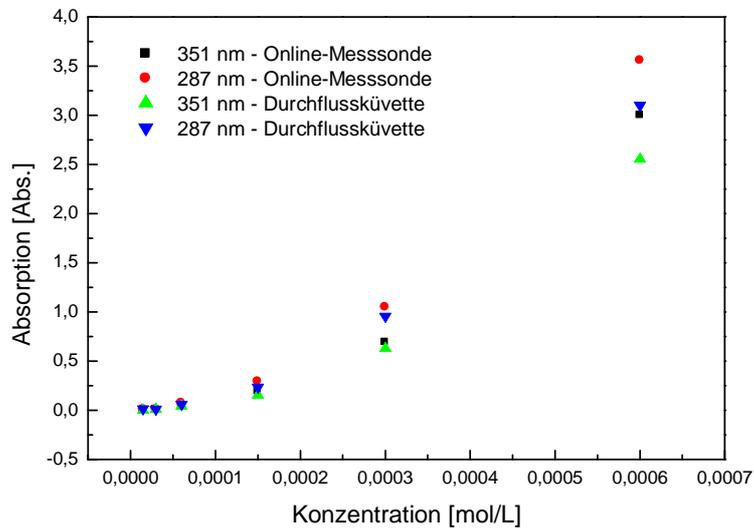


Abbildung 7-7: Kalibrierung Stammlösung B.

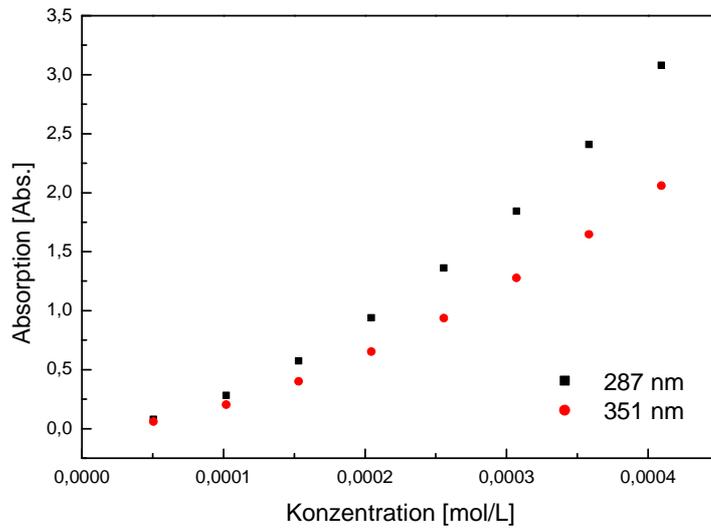
Ein Vergleich zwischen den Kalibrierungen von Sonde und Durchflussküvette ergab nur geringe Unterschiede. Die Durchflussküvette ist der Sonde allerdings etwas überlegen, da bei der Sonde ein Lichtverlust durch den Glasfaserkoppler und die Lichtleiter selbst stattfindet. Dadurch ist die höchstmögliche detektierbare Absorption reduziert. Sie beträgt bei der direkt im Strahlengang befindlichen Küvette etwa 4, bei der glasfasergekoppelten Sonde nur etwa 3,5. Da die Sonde jedoch ausschließlich bei den halbkontinuierlichen und die Durchflussküvette ausschließlich bei den kontinuierlichen Versuchen eingesetzt und keine Vergleiche

zwischen mit der Sonde analysierten und mit der Durchflussküvette analysierten Versuchen angestellt werden, ist dies hier nicht weiter relevant.

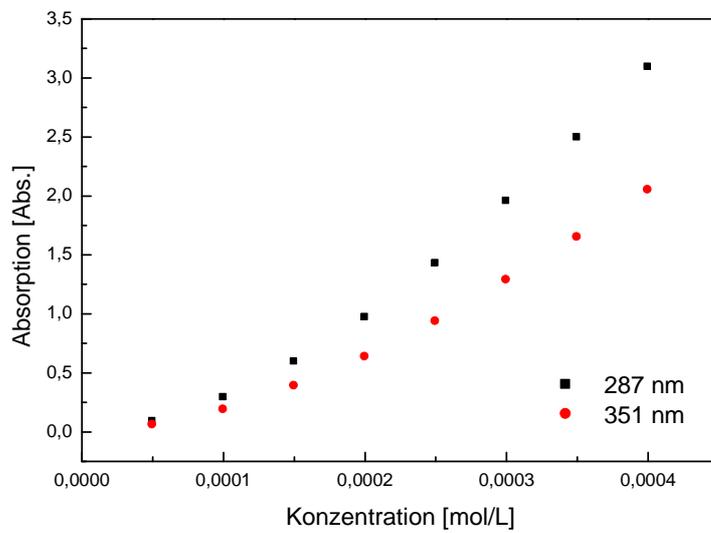


**Abbildung 7-8: Vergleich der Kalibrierungen von Online-Messsonde und Durchflussküvette. Deutlich ist bei beiden Wellenlängen die höhere Absorption durch die Online-Messsonde zu erkennen.**

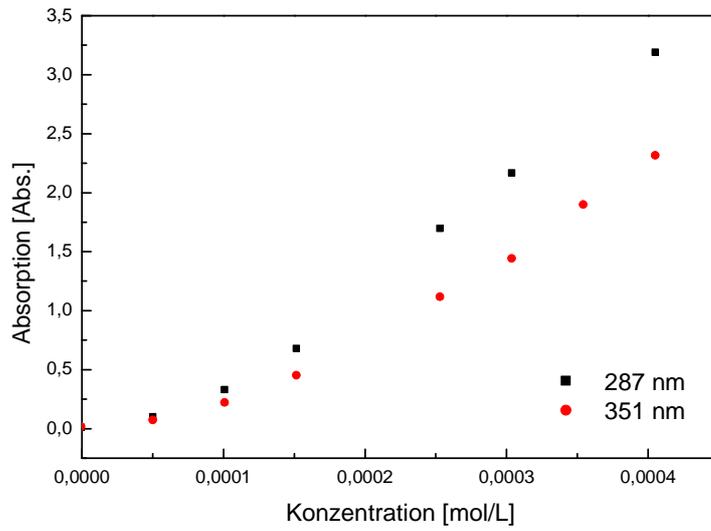
Im Folgenden werden die Kalibrierungen 1) einer wässrigen Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, 2) einer wässrigen Lösung mit Salzsäure angesäuert, 3) einer mit Schwefelsäure angesäuerten HEC-Lösung und 4) einer mit Schwefelsäure angesäuert Glycerin-Lösung (Massenanteil: 5 %) vorgestellt. Die Unterschiede zwischen Ansäuerung mit Schwefelsäure oder Salzsäure sind minimal. Bei HEC-Zusatz wird die Absorption geringfügig erhöht, bei Glycerin-Zusatz ebenfalls, wenn auch weniger stark ausgeprägt.



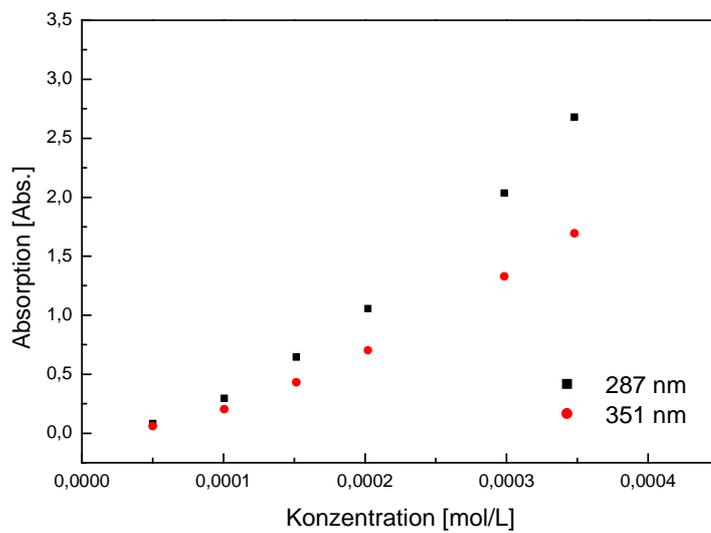
**Abbildung 7-9: Kalibrierung mit Triiodid-Lösungen, angesäuert wurde mit Schwefelsäure.**



**Abbildung 7-10: Kalibrierung mit Triiodid-Lösungen, angesäuert wurde mit Salzsäure.**

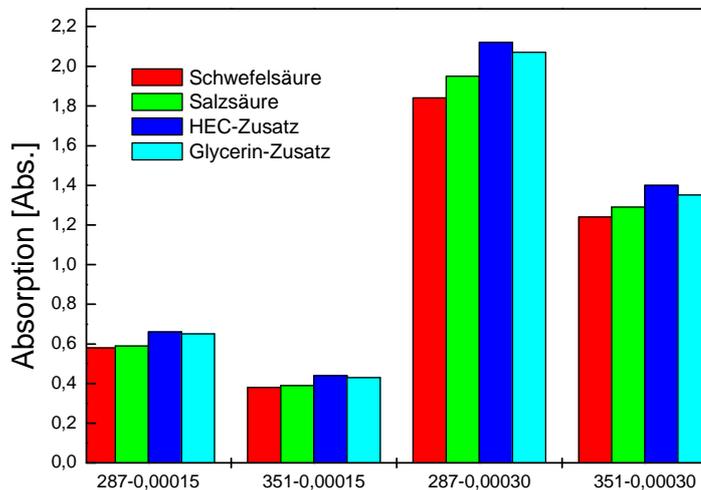


**Abbildung 7-11: Kalibrierung mit Triiodid-Lösungen unter HEC-Zusatz, angesäuert wurde mit Schwefelsäure.**



**Abbildung 7-12: Kalibrierung mit Triiodid-Lösungen unter Glycerin-Zusatz, angesäuert wurde mit Schwefelsäure.**

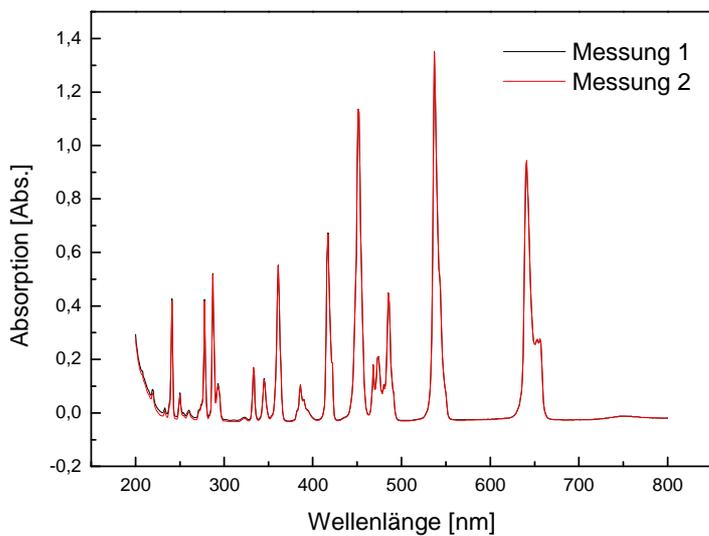
Zum Vergleich wurden die Absorptionen der einzelnen Kalibrierungen bei 0,00015 mol/L für 287 nm (287-0,00015) und 351 nm (351-0,00015) und bei 0,00030 mol/L für 287 nm (287-0,00030) und 351 nm (351-0,00030) abgelesen und zusammengefasst.



**Abbildung 7-13: Vergleich der Absorptionen der Kalibrierungen aus Abbildung 7-9 bis Abbildung 7-12 bei 0,00015 mol/L und 0,00030 mol/L und jeweils beiden Wellenlängen (287 nm und 351 nm).**

Die festgestellten Unterschiede können mehrere Gründe haben. Ein Grund können die Abweichungen beim Einwiegen der Chemikalien, insbesondere das Iodid/Iodat-Verhältnis betreffend, gewesen sein, denn wie in Kapitel 7.2.4 gezeigt werden kann, hängt die Absorption sehr stark vom Iodid/Iodat-Verhältnis ab. Außerdem kann die Salzsäure als einprotonige Säure, wie in 7.2.7 gezeigt wird, gegenüber der zweiprotonigen Dissoziation der Schwefelsäure für die Synproportionierungsreaktion von Vorteil sein.

Der Vergleich der Absorptionsspitzen der eigenen Messung des aus Holmiumoxid und Perchlorsäure hergestellten Standards mit den Angaben zum Starna-Referenz-Material und zum UV/Vis-Standard 6 zeigte, innerhalb der gewünschten Genauigkeit von  $\pm 0,5$  nm, eine sehr gute Übereinstimmung. Die Wellenlängenangaben des UV/Vis-Spektrophotometers sind demnach korrekt.



**Abbildung 7-14:** aufgenommene Spektren des aus Holmiumoxid und Perchlorsäure nachgestellten Standards mit deutlich sichtbaren Absorptionsspitzen.

**Tabelle 7-2:** Gegenüberstellung der gemessenen Absorptionsspitzen mit den Angaben zum UV/Vis-Standard 6 und zum Starna-Referenz-Material.

Eigene Messungen	UV/Vis-Standard 6	Starna-Referenz
641	640,8	640,6
537	537,0	536,7
485	485,3	485,3
468	-	467,9
451-452	451,3	451,4
417	416,6	416,4
386	-	385,8
361	361,2	361,4
345-346	-	345,5
333-334	-	333,6
287	287,5	287,4
278	278,0	278,3
250	-	250,0
241	241,1	241,3

### 7.1.3 Kalibrierung der Rührmotoren

Bei der Überprüfung der Drehzahlregelung der Rührmotoren wurden folgende Ergebnisse erhalten.

**Tabelle 7-3: Ergebnisse der Kalibrierung der Drehzahl des für den halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel genutzten Rührmotors.**

eingestellte Drehzahl [U/min]	gemessener Wert [U/min]	Abweichung [%]
100	100	0,0 %
200	194	-3,0 %
300	294	-2,0 %
400	402	0,5 %
500	523	4,6 %
600	606	1,0 %

**Tabelle 7-4: Ergebnisse der Kalibrierung der Drehzahl des für die kontinuierlich betriebenen Rührkessel genutzten Rührmotors.**

eingestellte Drehzahl [U/min]	gemessener Wert [U/min]	Abweichung [%]
30	60	100 %
50	75	50 %
80	96	20 %
100	117	17 %
200	235	18 %
300	342	14 %
400	445	11 %
500	533	7 %
600	676*	13 %
700	766*	9 %
800	868*	9 %
900	970*	8 %
1000	1059*	6 %

\*Diese Messungen wurden im zweiten Messbereich des Drehzahlmessgerätes durchgeführt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Rührmotor des halbkontinuierlich betriebenen Rührkessels sehr zuverlässig die geforderte Drehzahl aufbringen kann. Die bestimmten Abweichungen waren nur minimal und eher Messfehlern zuzurechnen.

Der Rührmotor der als Antrieb für die kontinuierlich betriebenen Rührkessel diene, wies dagegen teilweise sehr große Abweichungen auf. Der Hauptgrund dafür könnte die ungenaue Skala zum Einstellen der Drehzahl sein, wohingegen die Einstellung am Rührmotor für den halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel digital angezeigt wurde. Allerdings erklärt das

keine Abweichung von 100% bei einer Einstellung von 30 U/min. Vermutlich war der Motor nicht für kleine Drehzahlen ausgelegt und konnte bauartbedingt keine Drehzahl von 0 U/min erreichen, auch wenn diese eingestellt werden konnte. Das erklärt, warum die Abweichung mit steigender Drehzahl immer kleiner wurde.

Es konnte eine Kalibriergerade durch die Messpunkte gelegt werden, die eine Umrechnung der eingestellten Drehzahl  $n$  in die realen Drehzahlen  $n_{\text{real}}$  ermöglichte.

$$n_{\text{real}} = 1,05 \cdot n + 21,7$$

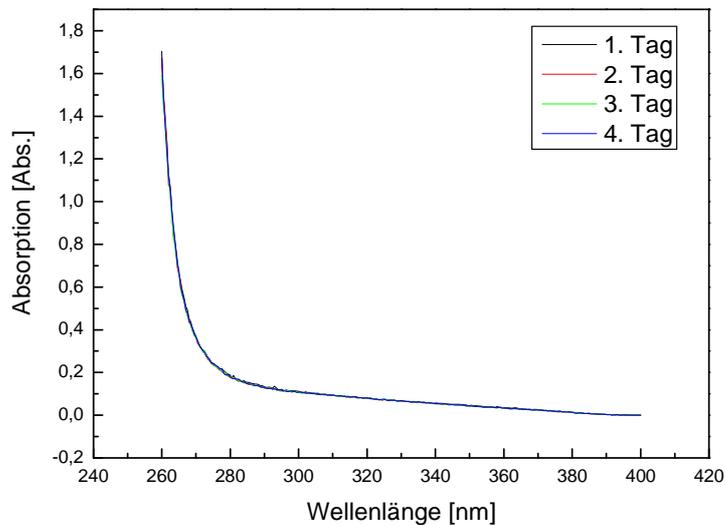
**Gleichung 7-5**

## **7.2 Vorversuche zur Villermaux-Dushman-Reaktion**

Von vielen Lösungen im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel wurden drei Versuche nacheinander in derselben Lösung durchgeführt. In diesen Fällen konnte ein Mittelwert aus den drei Versuchen gebildet werden. Bei einigen Versuchen wurde jedoch beobachtet, dass die erste Messung in einer Lösung am Ende einen deutlich geringeren Absorptionswert erreichte, als die beiden nachfolgenden, die in etwa den gleichen Wert erreichten. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass ein über mehrere Stunden an Luft gestandener Rührkessel (z. B. über Nacht) an seinen Oberflächen im inneren Sauerstoff absorbiert haben kann. Dieser Sauerstoff wird beim Befüllen mit der ersten Lösung in dieser gelöst und führt dann zum Abbau von entstehendem Triiodid. Beim zweiten und dritten Versuch in selber Lösung ist der Sauerstoff abreagiert und beim Befüllen mit der nächsten Lösung ist die Zeitspanne zwischen leeren und wieder befüllen des Rührkessels zu gering, als dass signifikante Mengen Sauerstoff absorbiert werden könnten.

### **7.2.1 Alterung der Reaktionslösungen**

Von der angesetzten Lösung wurden an aufeinander folgenden Tagen Spektren aufgenommen. Die Lösung zeigte sich dabei in Ihren Spektren unverändert. Einmal angesetzte Iodid-/Iodat-Lösungen können also, so lange sie nicht mit Säure zur Reaktion gebracht wurden, in größerer Menge vorbereitet und für mehrere Tage in einem geschlossenen Gefäß gelagert werden, ohne dass sich deren spektroskopische Eigenschaften ändern. Allerdings hat sich in späteren Versuchen gezeigt, dass die Lösungen dabei keinen Sauerstoff aufnehmen dürfen. Dieser ändert zwar nicht die spektroskopischen Eigenschaften der unbenutzten Lösung, beeinflusst aber die Triiodidbildung (siehe Kapitel 7.2.3).



**Abbildung 7-15: Spektren einer nicht mit Säure in Kontakt gekommenen gepufferten Iodid/Iodat-Lösung. Es wurde an vier aufeinanderfolgenden Tagen je ein Spektrum aufgenommen. Es konnte keine Veränderung festgestellt werden.**

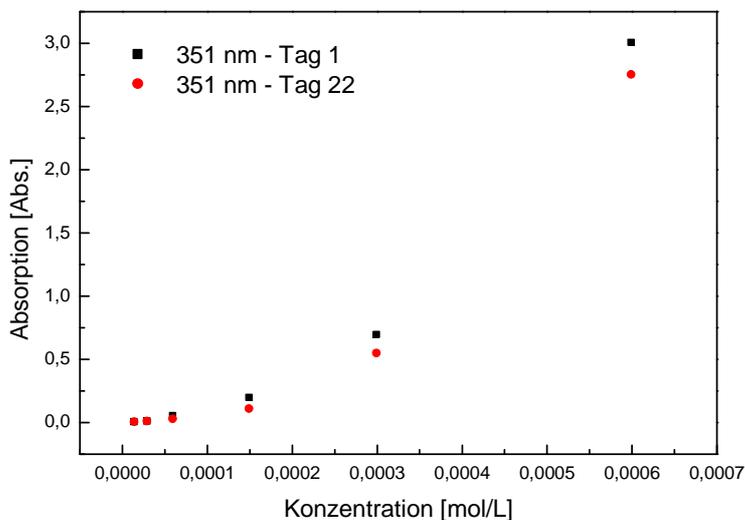
Bei der Untersuchung zur Veränderung der Triiodid-Konzentration von in offenen Gefäßen gelagerten Reaktionslösungen ist eine stetig sinkende Triiodid-Konzentration festzustellen. Die Absorption nimmt innerhalb von 14 Minuten um 3.1% (351 nm) bzw. 3.0% (287 nm) ab. Das Entweichen von Iod lässt sich dadurch erklären, dass der Rührkessel nicht geschlossen ist.

Das Absinken der Triiodid-Konzentration passiert, zumindest innerhalb der kurzen Beobachtungszeit, linear. Da die Messzeiten pro Versuch meist bei 2 – 4 Minuten liegen, beträgt der Fehler bei solchen Messungen unter ein Prozent.

Für längere Messzeiten ist eine längere Bestimmung dieses Phänomens nötig. Auch sollte bei Rührkesseln anderer Bauart eine weitere Stabilitätskontrolle durchgeführt werden.

Generell sollten die Reaktionsgefäße, in denen die Durchmischung mit der Villermaux-Dushman-Reaktion untersucht werden soll, möglichst gut verschlossen sein, um einen zu großen Verlust an Iod zu verhindern.

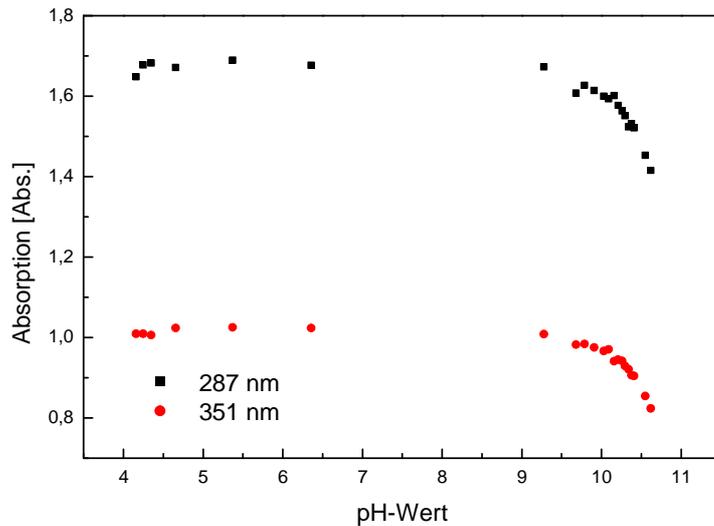
Beim Langzeitvergleich über 3 Wochen kann bei allen Messungen eine deutliche Abnahme der Absorption, und damit eine Abnahme des in den Lösungen befindlichen Triiodids, festgestellt werden. Es ist deshalb zu empfehlen, die Analyse der Reaktionslösungen immer zeitnah zum Versuch durchzuführen. In dieser Arbeit wurde das durch die Verwendung von Online-Sonde und Durchflussküvette gewährleistet.



**Abbildung 7-16: Zwei Kalibrierungen.** Die erste ist die Kalibrierung der frischen Originallösung. Die zweite wurde gemacht, nachdem diese Lösung 3 Wochen luftdicht und lichtgeschützt (Braunglas) gelagert wurde. Der Übersichtlichkeit halber wurde nur eine Wellenlänge (351 nm) abgebildet und auf die Darstellung der zweiten Wellenlänge (287 nm) verzichtet.

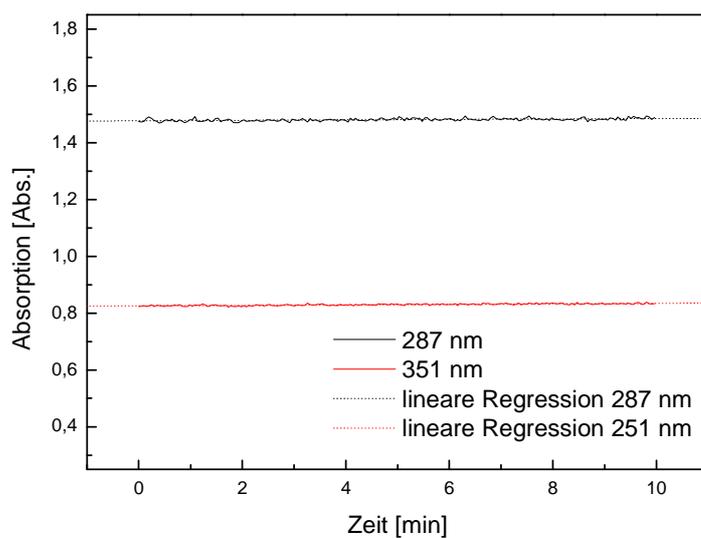
## 7.2.2 pH-Abhängigkeit der Triiodidkonzentration

Bei der schrittweisen Zugabe von Natronlauge zur Triiodidlösung zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Absorption vom pH-Wert (Abbildung 7-17). Im sauren und neutralen Bereich konnte die Absorption als konstant angenommen werden. Ab einem pH-Wert von 9,3 gab es eine Verringerung der Absorption. Ab einem pH-Wert von 10,2 wurde der Rückgang deutlich stärker. Bei einem pH-Wert von 12, nach der massiven Zugabe von Natriumhydroxid, konnte kein Triiodid mehr gemessen werden.



**Abbildung 7-17: Abhängigkeit der Absorption einer Triiodid-Lösung vom pH-Wert.**

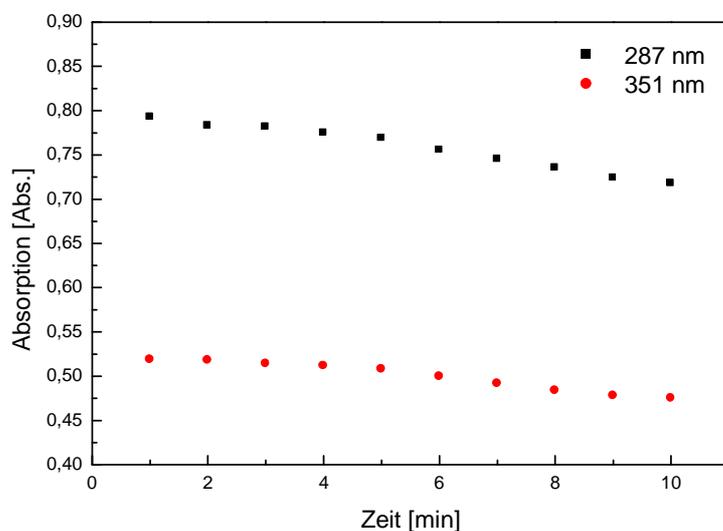
Bei der Überprüfung, ob die Aussage aus Abbildung 7-17 durch eine langsame Gleichgewichtseinstellung verfälscht wird, wurde festgestellt, dass sich die Absorption, und damit die Triiodid-Konzentration, nach Zugabe der Natronlauge sehr schnell auf den neuen Gleichgewichtszustand ändert. Die Absorption blieb über die Messdauer von 10 Minuten konstant (Abbildung 7-18). Diese Änderung der Absorption ist also zu unterscheiden vom Triiodid-Abbau, wie er unter Kapitel 7.2.1 beschrieben ist.



**Abbildung 7-18: Absorption der Triiodid-Lösung aus Abbildung 7-17 bei pH 10,5 über 10 Minuten. Die Absorption ist stabil, die lineare Regression liefert in beiden Fällen einen Wert  $< 0,001 \text{ Abs./min}$ .**

Alle nach dieser Feststellung durchgeführten Versuche wurden mit einem optimierten pH-Wert durchgeführt. Es wurde nicht mehr mit durch ein Molverhältnis von Borsäure zu Natriumhydroxid von 1:1 auf einen pH-Wert von 10 gepufferten Reaktionsansätzen gearbeitet, sondern, durch den Einsatz eines Molverhältnisses von Borsäure zu Natriumhydroxid von 2:1, mit auf einen pH-Wert von 9,2 gepufferten Lösungen. Dieser pH-Wert liegt genau an der Grenze zum Iodabbau (siehe Abbildung 7-17), da im Verlauf eines Versuchs jedoch Säure zugegeben wird und somit der pH-Wert nur kleiner werden kann, stellt das den optimalen Startwert dar.

Im zur Überprüfung der neuen Reaktionsbedingungen durchgeführten Versuch zeigte sich, wie schon in Kapitel 7.2.1, eine Abnahme der Triiodid-Absorption um etwa 10 %. Die Erklärung dafür ist wiederum die Art der Versuchsdurchführung in einem offenen, gut gerührten Becherglas. So konnte Iod aus der Lösung austreten und durch den im Labor ständige herrschenden Luftzug abtransportiert werden. Deshalb wurden alle nachfolgenden Versuche in den Rührkesseln in möglichst geschlossenen Systemen durchgeführt um den Iodverlust dadurch zu begrenzen, dass sich auf diese Weise eine Sättigung der Gasphase über der Lösung mit Iod einstellt die so verhindert, dass weiteres Iod aus der Lösung austreten kann.



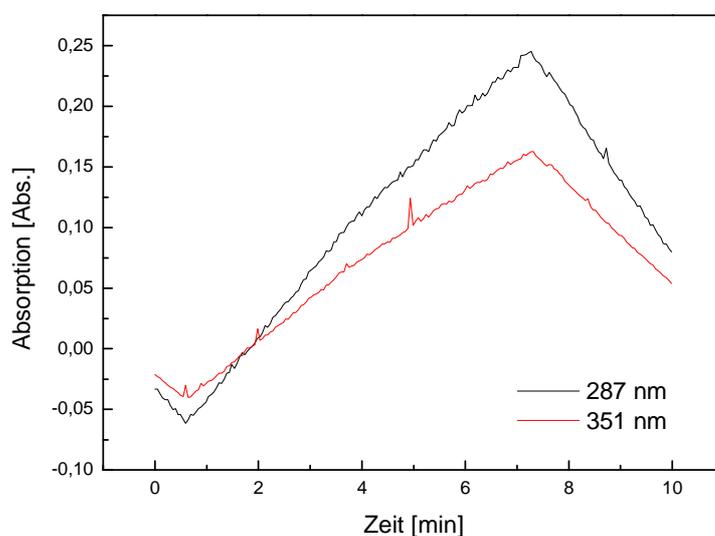
**Abbildung 7-19: Stabilität der Lösung bei offenem Reaktor. Deutlich ist die Abnahme der Absorption mit der Zeit zu erkennen.**

### 7.2.3 Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Reaktion

Es wurden drei Versuche mit destilliertem, bidestilliertem und entgastem Wasser durchgeführt. Die Versuche zeigen eines ganz deutlich: die Abbauraten des gebildeten Triiodids unterscheiden sich. Während beim destillierten Wasser die Absorption des Triiodids um

0,0043 Absorptionseinheiten pro Minute zurückgeht, sind es beim bidestillierten Wasser 0,0006 Absorptionseinheiten pro Minute und beim entgastem Wasser 0,0010 Absorptionseinheiten pro Minute. Das bidestillierte Wasser eignet sich also am besten zur Durchführung der Villermaux-Dushman-Reaktion. Destilliertes Wasser eignet sich eher weniger gut. Das liegt vermutlich daran, dass durch das zweimalige Verdampfen und Kondensieren beim bidestillierten Wasser nicht nur gelöstes Gas reduziert, sondern auch nahezu alle Fremdionen entfernt wurden. Allerdings ist dessen Herstellung mit großem Aufwand verbunden. Einen guten Mittelweg zwischen Aufwand und Eignung stellt das entgaste Wasser dar. Es lässt sich mit relativ geringem Aufwand herstellen und ist nicht viel schlechter als das bidestillierte aber wesentlich besser als das destillierte Wasser geeignet. Trotzdem gilt: je schneller die Analyse nach Ende eines Versuchs durchgeführt wird, umso näher liegt das Messergebnis an der maximal entstandenen Triiodid-Konzentration. So ist die Verwendung einer Online-Sonde oder einer Durchflussküvette klar von Vorteil.

Bei der Überprüfung des Einflusses der Wasserqualität auf die Versuche in einer geschlossenen Rührkesselapparatur brachten folgende Ergebnisse.

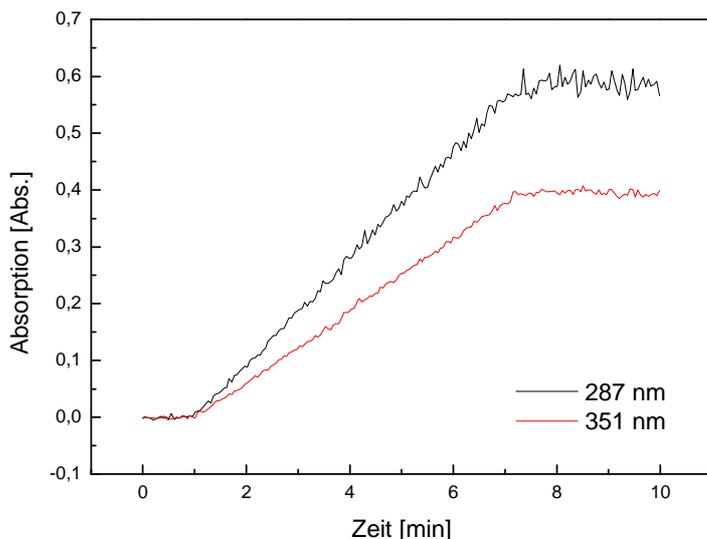


**Abbildung 7-20: Versuchsdurchführung im halbkontinuierlichen Rührkessel mit einer mit nicht entgastem Wasser angesetzten Lösung. Dosierdauer der Säure 7 min. Deutlich ist der Triiodid-Abbau vor während und nach der Reaktion zu erkennen.**

Bei der Verwendung von nicht entgastem demineralisiertem Wasser war ein deutlicher Abbau des Triiodids nach Zugabe der Säure bei 7 min zu erkennen. Außerdem war zu erkennen, dass vor der Zugabe von Säure die Absorption abnimmt. Das lag daran, dass durch Justieren und

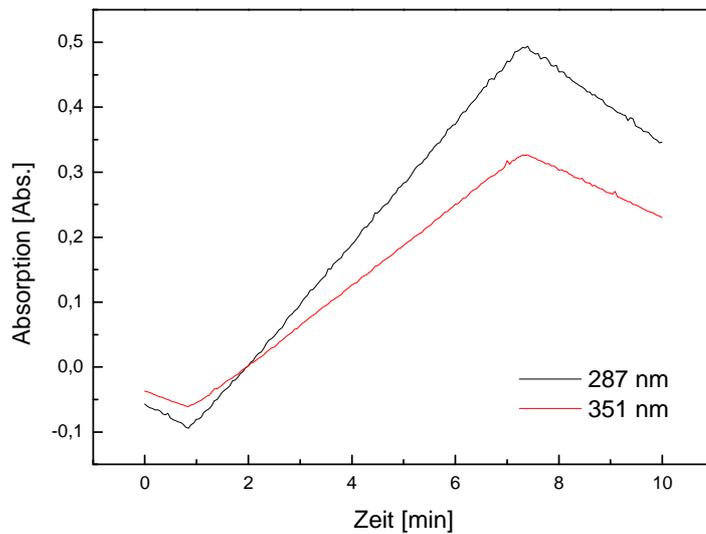
Einstellen der Säurekapillare eine kleine Mengen Säure in den Reaktor gelangt war. Dadurch waren schon vor dem Versuch Triiodid-Ionen entstanden, die aber ebenfalls abgebaut wurden.

Das Entweichen von Iod kann durch den geschlossenen Deckel ausgeschlossen werden. Also musste ein Abbau von Triiodid-Ionen oder Iod innerhalb des Reaktionssystems passiert sein. Als Ursache kommt im Wasser gelöster Sauerstoff in Betracht.



**Abbildung 7-21: Versuchsdurchführung im halbkontinuierlichen Rührkessel mit einer mit entgastem Wasser angesetzten Lösung. Dosierdauer der Säure 7 min. Deutlich ist der jetzt im normalen Rahmen befindliche nahezu verschwundene Triiodid-Abbau zu erkennen.**

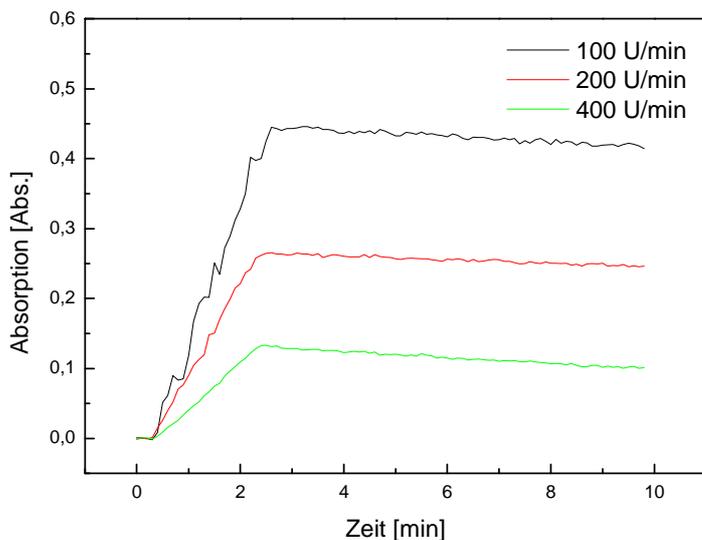
Unter Verwendung entgastem Wassers ist deutlich zu erkennen, dass nach Beenden der Zugabe der Säure kein Abbau mehr zu beobachten war. Es wurde außerdem eine sehr viel größere Endabsorption erreicht, was allerdings auch an dem von 1:5 auf 1:8 geänderten Verhältnis von Iodid zu Iodat gelegen haben kann.



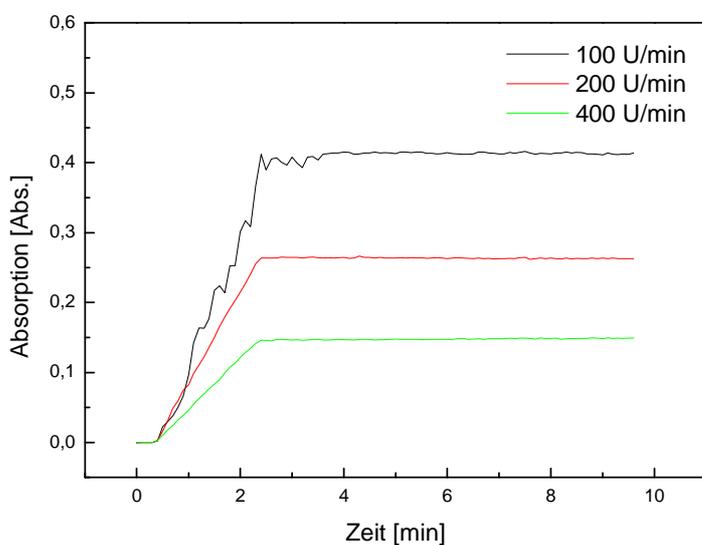
**Abbildung 7-22: Versuchsdurchführung im halbkontinuierlichen Rührkessel mit einer erst mit nicht entgastem Wasser angesetzten, dann nachträglich entgasten Lösung. Dosierdauer der Säure 7 min. Deutlich ist wieder Triiodid-Abbau zu erkennen.**

Bei dem Versuch einer Wiederverwertung einer tags zuvor angesetzten, unbenutzten Lösung durch erneutes Entgasen zeigte sich erstaunlicherweise, dass auch hier ein Abbau stattfand. Das bedeutet, dass zur Herstellung der Lösung das Wasser entgast werden muss, bevor darin die Salze gelöst werden. Es macht keinen Sinn, fertig hergestellte Iodid-/Iodat-Lösung zu entgasen. Das bedeutet auch, dass der im Wasser gelöste Sauerstoff bereits mit Iodid und Iodat Verbindungen eingeht, die nicht mehr gasförmig sind und dass diese Iod-Sauerstoffverbindungen später im Versuch derart mit der Triiodid bildenden Reaktion wechselwirken, dass der beobachtete Triiodid-Abbau verursacht wird. Damit können auch keine großen Mengen einheitlicher Reaktionslösung für längere Versuchsreihen vorbereitet und gelagert werden.

In den Versuchen zum von der Rührerdrehzahl abhängigen Abbau von Triiodid in nicht entgaster Lösung konnte das erwartete Verhalten bestätigt werden. In Abbildung 7-23 und Abbildung 7-24 sind exemplarisch die erhaltenen Absorptionsverläufe bei 351 nm dargestellt.



**Abbildung 7-23: Drei Versuche im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel bei drei verschiedenen Rührerdrehzahlen (Scheibenrührer) im Vergleich. Deutlich sichtbar ist der Abbau des Triiodids. Grund: die Iodid-/Iodat-Lösung wurde mit nicht entgastem, also sauerstoffhaltigem, Wasser angesetzt.**



**Abbildung 7-24: Die gleichen drei Versuche wie in Abbildung 7-23 mit dem Unterschied, dass die Iodid-/Iodat-Lösung hier mit entgastem, argonhaltigem Wasser angesetzt wurde. Es ist kein Abbau von Triiodid mehr zu erkennen.**

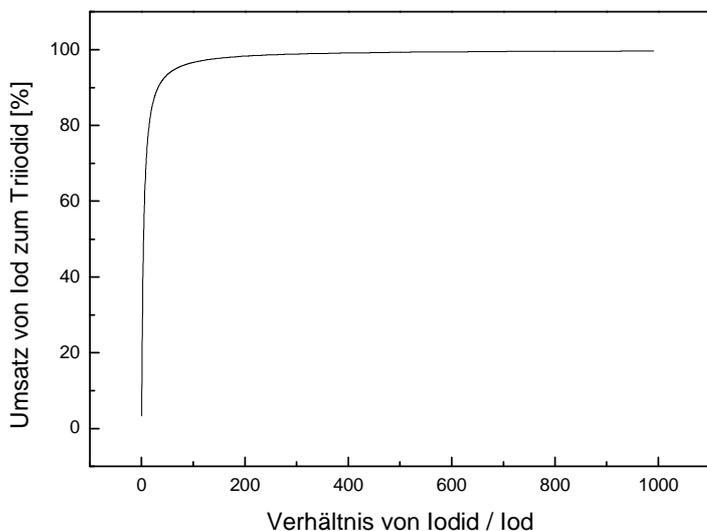
Der beobachtete Abbau des Triiodids in der mit nicht entgastem Wasser angesetzten Lösung war deutlich zu erkennen. Die Werte für die nicht entgaste Lösung bleiben über den gemessenen Zeitraum nach der Säuredosierung nicht konstant, was bei der entgasten Lösung der Fall ist. Es kam zwar zu keiner sichtbaren Entfärbung der Lösung. Dennoch sinkt die Menge an

Triiodid im Verlaufe von 8 min messbar ab. Der Abbau ist, wie erwartet, auch unterschiedlich stark. Bei 100 U/min sinkt die Absorption um 0,01. Bei 400 U/min um 0,03, dies sind 25% der maximal erreichten Absorption von 0,12. Dieses Phänomen kann, wie schon unter 6.3.3 erwähnt, durch einen höheren Sauerstoffeintrag bei der höheren Rührerdrehzahl erklärt werden.

Bei der Auswertung zum Vergleich des erhaltenen Endwertes zwischen entgastem und nicht entgastem Wasser, wird nur das Maximum der Absorption betrachtet. Bei den Rührgeschwindigkeiten von 100 U/min und 200 U/min liegen die erhaltenen Werte recht gut beieinander, bei 400 U/min liegen die Absorptionswerte für die nicht entgaste Lösung unterhalb der Werte der entgasten Lösung. Dies ist vermutlich auf den stärkeren Abbau des Triiodids schon während der Zudosierung der Säure zurückzuführen. Es kann also festgestellt werden, dass das Arbeiten mit entgaster Lösung gerade bei hohen Rührerdrehzahlen zu genaueren Ergebnissen führt. Dies gilt insbesondere bei den Versuchen in den kontinuierlich betriebenen Reaktoren, da sich hier ein Gleichgewicht zwischen Triiodidbildung und Triiodidabbau einstellen würde. Somit würde als Maximalwert für die Auswertung nur ein zu niedrigeren Absorptionen abgeflächter Wert erhalten werden.

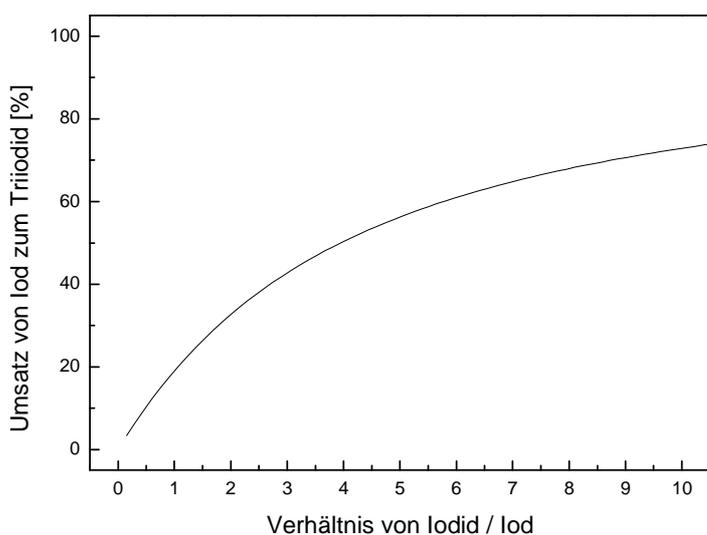
#### **7.2.4 Triiodidkonzentration in Abhängigkeit vom Iodid-Iodat-Verhältnis**

Um zu ermitteln, bei welchem Verhältnis Iod und Iodid-Ionen einen nahezu vollständigen Umsatz von  $> 99\%$  zum Triiodid zeigen, wurden verschiedene Verhältnisse in Gleichung 6-3 eingesetzt und die Triiodid-Konzentration  $x$  berechnet. Da der Umsatz auch von den Absolutkonzentrationen abhängt und nicht nur vom Verhältnis wurde den Berechnungen eine Iod-Konzentration von  $0,0004 \text{ mol/L}$  zugrunde gelegt. Diese Konzentration liegt an der Obergrenze der noch analysierbaren Triiodidkonzentrationen, wie in Kapitel 7.1.2 bei der Kalibrierung des Spektrophotometers gezeigt wurde. Es macht also keinen Sinn größere Konzentrationen zu betrachten. Eine größere Iod-Konzentration würde, nach dem Massenwirkungsgesetz, dazu führen, dass schon bei geringerem Iodid-Iodat-Verhältnissen größere Umsätze zum Triiodid erzielt würden. Eine kleinere Iod-Konzentration würde demnach genau entgegengesetzt wirken und für einen nahezu quantitativen Umsatz zum Triiodid einen sehr großen Überschuss an Iodid erfordern.

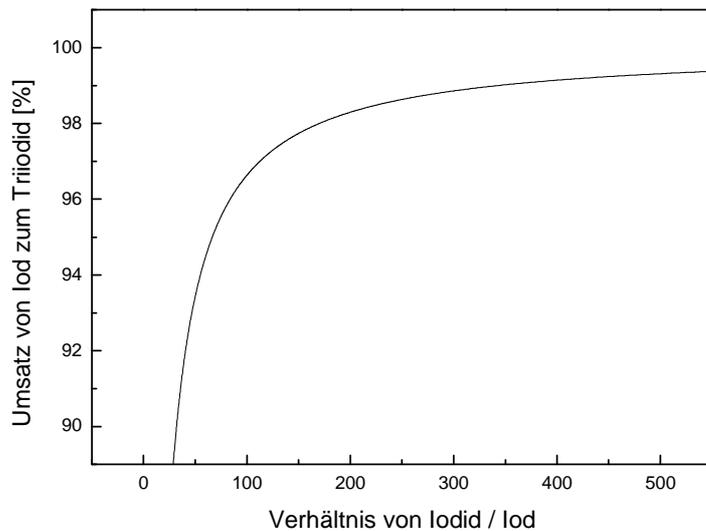


**Abbildung 7-25: Übersicht Triiodidumsatz in Abhängigkeit vom Iod/Iodid-Verhältnis (berechnet).**

Eine genauere Darstellung der kleinen und sehr großen Verhältnisse von Iodid zu Iod verdeutlicht den Zusammenhang bei Verhältnissen, wie sie in den Rührkesselversuchen zu finden sind und bei Verhältnissen, die gefordert wären, um nahezu vollständigen Umsatz allen Iods zum Analyten Triiodid zu erhalten.



**Abbildung 7-26: Triiodidumsatz in Abhängigkeit vom Iod/Iodid-Verhältnis von 0 bis 10, sehr kleiner Iodid-Überschuss (berechnet).**



**Abbildung 7-27: Triiodidumsatz in Abhängigkeit vom Iod/Iodid-Verhältnis von 0 bis 500, sehr großer Iodid-Überschuss (berechnet).**

Es ist deutlich zu sehen, dass der Umsatz bei kleinen Iod/Iodid-Verhältnissen zum Triiodid sehr stark auf kleine Veränderungen reagiert (Abbildung 7-26). Es zeigt sich auch, dass ein nahezu vollständiger Umsatz von  $> 99\%$  erst bei einem sehr großen Verhältnis von Iod zu Iodid erreicht werden kann (Abbildung 7-27). In Tabelle 7-5 sind einige konkrete Werte berechnet.

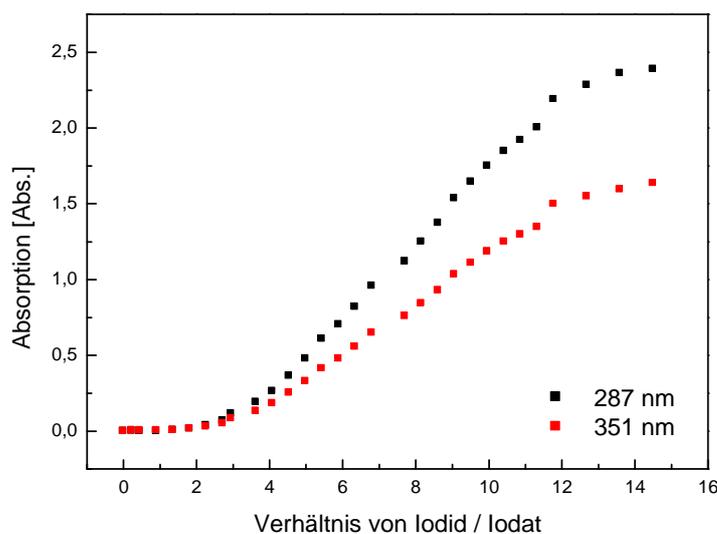
**Tabelle 7-5: Übersicht über das Iodid/Iod-Verhältnisses im Vergleich zu bestimmten Umsätzen (bezogen auf eine Iod-Konzentration von  $0,0004\text{ mol/L}$ ).**

Umsatz [%]	Verhältnis Iodid/Iod
5	0,23
10	0,48
25	1,40
50	3,95
75	11,1
90	31,9
95	66,5
98	170
99	342
99,9	3440

Aufgrund der großen Gleichgewichtskonstanten der Reaktion von Iodat- und Iodidionen zum Iod (siehe Kapitel 4.4.4), kann entsprechend der Stöchiometrie auch die Iodat-

Konzentrationen anstelle der Iod-Konzentration in der Gleichung eingesetzt werden. Ein Mol Iodat wird zu drei Molen Iod umgesetzt, die Iodat-Konzentration muss also mal drei genommen werden. Verbraucht werden dabei fünf Mole Iodid, von der Iodid-Konzentration muss also fünfmal die Iodat-Konzentration abgezogen werden.

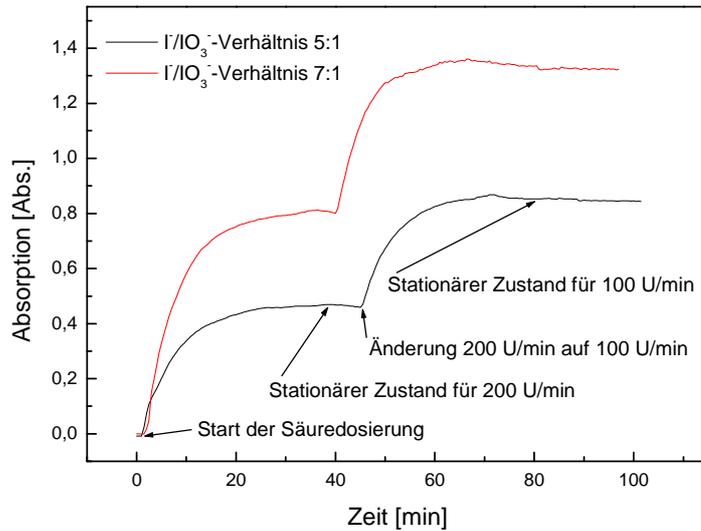
Der Versuch zur Überprüfung der Auswirkungen des Verhältnisses von Iodid zu Iodat in der Praxis spiegelt die theoretischen Überlegungen sehr gut wieder.



**Abbildung 7-28: Veränderung der Absorption bei der Zugabe von Kaliumiodidlösung zu einer sauren Kaliumiodatlösung.**

Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit zwischen der Absorption, die direkt mit dem Umsatz von Iod zu Triiodid zusammenhängt, und dem Iodid-/Iodat-Verhältnis. Erst ab einem Iodid-/Iodat-Verhältnis von etwa 1,5:1 werden messbare Anteile des gebildeten Iods zu Triiodid umgesetzt. Der Anteil an gebildetem Iod steigt dann kontinuierlich, und es zeichnen sich weder bei einem Verhältnis von 5:1 (Iodid zu Iodat), wo alles Iodat zu Iod umgesetzt sein sollte, noch bei einem Verhältnis von 8:1, wo dann alles gebildete Iod mit drei weiteren Anteilen Iodid zu Triiodid umgesetzt sein sollte, markante Änderungen ab. Ab einem Verhältnis von etwa 4:1 geht die Steigung der Triiodid-Absorption in einen linearen Verlauf über, ab einem Verhältnis von etwa 12:1 wird die Steigung wieder flacher, und der Verlauf scheint sich asymptotisch einem Grenzwert anzunähern.

Der Versuch im kontinuierlich betriebenen Rührkessel zeigt die praktische Bedeutung. Mit einem höheren Iodid-Verhältnis wird die erreichte Endabsorption im stationären Zustand deutlich höher, und das, wie zu erwarten, sowohl bei einer Rührerdrehzahl von 100 U/min als auch bei einer Rührerdrehzahl von 200 U/min.



**Abbildung 7-29:** Vergleich zweier annähernd identischer Versuche. Einmal ist die Iodid-/Iodat-Lösung mit einem Iodid-/Iodat-Verhältnis von 5:1 angesetzt worden, einmal mit einem Verhältnis von 7:1. Der Einfachheit halber ist nur die Absorptionsbande bei 351 nm dargestellt.

### 7.2.5 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$

Bei der Bestimmung der Verteilung von elementarem Iod im Zweiphasensystem Wasser/Dichlormethan wurden durch Titration mit Thiosulfatlösung die in Tabelle 7-6 genannten Konzentrationen erhalten.

**Tabelle 7-6:** Ergebnisse der Titration mit Thiosulfatlösung von Wasserphase und Dichlormethanphase zur Feststellung der Verteilung von Iod zwischen diesen beiden Phasen.

	Verbrauch Thiosulfatlösung [mL]	Konzentration in der Phase [mmol/L]
Wasserphase	4,25	0,17
Dichlormethanphase	12,40	24,8

Aus den bestimmten Konzentrationen konnte die Verteilungskonstante  $K'$  berechnet werden:

$$K' = \frac{[I_{2(CH_2Cl_2)}]}{[I_{2(H_2O)}]} = \frac{24,8 \text{ mmol/L}}{0,17 \text{ mmol/L}} = 146 \quad \text{Gleichung 7-6}$$

Die Verteilungskonstante von Iod im Dichlormethan/Wasser-Gemisch betrug 146. In der Literatur ist eine Konstante von 150 angegeben [119]. Das entsprach einer Abweichung von

2,7 %. Für die weitere Bestimmung wurde die Verteilungskonstante aus der Literatur verwendet.

Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion von Iod und Iodid zum Triiodid wurden durch Titration mit Thiosulfatlösung die in Tabelle 7-7 genannten Konzentrationen erhalten. Bei der erhaltenen Konzentration in der Dichlormethanphase von 0,00220 mol/L handelt es sich ausschließlich um Iod. Die Wasserphase enthielt neben den Triiodid-Ionen auch etwas Iod. Beides bewirkt gleichermaßen einen Verbrauch von Thiosulfat. Es ergab sich eine Gesamtkonzentration von 0,00217 mmol/L.

**Tabelle 7-7: Ergebnisse der Titration mit Thiosulfatlösung von Wasserphase und Dichlormethanphase zur Feststellung Gleichgewichtskonstanten der Reaktion von Iod und Iodid zu Triiodid.**

	Verbrauch Thiosulfatlösung [mL]	Konzentration in der Phase [mmol/L]
Wasserphase	54,275	0,00217
Dichlormethanphase	27,50	0,00220

Dadurch dass auch hier die Verteilungskonstante für das Dichlormethan/Wasser-Gemisch von 150 galt und die Iod-Konzentration in der Dichlormethanphase bekannt war, nämlich 0,00220 mol/L, konnte die Iod-Konzentration in der Wasserphase berechnet werden. Es ergab sich eine Iod-Konzentration von  $0,00220 / 150 = 1,47 \cdot 10^{-5}$  mol/L in der Wasserphase. Zur Berechnung der Triiodid-Konzentration im Wasser muss nun noch der Verbrauch an Thiosulfatlösung, der durch das Iod verursacht wurde, vom Gesamtverbrauch abgezogen werden. Daraus ergab sich eine Triiodid-Konzentration in der Wasserphase von  $0,00217 \text{ mol/L} - 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 0,00216 \text{ mol/L}$

Diese Konzentration musste auch von der ursprünglich eingesetzten Iodid-Konzentration (0,2026 mol/L) abgezogen werden, um die Gleichgewichtskonzentration vom Iodid zu bestimmen, da pro gebildetem Mol Triiodid ein Mol Iodid verbraucht wird. Es ergab sich eine Iodid-Konzentration im Gleichgewicht von  $0,2026 \text{ mol/L} - 0,00216 \text{ mol/L} = 0,2004 \text{ mol/L}$ .

Mit den bestimmten bzw. berechneten Konzentrationen konnte die Gleichgewichtskonstante der Triiodid-Bildung berechnet werden.

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2] \cdot [I^-]} = \frac{0,00216 \text{ mol/L}}{1,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 0,2004 \text{ mol/L}} = 733 \text{ L/mol} \quad \text{Gleichung 7-7}$$

Es ergab sich eine Konstante von 733 L/mol. Die Entwickler der Villermaux-Dushman-Reaktion geben eine Gleichgewichtskonstante von 736 L/mol an [027], zitieren dies aller-

dings aus Palmer and Lietzke, 1982. Im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten, konnte die Literaturangabe sehr gut bestätigt werden. Weitere Literaturangaben sind Tabelle 7-8 zu entnehmen.

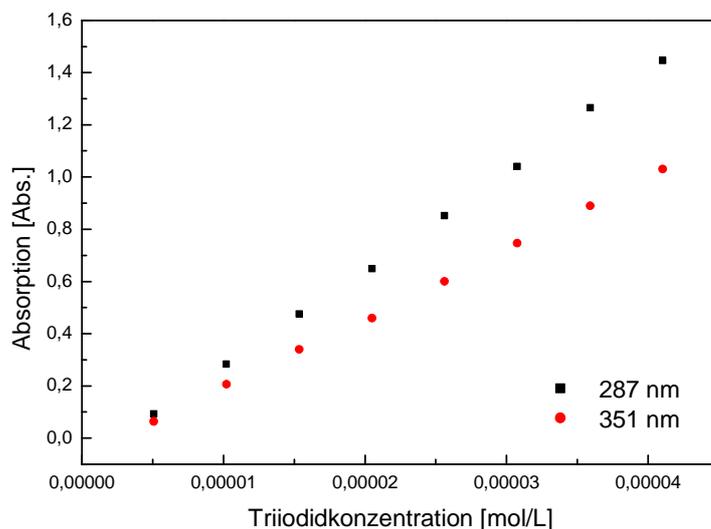
**Tabelle 7-8: Tabelle aus „Gleichgewichtskonstante Iod+Iodid zu Triiodid.xls“**

Temperatur	Quelle	Wert	Einheit
bei RT	diese Arbeit	733	L/mol
bei 25°C	[027] (berufen sich auf: Palmer and Lietzke, 1982)	736	L/mol
bei 20°C	[031]	787	L/mol
bei 20°C	[031] über Formel aus [043] gerechnet	786	L/mol
bei 25°C	[031] über Formel aus [043] gerechnet	700	L/mol
bei 25°C	[043]	689	L/mol
bei 25°C	[043] über Formel aus [043] gerechnet	698±10	L/mol
bei 21°C	[042] (berufen sich auf: Picardi and Guidelli, 1968)	714	L/mol

Sehr ausführlich wird das Gleichgewicht in [047] eruiert!

### 7.2.6 Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von $I_3^-$

Die acht Kalibrierpunkte ergaben sieben nach Gleichung 6-6 ermittelte Steigungspunkte für jede Wellenlänge.



**Abbildung 7-30: Absorption von Triiodid-Lösungen zur Bestimmung des molaren Absorptionskoeffizienten.**

**Tabelle 7-9: Ergebnisse der Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten.**

	$\epsilon_1$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_2$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_3$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_4$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_5$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_6$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_7$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_\lambda$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
351 nm	27716	26222	23122	27433	28500	27754	27505	26893
287 nm	37307	37302	33866	39394	36781	43776	35140	37652

Damit wurde bei 351 nm ein molarer Extinktionskoeffizient von 26893 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> gefunden. Das entspricht 2689 m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. Die Standardabweichung beträgt 180 m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. In der Literatur sind verschiedene Koeffizienten angegeben. Die Entwickler der Villermaux-Dushman-Reaktion geben einen Koeffizienten von 2590 m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> an [027]. Das entsprach einer Abweichung von 4 %, der Literaturwert liegt innerhalb der Standardabweichung. Inwiefern diese Werte überhaupt vergleichbar sind, kann nicht gesagt werden, denn in der Literatur wurden die Kalibrierlösungen angesetzt indem Iod und Kaliumiodid gelöst wurden und nicht Kaliumiodat und Kaliumiodid in saurer Lösung. Außerdem wurde das Verhältnis von Iodid zu Iod nicht angegeben. Dadurch kann auch nicht mit Sicherheit gesagt werden, wie groß der Umsatz zum Analyten Triiodid gewesen ist. Wird angenommen, dass der Extinktionskoeffizient und das Verhältnis von Iodid zu Iod linear abhängig sind, so wird ein Koeffizient von 2590 m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> bei einem Triiodidumsatz von etwa 90 % oder einem Verhältnis von ca. 30:1 erreicht. Bei 287 nm wurde ein molarer Extinktionskoeffizient von 3765 m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> mit einer Standardabweichung von 322 m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> gefunden. Weitere Angaben aus der Literatur sind in Tabelle 7-10 zusammengefasst.

**Tabelle 7-10: Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten aus der Literatur.**

Quelle	1. Bande [nm]	$\epsilon_{351}$ [m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]	2. Bande [nm]	$\epsilon_{287}$ [m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
diese Arbeit	351	2689	287	3765
[026]	353	-	-	-
[010]	353	-	-	-
[007]	353	2640	287,5	4000
[041]	352	2640	288	4000
[112]	350	2570	-	-
[085]	353	-	288	-
[027]	353	2590	-	-
[038]	353	2360	-	-
[042]	350	2540	-	-
[043]	350	2575	288	3879
[024]	353	2606	-	-

### 7.2.7 Vergleich von Salzsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure

Die Verwendung von Salzsäure statt Schwefelsäure zeigt sich als unproblematisch. Eine im Vergleich zur Schwefelsäure doppelt konzentrierte Salzsäure ergab ebenso hohe Triiodid-Konzentrationen wie diese. Dies wird auch erwartet, da eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit 0,03 mol/L genauso viele Protonen enthält wie eine HCl-Lösung mit 0,06 mol/L. Die Abbauraten sind in etwa gleich und liegen in allen Versuchen deutlich unter -0,01 Abs./min.

**Tabelle 7-11: Säure- und Protonen-Konzentrationen sowie zugehöriger erreichte Endabsorptionen für die Versuche zum Vergleich von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl.**

Säure	Konzentration [mol/L]	Protonen-Konz. [mol/L]	Absorption 287 nm [Abs.]	Absorption 351 nm [Abs.]
HCl	0,06	0,06	0,099	0,064
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,03	0,06	0,099	0,065

Es lässt sich also feststellen, dass die beiden Säuren sich nicht so stark voneinander unterscheiden wie vermutet werden könnte, da sich mit den Chlorid-Ionen der Salzsäure Interhalogenverbindungen bilden könnten [076], wie das mit der Schwefelsäure nicht möglich ist. Diese Interhalogenverbindungen, so wurde angenommen, könnten die Villermaux-Dushman-Reaktion beeinflussen. Vermutlich sind die Interhalogenverbindungen allerdings derart reaktive Spezies, dass der Verlauf der Villermaux-Dushman-Reaktion, über weniger reaktive Spezies, deutlich bevorzugt ist und deshalb ungestört ablaufen kann. Der Ursprung der Protonen ist deshalb für die Reaktion kaum entscheidend.

Für den Vergleich von Schwefelsäure mit Perchlorsäure wurde zunächst durch Verdünnen eine Perchlorsäure mit einer Konzentration von 0,0627 mol/L hergestellt. Sie wurde verglichen mit einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,0300 mol/L.

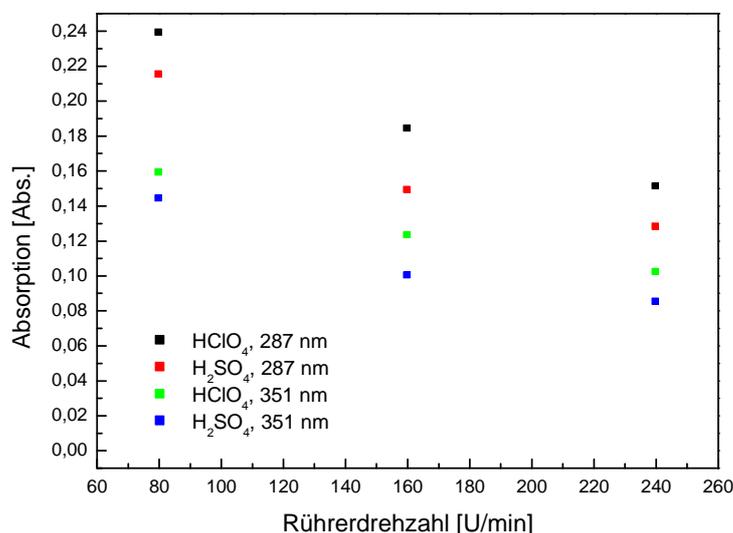
In jedem der 6 Versuche wurden 3 mal hintereinander innerhalb von 3 Minuten 3 mL Säure in die Iodid-/Iodat-Lösung dosiert. 3 Versuche wurden mit Schwefelsäure ( $c = 0,03$  mol/L) bei 80 U/min, 160 U/min und 240 U/min durchgeführt. 3 Versuche wurden mit Perchlorsäure ( $c = 0,06$  mol/L) ebenfalls bei 80 U/min, 160 U/min und 240 U/min durchgeführt.

Zuerst einmal ist die allgemeine Tendenz, dass mit höherer Rührerdrehzahl eine bessere Vermischung und damit eine niedrigere Triiodid-Konzentration erzeugt werden, aus den Versuchen deutlich zu erkennen. Überraschend ist allerdings, dass die Perchlorsäure zu einer höheren Absorption führt. Eine erste Erklärung ist die nicht exakt getroffene Konzentration der Perchlorsäure, sie betrug 0,0627 mol/L statt der benötigten 0,0600 mol/L. Unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Säurekonzentration und Triiodidbildung in diesem

Bereich, was in Anbetracht der geringen Konzentrationsabweichung als zulässig erachtet wird (siehe Kapitel 7.2.8), kann die erzielte Endabsorption der Perchlorsäure durch den Faktor Soll-Konzentration durch Ist-Konzentration ( $0,0600/0,0627 = 0,957$ ) reduziert werden. Aber selbst dann fallen die Absorptionen von Schwefelsäure und Perchlorsäure nicht zusammen.

Eine weitere Erklärung liefert die Tatsache, dass Perchlorsäure eine extrem starke einprotonige Säure ist ( $pK_s \sim -10$ ) und deshalb in wässriger Lösung zu 100 % dissoziiert vorliegt. Schwefelsäure ist zwar auch eine starke Säure ( $pK_s \sim -3$ ) und liegt deshalb in wässriger Lösung ebenfalls zu 100 % dissoziiert vor, jedoch gilt das nur für die erste Dissoziationsstufe. Das bedeutet, es liegen bei der Schwefelsäure nur halb so viele Protonen in Form von Oxoniumionen vor als bei der Perchlorsäure. Die zweite Dissoziationsstufe der Schwefelsäure vom Hydrogensulfat ( $\text{HSO}_4^-$ ) zum Sulfation ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) hat nur noch einen  $pK_s$  von  $\sim 2$  (das Oxoniumion hat einen  $pK_s$  von  $\sim -2$ )

Das wiederum stünde aber im Widerspruch mit dem Ergebnis aus dem Vergleich von Salzsäure mit Schwefelsäure. Salzsäure ist ebenfalls eine sehr starke Säure ( $pK_s \sim -6$ ) und ebenfalls einprotonig. Eine Erklärung dafür könnte die Bildung von Interhalogenen sein, die die Salzsäure in Ihrer Wirkung auf die Triiodidbildung zufällig gerade so viel gemindert hat, dass die Ergebnisse mit der von Schwefelsäure zusammenfallen.

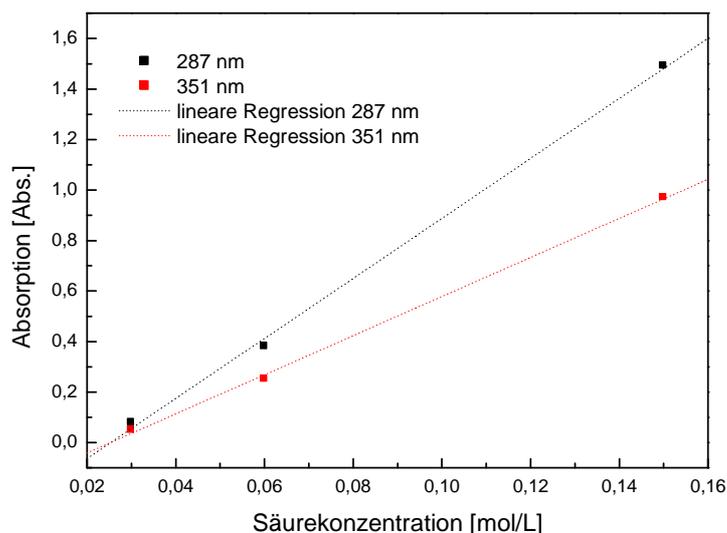


**Abbildung 7-31: Vergleich von Perchlorsäure und Schwefelsäure als Protonenquelle. Die Perchlorsäure stellt demnach als einprotonige Säure wesentlich effektiver Protonen für die Reaktionen zur Verfügung als die zweistufig dissoziierende Schwefelsäure.**

## 7.2.8 Einfluss der Säurekonzentration

Bei den Versuchen mit der aufsteigenden Säurekonzentration ergab sich, dass mit steigender Säurekonzentration auch die erreichte Endabsorption anstieg. Dieses Ergebnis war so auch zu erwarten, da das Einmischen höher konzentrierter Säure länger dauert, bzw. eine bessere Durchmischung erfordert. Bei gleich bleibenden Bedingungen im Reaktor muss also eine höhere Säurekonzentration an einer größeren Mengen gebildeten Triiodids messbar sein.

Die Aufbaurrate bzw. die maximal erreichte Absorption durch Triiodid hängt in beiden Versuchen linear mit der Säurekonzentration zusammen, was auch den Erwartungen entspricht, denn die potentiell mögliche Menge an gebildeten Triiodid hängt ja direkt von der verfügbaren Protonenmenge ab. Dass die Gerade, die den Zusammenhang zwischen maximal erreichter Absorption und Säurekonzentration beschreibt, nicht durch den Ursprung geht, liegt daran, dass eine gewisse Menge Säure von der Konkurrenzreaktion abgefangen werden kann.



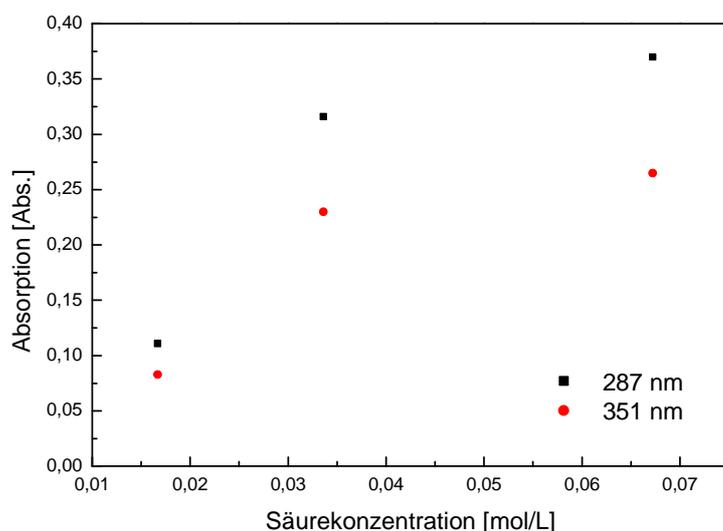
**Abbildung 7-32: Zusammenhang zwischen maximal erreichter Absorption und Säurekonzentration. Es wird ein linearer Zusammenhang gefunden. Die Regressionsgerade geht nicht durch den Ursprung.**

Der in allen Versuchen nahezu identische Verlauf der Abbaurate hingegen zeigt, dass es keinen Zusammenhang zwischen dieser und der Protonen-Konzentrationen gibt. Auch das wurde erwartet, da die zudosierte Protonenmenge nur bei der Bildung des Iods eine entscheidende Rolle spielt und nicht bei seinem Abbau.

Interessant sind die Versuche, bei denen zwar verschiedene Konzentrationen verwendet wurden, aber die Stoffmenge an Protonen gleich war. Es wurde jeweils innerhalb von 3,4 Minuten 0,104 mmol Schwefelsäure in den Reaktor dosiert. Die Dosieraten waren den

Konzentrationen angepasst. Es zeigte sich nach Zugabe höher konzentrierter Säure eine höhere Absorption. Der Anstieg der Absorption zwischen der kleinsten und der mittleren Konzentration ist viel größer als der Anstieg zwischen der mittleren und der größten Konzentration. Interessant ist hierbei, dass es bei diesem Verlauf zu einer Plateaubildung zu kommen scheint.

Für die Versuche zur Mischgütecharakterisierung bedeutet das, dass die stärker konzentrierten Säurelösungen die Durchmischung wesentlich empfindlicher quantifizieren können. Welche Säurekonzentration zur Untersuchung der Durchmischung in einer gegebenen Apparatur am besten geeignet ist, hängt also davon ab, in welchem Bereich der Durchmischung man sich befindet. Bei generell guter Durchmischung sollte eine hoch konzentrierte Säurelösung verwendet werden, um bei der Absorptionsmessung einen gut messbaren Bereich zu erreichen. Bei generell schlechter Durchmischung sollte eine verdünnte Säurelösung verwendet werden, damit die Absorption nicht zu groß wird.

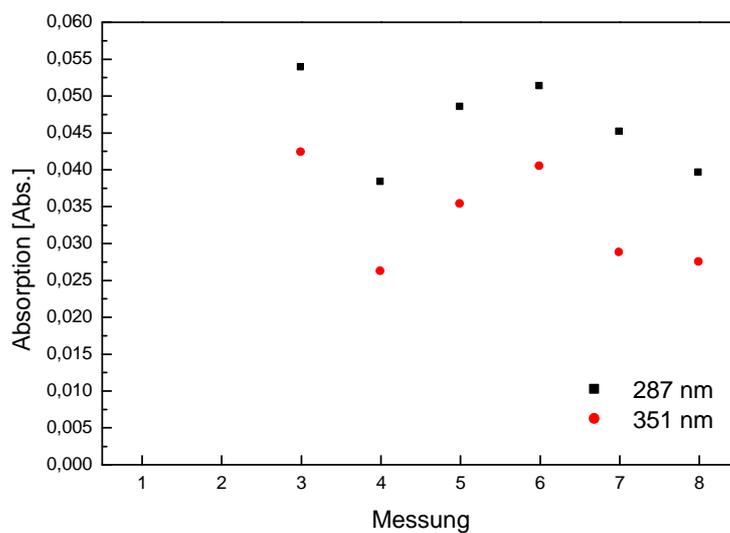


**Abbildung 7-33:** Bei den dargestellten Versuchen wurde stets die gleiche Stoffmenge an Säure in gleicher Zeit dosiert. Die Säurekonzentration wurde variiert, die Dosierrate entsprechend angepasst. Bei sehr niedrigen Säurekonzentrationen stimmen die Ergebnisse nicht mehr überein.

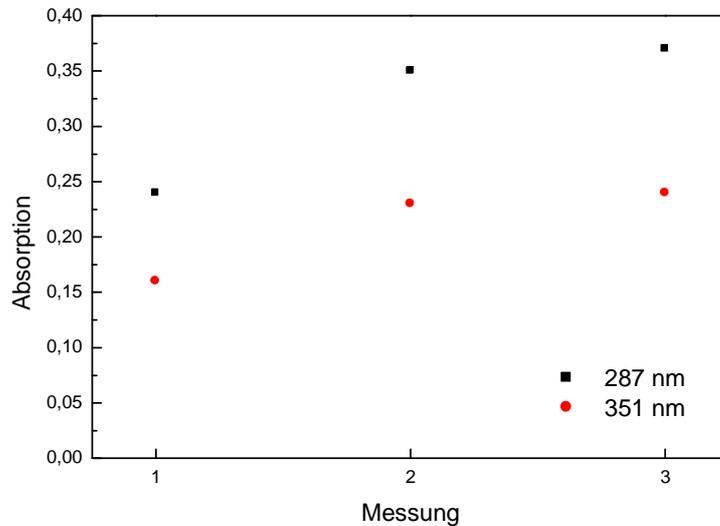
### 7.2.9 Reproduzierbarkeit

Beim Wiederholungsversuch mit der Säurekonzentration von 0,0168 mol/L ergaben sich zwei Ergebnisse. Die Absorption lag in einem äußerst niedrigen Bereich, das heißt, es wurde nur eine sehr geringe Menge Triiodid gebildet, und die Ergebnisse waren nicht konstant. Die Ursache ist das bei so kleinen Signalen relativ schlechte Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrophotometers.

Bei der mittleren Säurekonzentration von 0,0337 mol/L zeigten zwei von drei Messungen eine relativ gleiche Absorption. Die erste der drei Messungen dagegen lag relativ weit unterhalb der Absorption der beiden anderen Messungen. Der Grund dafür kann sein, dass die erste Messung mit der frisch angesetzten Lösung durchgeführt wurde. In dieser könnte Luftsauerstoff gelöst gewesen sein, der die erste Reaktion gestört haben könnte, danach jedoch abreagiert hatte und so unschädlich gemacht worden war. Als Quelle für den Sauerstoff in der Lösung kann entweder eine nicht hinreichende Entgasung der Lösung, oder auf inneren Reaktoroberflächen anhaftender Sauerstoff genannt werden.

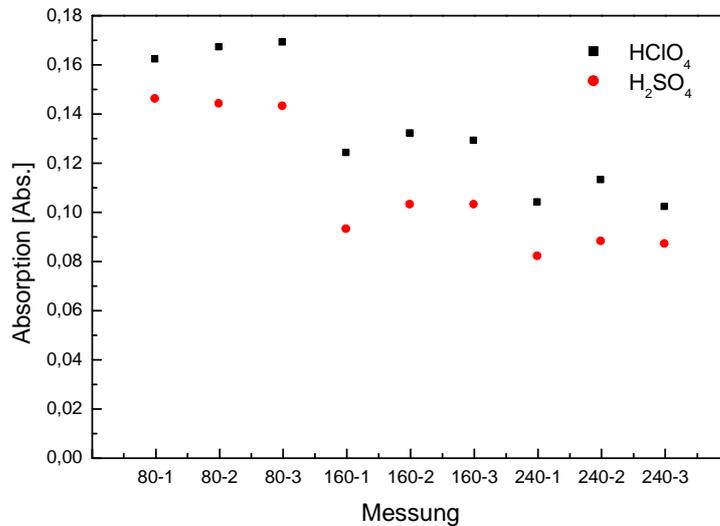


**Abbildung 7-34:** Acht Messungen in Folge in einer Lösung. Aufgrund des nicht beseitigten Sauerstoffs aus der Lösung ergaben die ersten beiden Messungen so niedrige Werte, dass sie im Rauschen untergingen und nicht auswertbar waren. Die folgenden Messungen schwanken zwar infolge des schlechten Signal-Rausch-Verhältnis stark, stimmen aber tendenziell überein.



**Abbildung 7-35: Drei Messungen in Folge in einer Lösung. Aufgrund des nicht beseitigten Sauerstoffs aus der Lösung ergab die erste Messung einen zu niedrigen Wert, die folgenden Messungen stimmen überein.**

Bei der Betrachtung der Reproduzierbarkeit anhand der Ergebnisse zum Säurevergleich Schwefelsäure/Perchlorsäure, die auf der Basis optimierter und routinierter Versuchsdurchführung erhalten worden sind, fällt die sehr gute Übereinstimmung fast aller vergleichbaren Versuche auf. Typischerweise fällt die Endabsorption beim ersten Versuch von dreien, die wiederholt in derselben Lösung gemessen worden sind, etwas niedriger aus (siehe oben). Durch Entfernen dieser Versuche aus der Auswertung lässt sich die ohne diese Manipulation schon gute Standardabweichung der Messungen von im Mittel 3,5 % auf nur noch 1,5 % im Mittel senken.



**Abbildung 7-36:** Jeweils drei Messungen in Folge in jeweils derselben Rührkessellösung. Alle Messungen basieren auf einem Lösungs-Ansatz. Es wurde bei drei verschiedenen Rührerdrehzahlen gemessen: 80 U/min, 160 U/min und 240 U/min. Es wurden zwei verschiedene Säuren gleicher Protonenkonzentration eingesetzt. Zur Besseren Lesbarkeit ist lediglich die Absorption der Bande bei 351 nm dargestellt.

Der erste Versuch zur Reproduzierbarkeit im Standard-Rührkessel mit 500 mL Volumen war erfolgreich, die Ergebnisse unterschieden sich im erwarteten Rahmen um rund 10 % voneinander. Das ist ein gutes Ergebnis, denn diese ersten Versuche wurden noch nicht mit entgastem Wasser durchgeführt, der pH-Wert lag bei pH ~10,0 statt bei pH ~9,2 und auch die Säure unterschied sich geringfügig in der Konzentration. Die Protonenkonzentration (doppelte Schwefelsäurekonzentration) lag bei 0,058 mol/L beim ersten und 0,060 mol/L beim zweiten Versuch.

**Abbildung 7-37:** Vergleich der Absorption eines reproduzierten Versuchs im kontinuierlich betriebenen Rührkessel. Die Abweichung liegt bei ca. 10 %. Allerdings wurde beim 1. Versuch eine Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,058 mol/L eingesetzt, beim 2. Versuch betrug diese nur 0,060 mol/L.

Bande	1. Versuch	2. Versuch	Abweichung
287 nm	0,129	0,145	11 %
352 nm	0,078	0,088	12 %

Wird die Absorption des zweiten Versuchs noch um den Konzentrationsunterschied der eingesetzten Schwefelsäure korrigiert ergibt sich eine etwas geringere Abweichung.

**Abbildung 7-38: Vergleich der Absorption eines reproduzierten Versuchs im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit rechnerisch korrigierter Konzentration. Die Abweichung beträgt unter 10 %.**

Bande	1. Versuch	2. Versuch	Abweichung
287 nm	0,129	0,140	8 %
352 nm	0,078	0,085	9 %

Bei den Versuchen zur Reproduzierbarkeit im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Inhalt wurden jeweils zwei identische Versuche durchgeführt. Immer wurde die Lösung separat angesetzt und meistens wurden die Versuche an verschiedenen Tagen durchgeführt. Die Standardabweichungen zwischen den jeweils vergleichbaren Versuchen sind in Tabelle 7-12 für die Versuche mit 5 Minuten Verweilzeit und in Tabelle 7-13 für die Versuche mit 30 Minuten Verweilzeit angegeben.

**Tabelle 7-12: Standardabweichung wiederholter Versuche verschiedener Rührerdrehzahlen bei einer Verweilzeit von 5 Minuten im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen.**

Drehzahl [U/min]	50	100	200	300	400	500
Abweichung [%]	5	1	2	2	4	3

**Tabelle 7-13: Standardabweichung wiederholter Versuche verschiedener Rührerdrehzahlen bei einer Verweilzeit von 30 Minuten im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen.**

Drehzahl [U/min]	50	80	100	150
Abweichung [%]	2	6	3	3

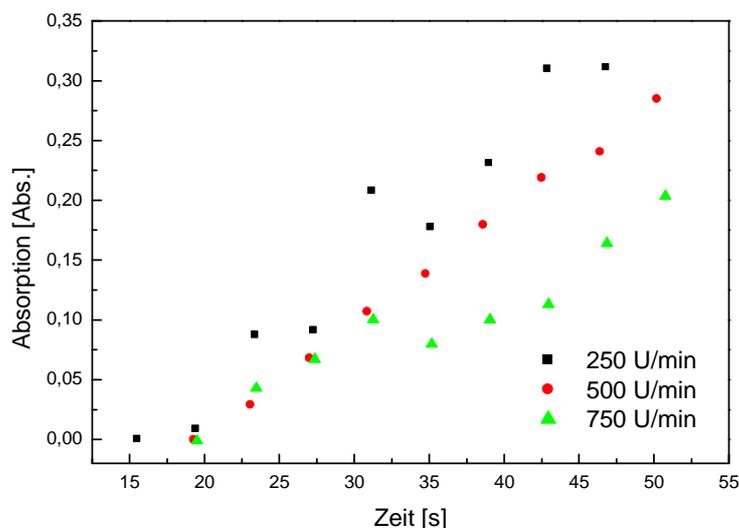
Im Mittel können die Versuche im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Inhalt bei einer Verweilzeit von 5 Minuten und 30 Minuten mit einer Abweichung von 3 % reproduziert werden.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch die Auswertung der Wiederholungsversuche aus Kapitel 7.6.4. Dort werden 6 Versuche bei 15 Minuten Verweilzeit und 3 Versuche bei 30 Minuten Verweilzeit doppelt bestimmt. Im ersten Fall wird eine Reproduzierbarkeit mit 2 % Abweichung erzielt, im zweiten Fall eine Reproduzierbarkeit mit 3 % Abweichung.

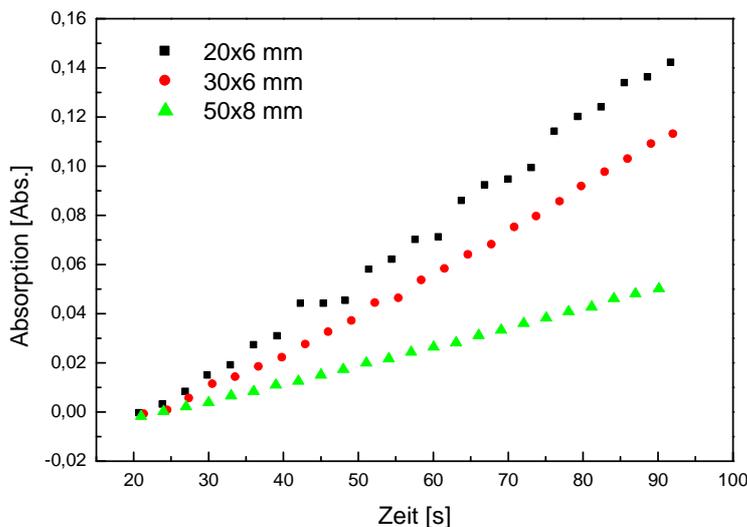
Auch die Wiederholungsversuche aus Kapitel 7.6.5 bzw. 7.6.6 liegen bei 3 % und 2 % bzw. bei 2 % Abweichung.

### 7.3 Becherglas als Reaktor, halbkontinuierlich

In diesem ersten Versuch, die mischsensitive Testreaktion in einem realen Fall zur Überprüfung der Mischgüte einzusetzen, ist eine Versuchsanordnung gewählt worden, bei der das Ergebnis von vorneherein bekannt war. Auf diese Weise sollte das Verfahren überprüft werden. So war zu erwarten, dass eine höhere Rührerdrehzahl ein besseres Einmischen ermöglicht. Allein die Tatsache, dass die praktische Durchführung bei dieser ersten Versuchsreihe noch nicht optimiert war führte zu den etwas unregelmäßigen Ergebnissen. Zu sehen ist ein deutlicher Unterschied zwischen einer Rührerdrehzahl von 250 U/min und 750 U/min. Auch das Ergebnis der zweiten Versuchsreihe, deren routiniertere praktische Durchführung zu besseren Messergebnissen geführt hat, war zu erwarten. Wenn ein größeres Magnetrührstäbchen eingesetzt wird, muss eine bessere Einmischung der Säure erzielt werden. Genau das zeigt sich in dem Ergebnis. Die mit einem Magnetrührstäbchen von 50 mm Länge gerührte Lösung entwickelt deutlich weniger Triiodid, als die mit einem Magnetrührstäbchen von 20 mm Länge gerührte Lösung.



**Abbildung 7-39:** Anstieg der Triiodid-Konzentration in einer basisch gepufferten Iodid-/Iodat-Lösung über die Zeit durch Zudosierung von Schwefelsäure. Es wurden drei verschiedene Rührerdrehzahlen (250 U/min, 500 U/min und 750 U/min) untersucht. Je höher die Rührerdrehzahl, desto geringer die generierte Iodmenge.



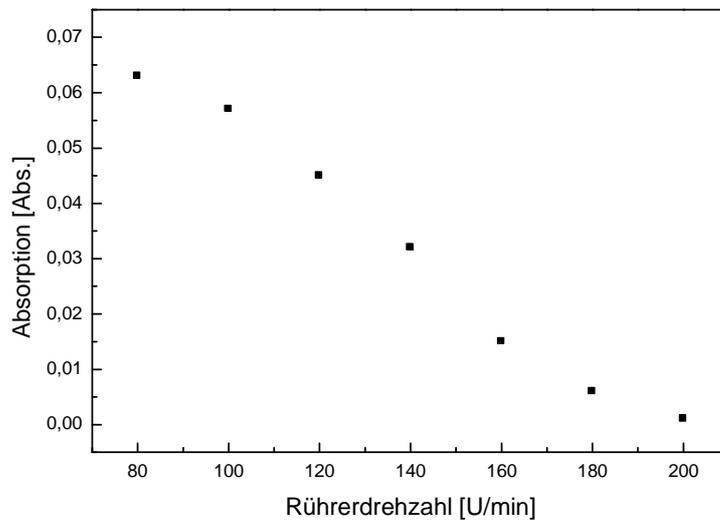
**Abbildung 7-40:** Anstieg der Triiodid-Konzentration in einer basisch gepufferten Iodid-/Iodat-Lösung über die Zeit durch Zudosierung von Schwefelsäure. Es wurden drei verschiedene Magnetrührstäbchen (20x6 mm, 30x6 mm und 50x8 mm) untersucht. Je größer das Magnetrührstäbchen, desto geringer die generierte Iodmenge.

Auf diese Weise konnte festgestellt werden, dass die Methode prinzipiell einsetzbar ist und die erwarteten Resultate bestätigen kann.

## 7.4 Standard Glas-Reaktor (1 L), halbkontinuierlich

### 7.4.1 Rührerdrehzahl

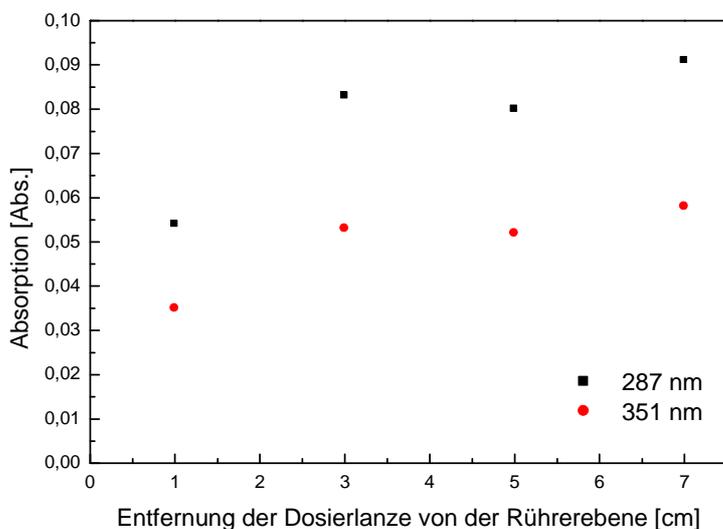
Eine gute Vergleichsmöglichkeit der verschiedenen Rührerdrehzahlen ist die graphische Auftragung der Iodentstehungsraten gegen die Dosierzeit. Hier ist zu sehen, dass die Durchmischung mit steigender Drehzahl besser wird, da die Iodentstehungsraten abnehmen. Alternativ kann auch die erreichte maximale Absorption aufgetragen werden. Die Unterschiede sind minimal, jedoch ist die Auftragung der Iodentstehungsraten mit einem kleineren Fehler behaftet, da die Dosierdauer nicht mehr in die Auswertung mit eingeht, die manuell eingestellt und gestoppt wird. Die Rührerdrehzahl ist von 80 U/min bis 200 U/min in Schritten von 20 U/min variiert worden um zu zeigen, dass ein höherer Leistungseintrag des Rührers tatsächlich zu einer besseren Durchmischung führt. Es ist zu erkennen, dass bei 200 U/min die Empfindlichkeit der Methode erschöpft ist, bei höheren Drehzahlen wird bei den gewählten Versuchsbedingungen kein Iod bzw. Triiodid mehr gebildet.



**Abbildung 7-41: Versuchsreihe im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 1 Liter Volumen. Es wurde ein Scheibenrührer verwendet und eine bestimmte Menge Schwefelsäure innerhalb einer festen Zeitspanne dosiert. Die Rührerdrehzahl wurde variiert. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Rührerdrehzahl die gebildete Menge Triiodid sinkt. Zur besseren Lesbarkeit ist lediglich die Absorptionsbande bei 287 nm gezeigt.**

#### 7.4.2 Dosierposition

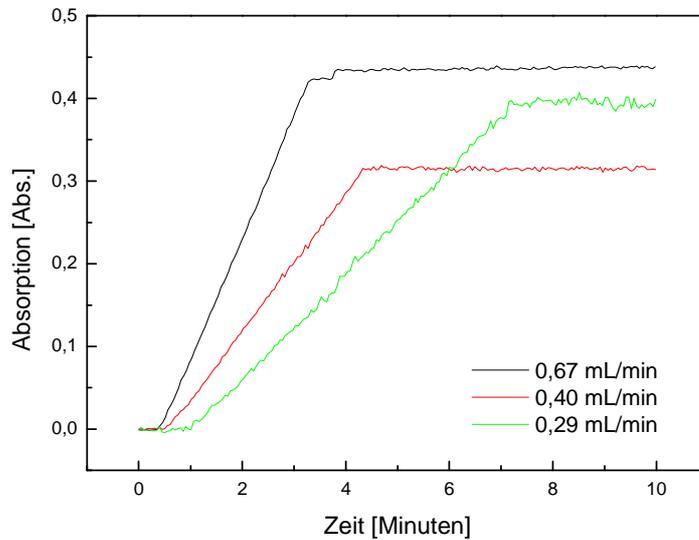
Der Versuch zur Dosierposition der Säure im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel zeigt, dass die Villermaux-Dushman-Reaktion als Methode zur qualitativen Beurteilung der Mischgüte geeignet ist. Das vorhersehbare Ergebnis dieses Versuchs kann bestätigt werden. Das typische Strömungsbild eines Scheibenrührers wird durch die Messungen wiedergegeben. In der unmittelbaren Nähe des Rührorgans herrschen gute Einmischbedingungen, die Menge des nach beendeter Säurezugabe entstandenen Triiodids ist gering. Schon bei einer kleinen Abstandsvergrößerung wird der Bereich der gut durchmischten Ringwirbel verlassen, die Einmischbedingungen verschlechtern sich deutlich, die gebildete Menge an Triiodid steigt. Eine weitere Entfernung vom Rührer außerhalb der Ringwirbel führt zu einer weiteren Verschlechterung der Einmischbedingungen, diese ist aber nicht mehr so drastisch wie im ersten Schritt.



**Abbildung 7-42: Vergleich verschiedener Zugabeorte für die Säure. Wird die Säure in 1 cm Entfernung zur Ebene des Scheibenrührer zugegeben, ist die generierte Triiodidmenge deutlich geringer als wenn die Säure in größerer Entfernung (3 cm bzw. 5 cm) zugegeben wird. Bei 7 cm Entfernung von der Röhrebene wird schon direkt unterhalb des Flüssigkeitsspiegels des Rührkessels dosiert, dem denkbar schlechtesten Zugabeort.**

### 7.4.3 Dosierdauer

Eine Variation der Dosierdauer hatte im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die gebildete Triiodidmenge. Die Dosierdauer wurde nur ungefähr eingehalten, wichtig war, dass über eine gewisse Zeit mit konstanter Rate dosiert wurde. Eingestellt wurden Dosierraten, die 2 mL Schwefelsäure innerhalb 3 Minuten, 5 Minuten und 7 Minuten dosieren können.



**Abbildung 7-43:** Gezeigt sind drei Versuche mit unterschiedlicher Dosierrate. Ziel war, 2 mL Säure innerhalb von 3 Minuten, 5 Minuten und 7 Minuten zu dosieren. Die Zeiten wurden manuell genommen und weichen daher ab. Dosiert wurde 3,0 Minuten mit 0,67 mL/min, 3,8 Minuten mit 0,40 mL/min und 6,1 Minuten mit 0,29 mL/min. Zur Auswertung wurden die Steigungen herangezogen und auf jeweils auf die exakte Dosierdauer hochgerechnet. Zur besseren Darstellung wird nur die Bande bei 351 nm gezeigt.

Es wurde in keinem Fall ein Abbau von Triiodid nach Ende der Säurezugabe beobachtet. Werden die Steigungen ausgewertet und damit die nach der angestrebten Dosierdauer erreichten Endabsorptionen berechnet, zeigt sich, dass die Dosierdauer, im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Triiodidbildung hat.

**Tabelle 7-14:** Abhängigkeit der erreichten Endabsorption von der Dosierdauer bei sehr guter Einmischung der Säure (Scheibenrührer, 540 U/min, Dosierung nahe Rührerebene). Es kann keine Abhängigkeit erkannt werden.

Minuten	Steigung [Abs./min]		Endabsorption (berechnet) [Abs.]	
	287 nm	351 nm	287 nm	351 nm
3	<b>0,223</b>	<b>0,149</b>	<b>0,67</b>	<b>0,45</b>
5	<b>0,124</b>	<b>0,083</b>	<b>0,62</b>	<b>0,42</b>
7	<b>0,094</b>	<b>0,062</b>	<b>0,66</b>	<b>0,43</b>

Das lässt den Schluss zu, dass bei einer Rührerdrehzahl von 540 U/min und einer Dosierzeit von 3 Minuten für 2 mL Schwefelsäure trotz der hohen Konzentration die Makrovermischung ihr Maximum erreicht hat und die Säure nur noch diffusionskontrolliert, das heißt von den Gegebenheiten des Versuchsaufbaus unabhängig, eingemischt wird.

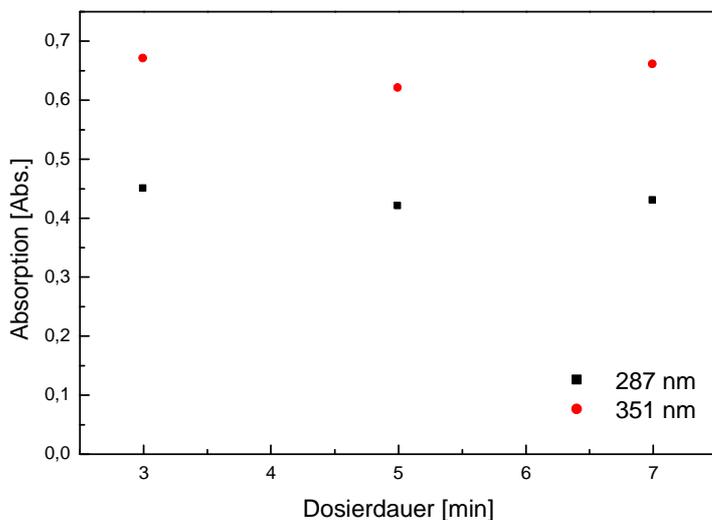
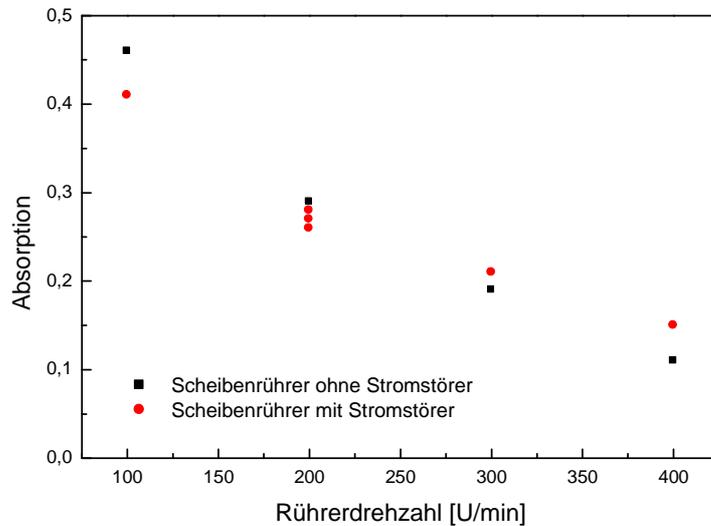


Abbildung 7-44: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 7-14.

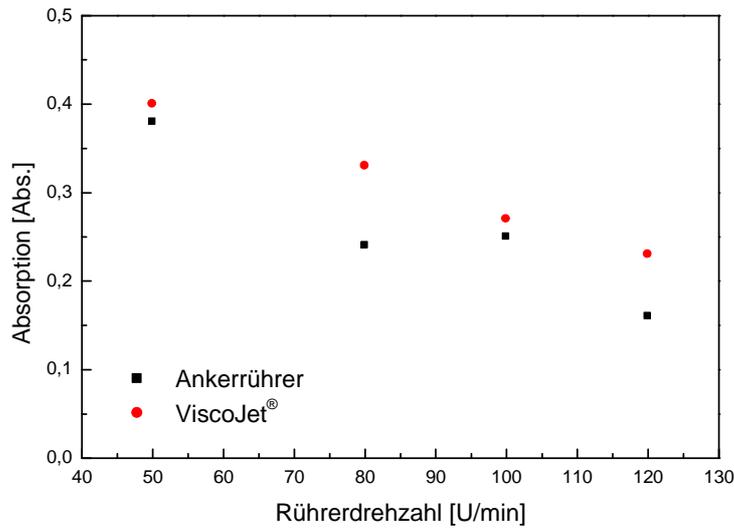
#### 7.4.4 Rührertyp – ein Vergleich

Die für den Scheibenrührer erhaltenen Ergebnisse bei 351 nm sind in Abbildung 7-45 dargestellt. Der Stromstörer scheint in der gewählten Versuchsanordnung nur bei niedrigen Rührerdrehzahlen eine Verbesserung der Mischgüte zu realisieren, da bei den höheren Rührerdrehzahlen von 300 U/min bzw. 400 U/min die Menge des gebildeten Triiodids für die Anordnung ohne den Stromstörer geringer war. Erwartungsgemäß hätte die Absorption ohne Stromstörer jedoch auch bei höheren Drehzahlen über den Werten der Versuche mit Stromstörer liegen sollen. Dies könnte an dem gewählten Versuchsaufbau liegen. Denn die Kanüle, über die die Säure dosiert wurde, begann bei hohen Drehzahlen zu vibrieren. Dies war, durch die Trombenbildung, bei dem Versuchsaufbau ohne Stromstörer stärker als bei dem Versuchsaufbau mit Stromstörer.



**Abbildung 7-45: Vergleich Scheibenrührer mit und ohne Stromstörer, Absorption bei 351 nm in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.**

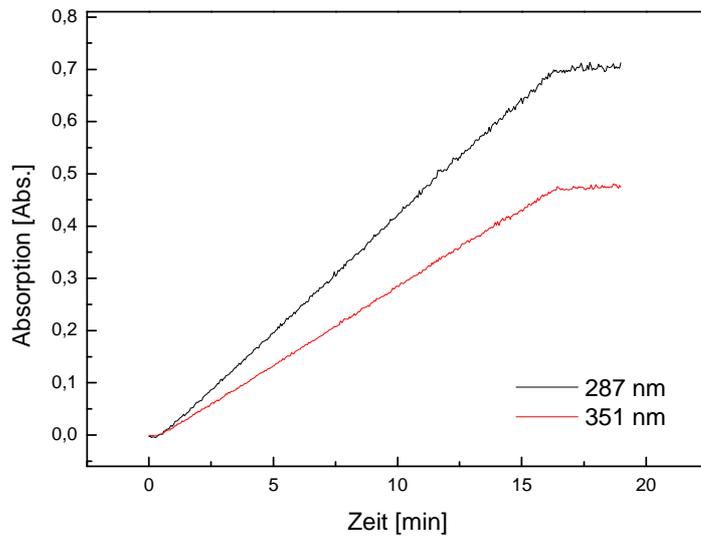
In Abbildung 37 sind die erhaltenen Absorptionswerte für den ViscoJet® und den Ankerrührer dargestellt. Für den ViscoJet® ergibt sich hierbei ein linearer Zusammenhang, wobei die Absorption mit steigender Rührerdrehzahl abnimmt. Der Verlauf für den Ankerrührer hingegen sinkt zunächst ab, bleibt dann zwischen 80 U/min und 100 U/min nahezu konstant und sinkt dann wieder. Dieser Verlauf ist sehr ungewöhnlich, zumal die Werte für 50 U/min 80 U/min und 120 U/min einen exponentiellen Abfall ergeben würden, daher bedarf der Wert für die Rührerdrehzahl von 100 U/min einer Überprüfung. Bei dieser Versuchsanordnung, sind die Absorptionswerte für den Ankerrührer jedoch durchgehend niedriger als die Vergleichswerte des ViscoJet®. Da beide Rührer jedoch für höhere Viskositäten ausgelegt sind, wäre ein Vergleich in einem höherviskosen Medium, für eine Aussage über das bessere Mischverhalten, aussagekräftiger. Des Weiteren wurde beim ViscoJet® und beim Ankerrührer nicht in der Weise wie beim Scheibenrührer eine optimale Dosierposition ermittelt. Die Dosierpositionen waren eher zufällig gewählt und könnten die erhaltenen Ergebnisse erheblich verändern.



**Abbildung 7-46: Vergleich Ankerrührer und ViscoJet®, Absorption bei 351 nm in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.**

## 7.5 Standard Edelstahl-Reaktor (0,5 L), kontinuierlich

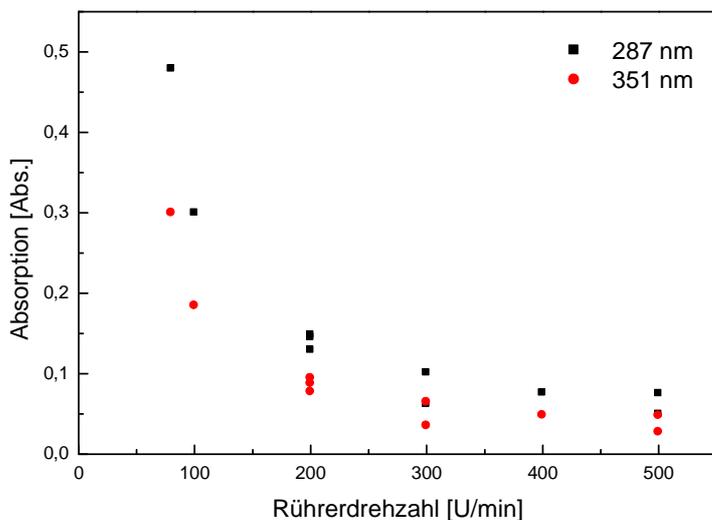
Für die kontinuierlichen Versuche ist eine neue Methode der Entgasung von Wasser eingesetzt worden. Bei der Überprüfung der Entgasungsmethode über eine Argongasblasensäule konnte festgestellt werden, dass die abgeänderte Methode zum Entgasen von Wasser gut funktioniert hat. Es ist kein Abbau von Triiodid nach Ende der Säuredosierung zu erkennen. Für weitere Versuche konnte diese Methode also verwendet werden.



**Abbildung 7-47: Semi-Batch-Versuch mit Wasser, das mit einer Argonblasensäule 60 min. entgast wurde, Dosierdauer 16 min, 540 U/min. Es ist kein Abbau von Triiodid nach Ende der Säuredosierung zu erkennen, die Methode ist tauglich.**

### 7.5.1 Rührerdrehzahl

Bei der Variation der Rührerdrehzahl während der Versuche im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 500 mL Volumen konnte das aus dem halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel bekannte Verhalten wieder gefunden werden. Eine Erhöhung der Drehzahl brachte eine verbesserte Einmischung der Säure in den Rührkessel und damit eine geringere Triiodid-Bildung. Allerdings nähert sich die Drehzahl im Bezug auf die Triiodid-Bildung einem Minimum und es scheint nicht ausgeschlossen, dass die Mischleistung mit weiter gesteigerter Drehzahl wieder abnimmt, die Triiodid-Bildung also wieder steigt. Als Grund dafür könnte die dann sehr hohe tangentiale Strömung in Betracht komme. Durch immer geringeren Austausch in radialer und axialer Richtung wird die Säure wieder schlechter eingemischt, sie hält sich zu lange im selben Fluidelement auf, das im Rührkessel zwar mit hoher Geschwindigkeit, jedoch immer nur im Kreis bewegt wird. Da die Erhöhung der Drehzahl auch einem höheren Energieaufwand entspricht, könnte dieses Wissen von Nutzen sein, dass ab einem bestimmten Optimum eine weitere Erhöhung der Drehzahl keine weitere Verbesserung der Mischgüte bewirkt.

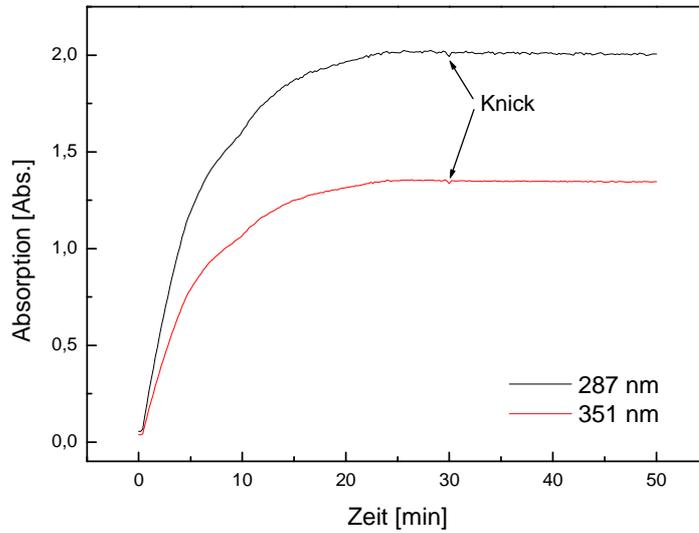


**Abbildung 7-48:** Abhängigkeit der Absorption von der Rührerdrehzahl, wässrige Lösung, zwei Doppelbestimmungen (300 U/min und 500 U/min), eine Dreifachbestimmung (200 U/min) zeigen die Reproduzierbarkeit. Die Tendenz ist eindeutig, ein Minimum und damit eine optimale Rührerdrehzahl kann bei 400 U/min gedeutet werden.

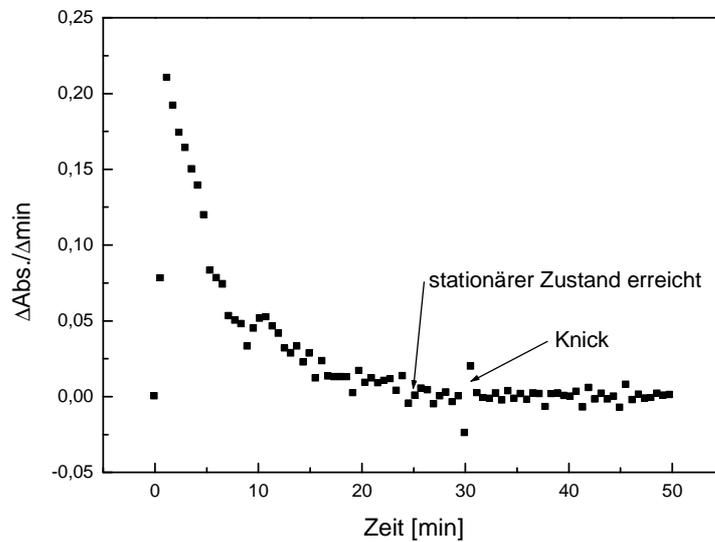
Die mit HEC verdickten Lösungen erhöhter Viskosität wurden ebenfalls drehzahlabhängig untersucht (siehe Kapitel 7.5.3).

### 7.5.2 Stromstörerposition

In dieser Versuchsreihe wurde die Position des Stromstörers jeweils auf den entsprechenden Winkel von 35°, 45°, 55°, 65° und 75° geändert und bei einer Verweilzeit von 5 min und einer Rührerdrehzahl von 100 U/min die Absorption gemessen. Alle Versuche wiesen einen Verlauf wie in Abbildung 7-49 auf, nur die erreichte Endabsorption variierte natürlich. Der kleine Knick bei 30 Minuten kennzeichnet das Abkoppeln der Durchflussküvette vom Rührkesselausgang. Ab diesem Zeitpunkt wird immer dieselbe Lösung gemessen, nämlich der zuletzt aus dem Reaktor die Küvette erreichte Teil. Dieser Teil wird weiter gemessen, um zu sehen, ob die Lösung unübliches Abbauverhalten des Triodids zeigt.



**Abbildung 7-49: Idealer Verlauf einer Messung. Die Absorption wird aufgezeichnet, während der Rührkessel sich in den stationären Zustand einfährt. Der Endwert ist der Messwert, wenn eine sinnvolle Versuchsdurchführung beobachtet werden konnte.**

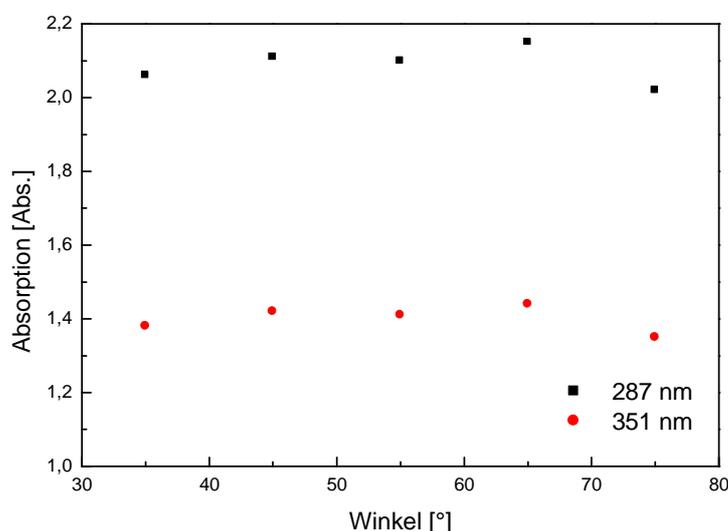


**Abbildung 7-50: Diese Abbildung verdeutlicht den das Erreichen des stationären Zustandes. Die zeitliche Änderung der Absorption geht dabei gegen Null.**

Aus Abbildung 7-50 ist zu erkennen, nach welcher Zeit im Reaktor der stationäre Zustand erreicht wird. Ein annähernd stationärer Zustand ist nach etwa 4 Verweilzeiten (20 Minuten) erreicht, ab 5 Verweilzeiten (25 Minuten) ändert sich der Wert nicht mehr innerhalb der

Messgenauigkeit. Bei 6 Verweilzeiten (30 Minuten) wird die Küvette vom Reaktor abgekoppelt.

Wie in Abbildung 7-51 zu erkennen ist, ist der Einfluss der Stromstörerposition bei diesem Rührkessel nicht in der Form gegeben, wie beim Rührkessel mit 5 Litern Volumen (siehe Kapitel 7.6.5). Ein Grund dafür kann die deutlich kürzere Verweilzeit sein bei der gemessen wurde. Dies würde auch die Vermutung stützen, dass beim großen Rührkessel ein Rückvermischungsproblem in der Dosierlanze für das Phänomen verantwortlich ist, denn bei kürzerer Verweilzeit wird ein größerer Volumenstrom eingestellt, der der Rückvermischung entgegen wirkt, indem die nachfließende Lösung mit größerer Geschwindigkeit aus der Dosierlanze in die Reaktorlösung eintritt.

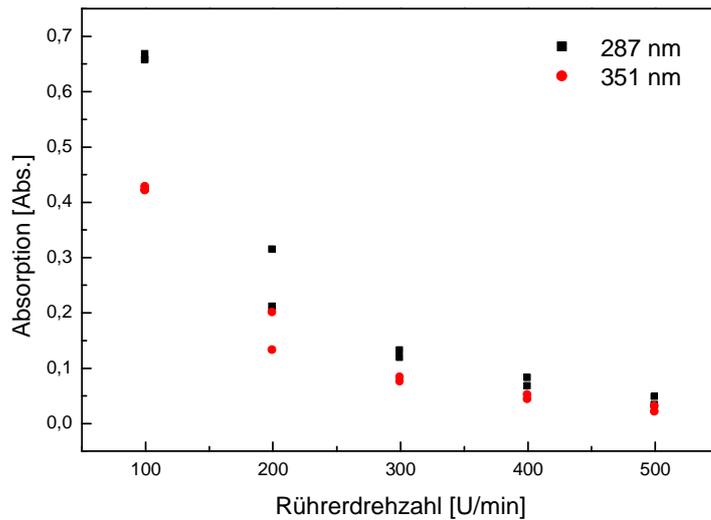


**Abbildung 7-51: Einfluss des Winkels zwischen Stromstörer und Dosierlanze auf die Mischgüte im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 0,5 Litern Volumen (5 min VWZ, 100 U/min). Es ist kein deutlicher Einfluss zu erkennen.**

### 7.5.3 Erhöhte Viskosität

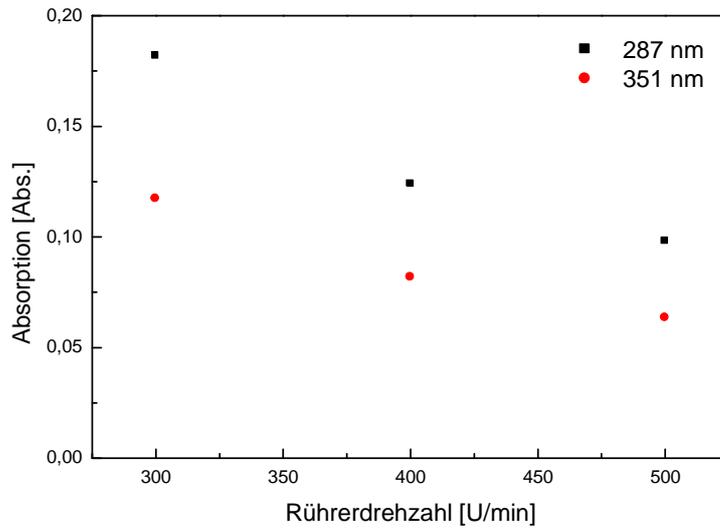
In den Versuchen mit erhöhter Viskosität wurde die Iodid-/Iodat-Lösung mit einem Massenanteil von 0,125 %, 0,250 % und 0,375 % HEC versetzt. Auch hier zeigte sich das gleiche Drehzahlabhängige Verhalten. Das Minimum an gebildeter Triiodid-Menge verschob sich jedoch zu höheren Drehzahlen, und die Menge an gebildetem Triiodid war bei gegebener Drehzahl höher. Das bedeutet, dass bei höherer Viskosität der Lösung der Rührer eine höhere Leistung eintragen muss, um die gleiche Mischgüte wie bei einer wässrigen Lösung zu erreichen. Das ist auch zu erwarten, denn eine viskose Lösung besitzt eine höhere innere Reibung, die dem Rührer einen größeren Widerstand entgegenbringt. Um solche Flüssigkeiten zu ver-

mischen, werden also größere Energiebeiträge benötigt die mit größerer Rührgeschwindigkeit erreicht werden. Für die Ergebnisse bei verschiedenen Drehzahlen mit 0% HEC wird auf Abbildung 7-48 verwiesen. Die Iodid-/Iodat-Lösung mit einem Massenanteil an HEC von 0,125 % wurde bei 500 U/min, 400 U/min, 300 U/min, 200 U/min und 100 U/min teilweise mehrfach untersucht.

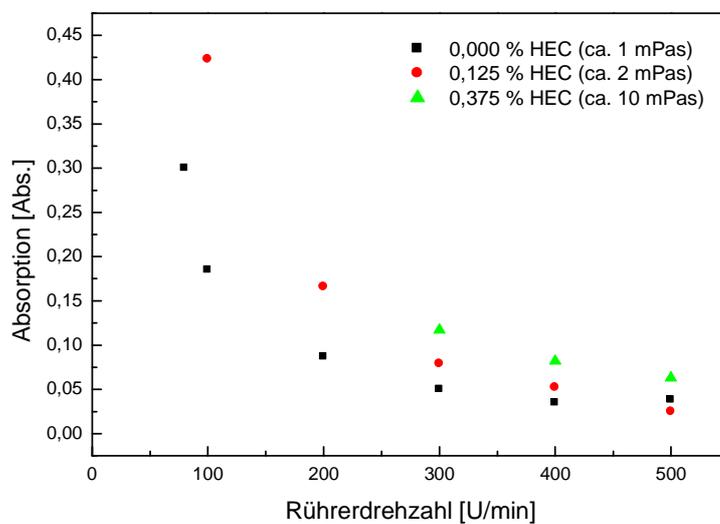


**Abbildung 7-52: Abhängigkeit der Absorption von der Rührerdrehzahl, wässrige Lösung mit einem Massenanteil von 0,125 % HEC. Die Tendenz ist eindeutig.**

Die Iodid-/Iodat-Lösung mit einem Massenanteil an HEC von 0,375 % wurde bei 500 U/min, 400 U/min und 300 U/min untersucht.



**Abbildung 7-53: Abhängigkeit der Absorption von der Rührerdrehzahl, wässrige Lösung mit einem Massenanteil von 0,375 % HEC. Die Tendenz ist eindeutig.**

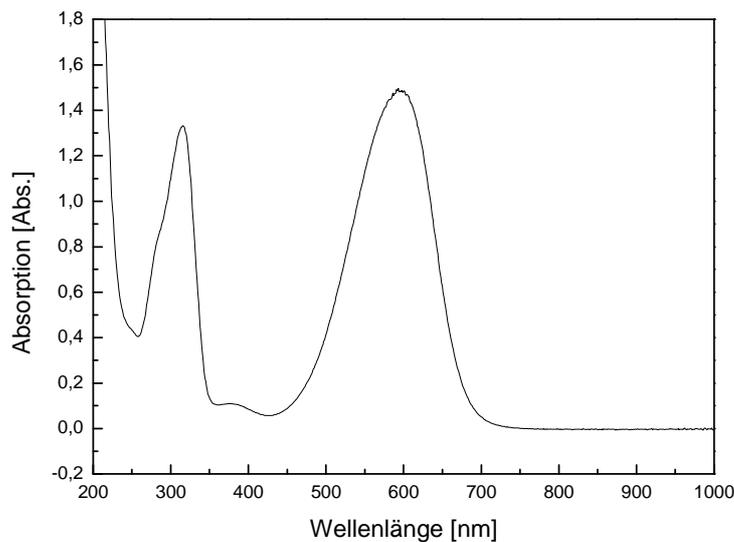


**Abbildung 7-54: Vergleich der Absorptionen der verschiedenen Lösungen im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 0,5 L Volumen in Abhängigkeit von der Drehzahl. Zur besseren Übersicht ist lediglich die Bande bei 351 nm ausgewertet und Mehrfachbestimmungen sind gemittelt.**

## 7.6 Standard Glas-Reaktor (5 L), kontinuierlich

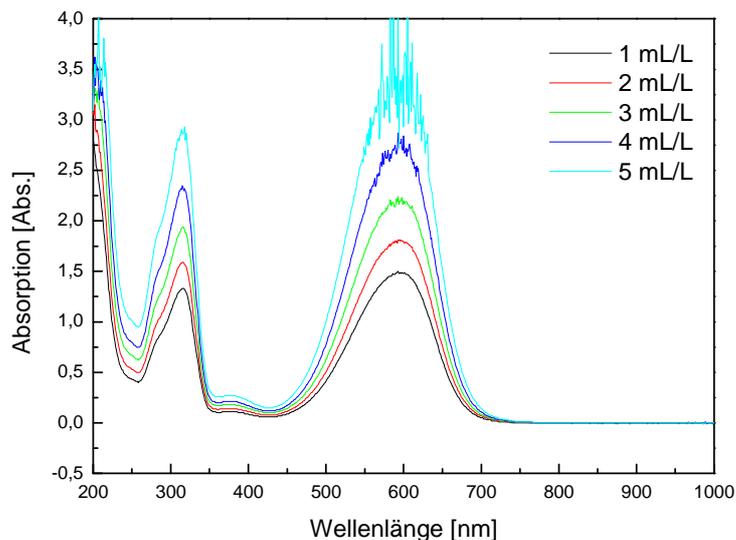
### 7.6.1 Verweilzeitverteilung

Bei Verwendung von blauer Tinte als Markierung destillierten Wassers zeigten sich zwei Banden bei 315 nm und 595 nm als zur Auswertung geeignet. Durch die intensive Färbung konnte der Zusatz an Tinte sehr gering ausfallen, was der Forderung nach einer nur möglichst geringen Beeinflussung der fluiddynamischen Eigenschaften entgegen kommt.

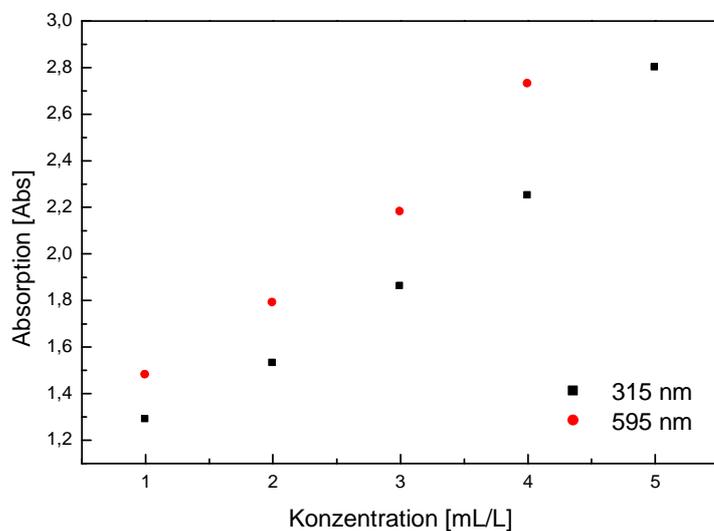


**Abbildung 7-55: Absorptionsbanden handelsüblicher blauer Tinte. Es sind zwei gut auswertbare Banden bei 315 nm und 595 nm zu erkennen.**

Bei der Überprüfung, ob die Tinte dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht, musste festgestellt werden, dass sich kein linearer Verlauf ergab sondern ein leicht ansteigender. Es wurde also nicht streng innerhalb des Gültigkeitsbereiches des Lambert-Beerschen Gesetzes gemessen. Angewendet wurde die Methode trotzdem, da die Abweichungen gering sind, es sich nur um eine Abschätzung handeln soll und weil die Methode viele andere Vorteile hatte: Tinte ist ungiftig, färbt bereits mit geringen Zusätzen stark an, ist in großen Mengen einheitlicher Qualität sehr kostengünstig erhältlich, lässt sich volumetrisch problemlos präzise dosieren, also in der Konzentration einstellen, und nicht zuletzt mit der vorhandenen Installation (Pumpe, Durchflussküvette, UV/Vis-Spektrophotometer) analysieren.



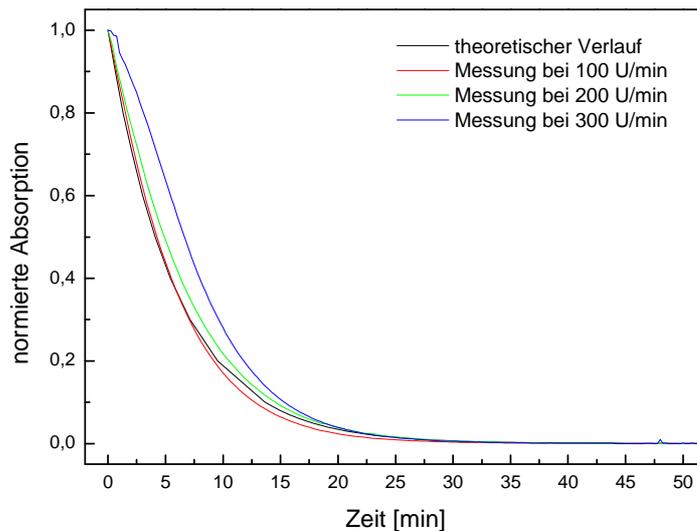
**Abbildung 7-56:** Absorptionsbanden einer wässrigen Lösung handelsüblicher blauer Tinte verschiedener Konzentrationen von 1 mL/L bis 5 mL/L. Die stärker absorbierende Bande bei 595 nm geht bei 5 mL/L in die Sättigung der Sonde über. Eine Konzentration von 1 mL/L reicht bereits für den Einsatz als Indikator aus.



**Abbildung 7-57:** Kalibrierung für die beiden Absorptionsbanden (315 nm und 595 nm) handelsüblicher blauer Tinte in wässriger Lösung.

Die drei Messungen zum Verweilzeitverhalten wurden jeweils auf einen Wert der Absorption von 1 bei  $t = 0$  normalisiert. Der Vergleich der drei Messungen bei Rührerdrehzahlen von 100 U/min, 200 U/min und 300 U/min mit dem theoretischen exponentiellen Abfall ergab eine gute Übereinstimmung, vor allem für die Drehzahlen von 100 U/min und 200 U/min. Bei

der Messung mit einer Rührerdrehzahl von 300 U/min ist in der Zuleitung noch etwas Tintenlösung gewesen, so dass nicht zum Zeitpunkt 0 der Wechsel auf reines Wasser erfolgte sondern erst kurze Zeit später. Dadurch setzt der exponentielle Abfall verspätet und etwas unregelmäßig ein. Ausgeprägte Kurzschlussströmungen oder Totzonen können nicht erkannt werden. Ein angepasster theoretischer exponentieller Verlauf liefert wie erwartet eine mittlere Verweilzeit von 6 Minuten.



**Abbildung 7-58: Messung der Verweilzeit mit blauer Tinte als Indikator bei den Rührerdrehzahlen 100 U/min, 200 U/min und 300 U/min. Ausgewertet wurde die Absorptionsbande bei 595 nm.**

## 7.6.2 Leistungscharakteristik

Für die Auswertung der Messungen zur Leistungscharakteristik wurden zunächst aus den korrigierten gemittelten Durchflusszeiten  $t$  die kinematische Viskositäten  $\nu$  der HEC-Lösungen berechnet.

**Tabelle 7-15: Viskositätsbestimmung der zur Bestimmung der Leistungscharakteristik eingesetzten HEC-Lösungen.**

Lösung Nr.	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	$\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$t_{\text{korrigiert}}$ [s]	Kapillare Typ
1	2,458	2,458E-06	75,16	Ic / IIc
2	4,130	4,130E-06	126,11	Ic
3	7,844	7,844E-06	239,47	Ic
4	21,797	2,180E-05	72,19	IIc
5	46,045	4,605E-05	157,66	IIc
Wasser	1,032	1,032E-06	31,44	Ic / IIc

Die Dichten der Lösungen können alle durch die von Wasser (1,00 g/mL) ersetzt werden, wie eine Dichtebestimmung über Auswiegen definierter Volumina der Lösungen (Vollpipette) unter Laborbedingungen auf einer Analysewaage gezeigt hat. Offenbar ist der Einfluss durch den HEC-Zusatz auf die Dichte sehr gering.

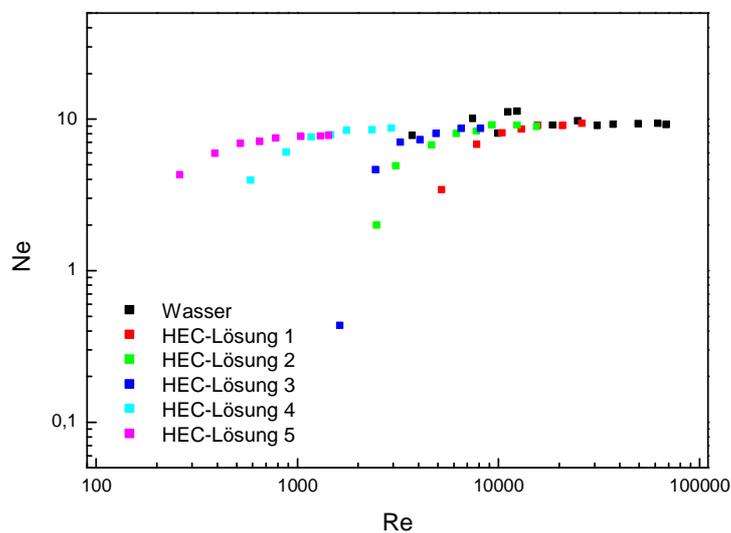
Aus den zehn pro Drehzahl gemessenen Drehmomentwerten wurde jeweils ein gemittelter Wert errechnet. Dadurch wurde der Einfluss der Ablesegenauigkeit und der Schwankungen der Drehmomentanzeige als Fehlerquellen minimiert. Durch geschickte Wahl der Viskositätsreihe wurde erreicht, dass sich die kritischen Bereiche (niedrige Drehzahlen) mit hohen Drehzahlbereichen anderer Proben in dem Diagramm überschneiden. Dadurch konnte erkannt werden, in welchem Bereich die Messungen größeren Schwankungen unterlagen und somit mit größeren Fehlern behaftet waren. Außerdem konnten Ausreißer erkannt und aus der Auswertung ausgenommen werden.

Das auf diese Weise für Luft erhaltene Drehmoment wurde als durch die Apparatur verursachtes Drehmoment betrachtet und von den Werten für die anderen Fluide abgezogen. Der Versuch zum Vergleich zwischen Luft unter Normaldruck und unter Vakuum hatte keinen Unterschied gezeigt, so dass die Luft-Messungen als Nullpunkt  $M_{\text{Null}}$  gewählt werden konnten. Der Einfluss des Aufbaus wurde durch die Messung der Drehmomentwerte des leeren, mit Luft gefüllten Rührkessels minimiert

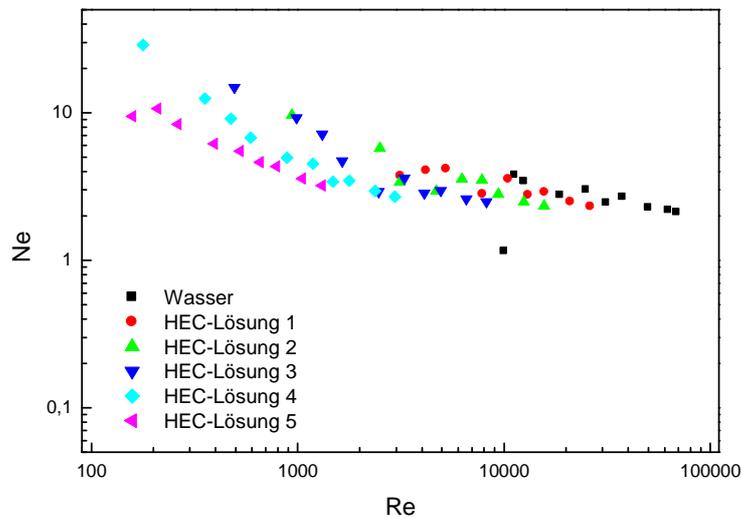
$$M_{\text{Fluid}} = M_{\text{Fluid, experimentell}} - M_{\text{Null, experimentell}} \quad \text{Gleichung 7-8}$$

Mit den so erhaltenen Daten und den festgelegten Drehzahlen konnten nach Gleichung 4-17, Gleichung 4-18 und Gleichung 4-20 Reynolds- und Newtonzahlen bestimmt werden. Bei sehr niedrigen Drehzahlen von 30 U/min bis 80 U/min wurden teilweise negative Werte für die Newtonzahl erhalten. Die Drehmomentwerte unterlagen vor allem bei niedrigen Drehzahlen starken Schwankungen. Eine Ursache ist, dass sich eine, vom Absolutwert gleiche, Abweichung von z. B. 1 U/min prozentual bei 30 U/min stärker auswirkt als bei 300 U/min. Die Schwankung der Rührerdrehzahl wirkte sich auch auf die Rührkupplung aus. Diese bestand aus Gummi und wurde unter Last etwas verdrillt. Bei geringen und durch die Regelung ungleichmäßigen Drehzahlen kann es sein, dass sich die Kupplung kurzzeitig entspannte und so eine zusätzliche nicht konstante Kraft ausübte. Gummi wirkt als Dämpfer. Bei wechselnden Belastungen wird im Gummi Bewegungs-Energie in Wärme umgewandelt. Für die benötigte Drehzahl wird also mehr Antriebsenergie benötigt als an die Lösung abgegeben wird. Eventuell kann hierdurch ein Teil des oben angegebenen  $M_{\text{Null}}$  erklärt werden. Die negativen Werte, bei denen zum Tragen kommt, dass das Gummi bei niedrigen Drehzahlen kaum bzw. keine Energie in Wärme wandelt, also das abzuziehende  $M_{\text{Null}}$  gegen Null gehen kann, gingen nicht in die Auswertung ein.

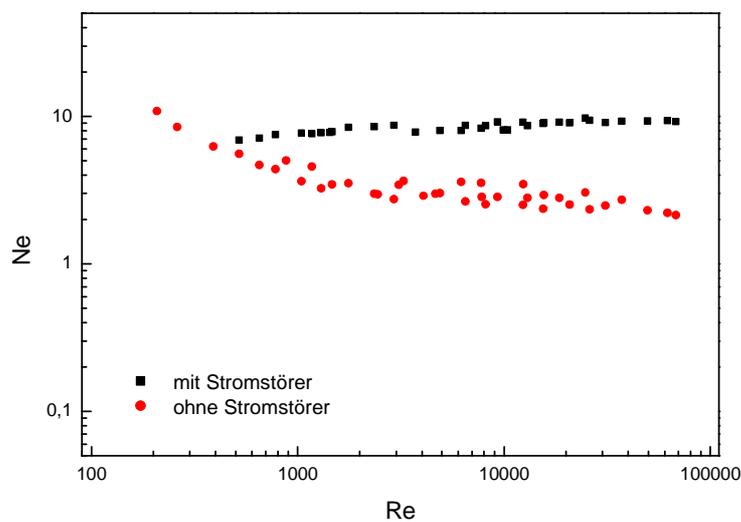
Die ermittelten dimensionslosen Kennzahlen wurden doppelt logarithmisch aufgetragen. Anhand dieser Diagramme lässt sich deutlich erkennen, dass die Newtonzahlen, welche vom gemessenen Drehmoment abhängen, bei niedrigen Drehzahlen bis etwa 150 U/min, also bei niedrigen Reynoldszahlen, stark von den Werten einer anderen Messreihe bei ähnlichen Reynoldszahlen aber höheren Drehzahlen abweichen. Als Grund wird die oben erwähnte von der Kupplung aufgenommene Energie angenommen. Andererseits lässt sich zeigen, dass die Newtonzahlen von zwei verschiedenen Messreihen bei ähnlichen, höheren Drehzahlen (ab etwa 200 U/min) nur schwach voneinander abweichen. So können aus den sich überschneidenden Datensätzen die Werte mit den geringsten Abweichungen erkannt und weiter verwendet werden, während Ausreißer von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden.



**Abbildung 7-59:** Doppelt logarithmische Auftragung der kompletten 6 Messreihen im Rührkessel mit 5 Litern Volumen mit Stromstörer.



**Abbildung 7-60: Doppelt logarithmische Auftragung der kompletten 6 Messreihen im Rührkessel mit 5 Litern Volumen ohne Stromstörer.**



**Abbildung 7-61: Leistungscharakteristik der Rührkessels mit 5 Litern Volumen, mit Stromstörer und ohne Stromstörer. Zur Darstellung wurden nur die Datenpunkte mit kleinem Fehler ausgewählt.**

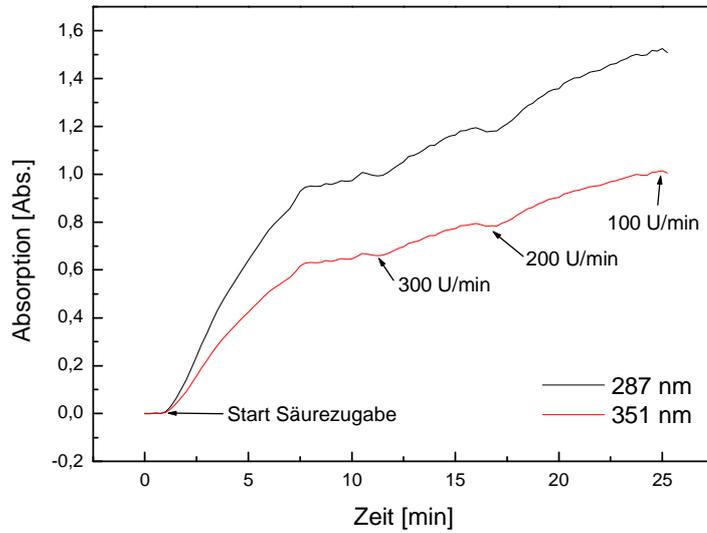
Bei der Messung ohne Stromstörer ist die Schwankung der Messwerte geringer. Bei der Messung mit Stromstörer weicht die Newtonzahl bei geringen Drehzahlen systematisch nach unten ab. Auch hierfür können die erwähnten Vorgänge in der Kupplung als Grund angegeben werden. Für die Abhängigkeit der Newtonzahl von der Reynoldszahl wäre ein linearer, abfallender oder fast konstanter Verlauf zu erwarten. Der starke Anstieg der Kurve von gerin-

gen zu hohen Reynoldszahlen lässt vermuten, dass die Ursache für dieses Phänomen in der Drehzahl liegt. Diese geht mit der fünften Potenz in die Newtonzahl ein. Sie taucht außerdem auch mit der zweiten Potenz im Zähler von Gleichung 4-18 zur Bestimmung der Reynoldszahl auf. Da es sich um einen systematischen Fehler handelt, ist anzunehmen, dass bei niedrigen Drehzahlen der Rührer langsamer lief als angezeigt. Wäre er schneller gelaufen, müssten die Wert nach oben abweichen.

Im Vergleich mit Abbildung 4-5 ist gut zu erkennen, dass die Ergebnisse in Abbildung 7-61 einen sinnvollen Kurvenverlauf darstellen, die Literaturdaten konnten bestätigt werden. Zu niedrigen Reynoldszahlen hin steigen die Newtonzahl und damit der Leistungseintrag deutlich an. Hier liegt eine laminare Strömung vor. Zu höheren Reynoldszahlen nähert sich die Newtonzahl einem konstanten Wert. Hier liegt eine turbulente Strömung vor, und zwar mit Stromstörer ab  $Re \sim 1.000$  auf einem Niveau von  $Ne \sim 10$ , ohne Stromstörer ab  $Re \sim 100.000$  auf einem Niveau von  $Ne \sim 2$ . Ohne Stromstörer ist die benötigte Leistung dementsprechend geringer, aber eine vollständig turbulente Durchmischung wird mit Stromstörer wesentlich eher erreicht.

### **7.6.3 Rührerdrehzahl**

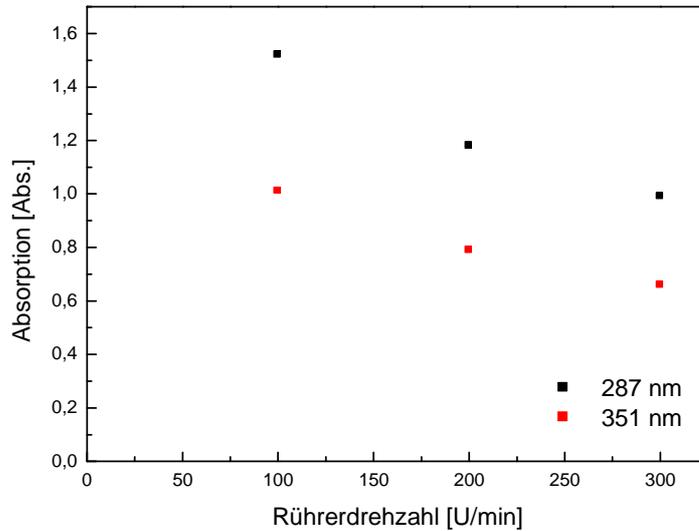
Bei dieser ersten Versuchsreihe im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Inhalt, unter Verwendung der Villermaux-Dushman-Reaktion wurde überprüft, ob tendenziell zum kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 0,5 Litern Inhalt ähnliche Ergebnisse erhalten werden können. Es wurde die Drehzahlabhängige Triiodidbildung untersucht. Dabei wurden annähernd stabile Absorptionen bei 300 U/min, 200 U/min und 100 U/min erreicht. Da die Zeit bei einem maximal möglichen Ansatz von 30 Litern Lösung prinzipiell nicht für das Erreichen von mehr als einem stationären Zustand ausreicht, wurde bei allen folgenden Versuchen nur jeweils eine Drehzahl eingestellt. Für diese blieben dann über 5 Verweilzeiten Zeit, den stationären Zustand zu erreichen.



**Abbildung 7-62: Versuch im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen. Entgastes Wasser, 840 g/min Massenstrom Iodid-/Iodat-Lösung und 25,0 g/min Säurestrom, bei drei verschiedenen Rührerdrehzahlen. Es wurde jeweils annähernd der stationäre Zustand erreicht.**

**Tabelle 7-16: Vergleich der Absorptionen bei verschiedenen Rührerdrehzahlen**

Drehzahl [U/min]	Absorption 287 nm	Absorption 351 nm
300	0,99	0,66
200	1,18	0,79
100	1,52	1,01



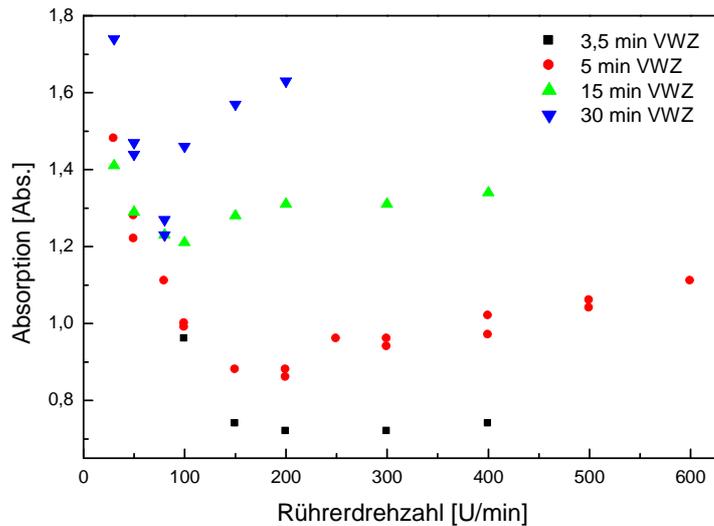
**Abbildung 7-63: Grafische Darstellung von Tabelle 7-16: Vergleich der Absorptionen bei verschiedenen Rührerdrehzahlen. Vergleich der erreichten Endabsorption in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.**

Es können wie erwartet die gleichen Beobachtungen gemacht werden. Bei höheren Drehzahlen verringert sich aufgrund der höheren Mischleistung des Aufbaus die maximal gebildete Triiodidmenge. Im folgenden Kapitel 7.6.4 wird die Rührerdrehzahl noch sehr viel eingehender in Zusammenhang mit variierender Verweilzeit gemessen.

#### 7.6.4 Verweilzeit und Rührerdrehzahl

Die Untersuchung des Einmischverhaltens der Säure in den kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen brachte einige unerwartete Ergebnisse. Zuerst einmal ließen sich anhand der umfangreichen Versuchsreihe bei 5 Minuten Verweilzeit die bisherigen Tendenzen wieder finden. Mit steigender Rührerdrehzahl sanken die erreichte Endabsorption und damit die gebildeten Triiodidmengen deutlich ab. Das war auch zu erwarten. Allerdings stieg die Triiodidmenge nachdem ein Minimum durchlaufen wurde wieder signifikant an. Signifikant deshalb, weil aufgrund des unerwarteten Verlaufs über die Hälfte der Versuche reproduziert wurde. Die mittlere Standardabweichung zweier vergleichbarer Messwerte voneinander betrug nur 2 %. Der Anstieg der Endabsorption bei einer Erhöhung der Rührerdrehzahl um 100 U/min betrug aber (zwischen 200 U/min und 600 U/min) im Mittel 6 %. Gegen sehr hohe Rührerdrehzahlen scheint der Zusammenhang zwischen Rührerdrehzahl und erreichter Endabsorption einer Konstanten zuzustreben. Eine Änderung der Verweilzeit gegen längere Verweilzeiten verstärkt den Effekt, das Minimum wird deutlich ausgeprägter. Eine Änderung der Verweilzeit gegen kürzere Verweilzeiten minimiert den Effekt, das Minimum verschwindet und die erreichbare Endabsorption geht gleich in eine Konstante über. Bei einer Verweilzeit

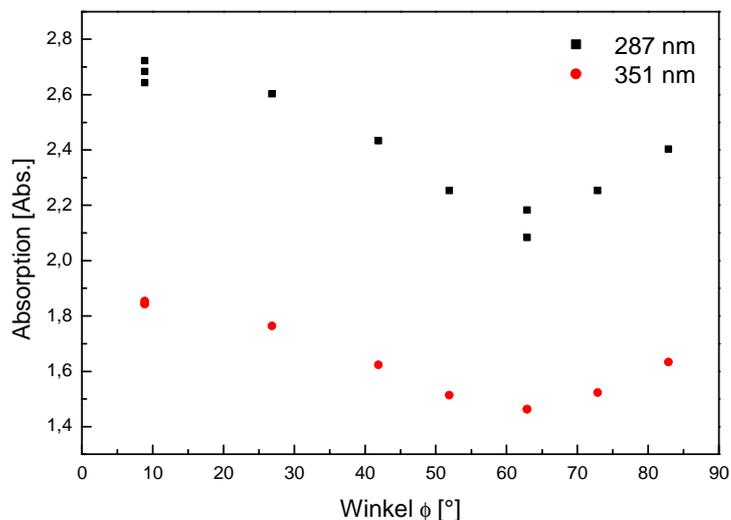
von 3,5 Minuten ist der Verlauf so, wie er erwartungsgemäß sein sollte. Niedrige Rührerdrehzahlen erzeugen größere Mengen an Triiodid in der Lösung als höhere. Ab einer bestimmten Rührerdrehzahl bringt eine weitere Erhöhung der Rührerdrehzahl keine Verbesserung des Einmischverhaltens mehr. Die Makrovermischung durch den Blattrührer ist bei einer Verweilzeit von 3,5 Minuten in dieser Apparatur mit Stromstörer bei 200 U/min auf ihrem Maximum. Mehr Mischleistung kann der Rührer nicht in die Lösung einbringen, es würde lediglich mehr Wärme generiert. Ab einer Verweilzeit von 5 Minuten spielt offensichtlich ein zweiter Effekt neben der Rührerdrehzahl eine Rolle bei der Vermischung. Bei 15 Minuten Verweilzeit wird der Effekt ausgeprägter und bei 30 Minuten Verweilzeit werden sehr hohe Endabsorptionen erreicht und das Minimum wird deutlich ausgeprägter. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist die Wirkung der Dosierlanze als Mischorgan. Wenn ein Stoffstrom mit hoher Geschwindigkeit in ein Fluid eingebracht wird, bilden sich am Ende der Dosierlanze ausgeprägte Turbulenzen aus, die für eine gute Einmischung sorgen. Dieser Effekt wird in einigen Systemen auch ausschließlich zum Mischen genutzt (Strahlmischer). Wenn also im verwendeten Rührkessel die Austrittsgeschwindigkeit aus der Dosierlanze verringert wird, indem durch die Vergrößerung der Verweilzeit der Massenstrom durch die Dosierlanze verringert wird, fällt diese als zweites Mischorgan weg. Im Extremfall dürfte sogar folgendes passieren: Bei einer Verweilzeit von 30 Minuten wird die Austrittsgeschwindigkeit aus der Dosierlanze so gering, dass die vom Rührer erzeugten Turbulenzen dafür sorgen, dass Iodid/Iodat-Lösung aus dem Rührkessel in die Dosierlanze getragen wird und dort dann recht unbewegt abreagieren kann, bis es durch nachströmendes Fluid aus der Dosierlanze herausgespült wird. Durch die schlechte Vermischung innerhalb der Dosierlanze, in welcher die Verhältnisse eines idealen Strömungsrohres, also Propfenströmung ohne nennenswerte Quervermischung, herrschen, wird mehr Triiodid gebildet. Aufgrund der sehr starken Ausprägung dieses Phänomens wurden auch bei 30 Minuten Verweilzeit die Hälfte der Versuche reproduziert. Die mittlere Standardabweichung zweier vergleichbarer Messwerte voneinander betrug nur 3 %. Für diese Versuchsreihe ist anzumerken, dass sie lediglich für die in Kapitel 6.8 beschriebene koaxiale Dosierlanze Gültigkeit besitzt. Die Dosierpositionen werden erst in Kapitel 7.6.6 untersucht.



**Abbildung 7-64:** Darstellung der erreichten Endabsorptionen in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl bei vier verschiedenen Verweilzeiten (VWZ) von 3,5 min bis 30 min. Zur besseren Übersicht ist lediglich die Auswertung der Absorptionsbande bei 351 nm dargestellt.

### 7.6.5 Stromstörerposition

In Abbildung 7-65 sind die bei der Variation der Stromstörerposition erhaltenen Endabsorptionen in Abhängigkeit vom Winkel dargestellt. Aus dem erhaltenen Verlauf, ist zu sehen, dass die Position des Stromstörers in Bezug auf die Position der Dosierlanze einen deutlichen Einfluss auf die Mischgüte hat. Zumindest bei einer Verweilzeit von 30 Minuten und einer Rührerdrehzahl von 100 U/min. Diese Verweilzeit hat schon bei der Untersuchung der Rührerdrehzahlen sehr empfindlich reagiert (siehe Kapitel 7.6.4). Die Rührerdrehzahl von 100 U/min wurde ausgewählt, da dort in oben genannter Versuchsreihe ein Minimum festgestellt worden ist. Bei der gewählten Versuchsanordnung gibt es ein Minimum für die Absorption bei einem Winkel von  $63^\circ$  und somit ein Optimum für die Stromstörerposition. Das Maximum liegt scheinbar bei  $0^\circ$  bzw.  $90^\circ$  und damit genau am Stromstörer. Diese Position konnte allerdings nicht gemessen werden.



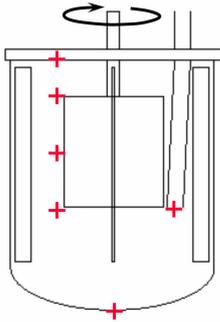
**Abbildung 7-65: Einfluss des Winkels  $\phi$  zwischen Strombrecher und Dosierlanze auf die erreichte Endabsorption im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen bei einer Verweilzeit von 30 min und einer Rührerdrehzahl von 100 U/min.**

Vermutlich ist dieses Phänomen auf eine Rückvermischung in der Dosierlanze zurückzuführen, wie sie schon in Kapitel 7.6.4 diskutiert wird. Dafür sprechen auch, die Messungen bei unterschiedlichen Verweilzeiten, die zeigen, dass sich mit länger werdenden Verweilzeiten das Problem verstärkt was auch erwartet wird, da kürzere Verweilzeiten größere Volumenströme benötigen, die der Rückvermischung entgegen wirken. Die zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wiederholten Versuche lieferten im Mittel eine Abweichung von 3 % beim doppelt durchgeführten Versuch bei 63° und eine Abweichung von 2 % beim dreifach durchgeführten Versuch bei 9°.

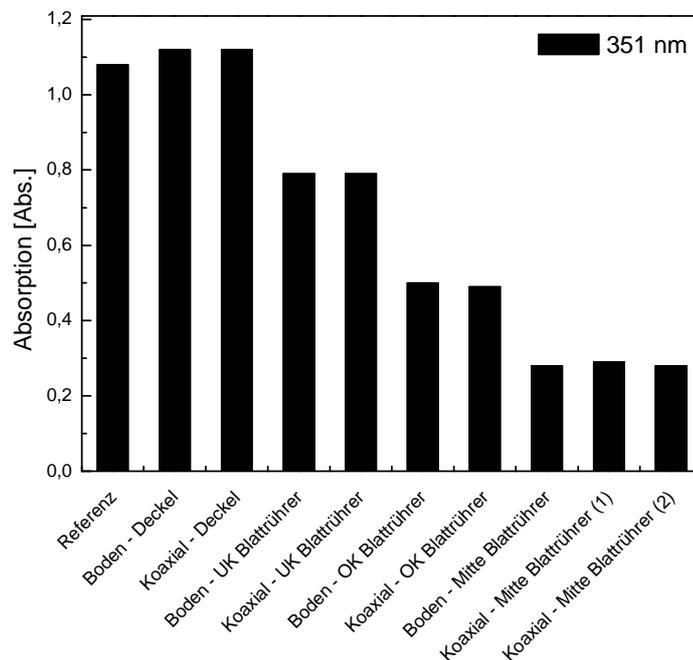
### 7.6.6 Dosierposition

Die Dosierposition der Iodid-/Iodat-Lösung scheint bei diesen beiden Versuchsreihen, kaum einen Unterschied zu machen, denn bei identischer Dosierposition für die Schwefelsäure, wie sie bei der Zudosierung über den Deckel und auf Höhe der Oberkante, der Mitte bzw. der Unterkante des Blattrührers gegeben sind, wurden für die Absorption dieselben Werte gemessen. Um dies zu verdeutlichen sind die Absorptionswerte in Abbildung 7-67 zusammengefasst. Dieses Ergebnis war auch zu erwarten, da bei den Versuchen die Säure in die Iodid-/Iodat-Lösung eingemischt wurde und nicht umgekehrt. Die Abweichung bei der Dosierposition an der Unterkante des Blattrührers rührt daher, dass die hier verwendete Iodid-/Iodat-Lösung eine etwas geringere Konzentration aufweist, als die sonst verwendeten Lösungen. Unter diesen Bedingungen lassen sich die fünf Dosierpositionen für die Säure unabhängig von der Iodid-/Iodat-Dosierposition miteinander vergleichen. Es zeigt sich, dass die Mischgüte bei

der Zudosierung der Säure auf Höhe der Mitte des Blattrührers die geringsten Mengen an Triiodid erzeugt. Die höchsten Absorptionswerte wurden für die Dosierung über den Reaktordeckel erhalten, die gemeinsame Dosierung der Reaktanden über die koaxiale Dosierlanze ergibt nur eine geringfügig niedrigere Absorption. Auch die Dosierung auf Höhe der Unter- bzw. Oberkante des Blattrührers ergeben höhere Absorptionswerte als für die mittlere Position. Aber niedrigere als für die koaxiale bzw. über den Deckel vorgenommene Dosierung.



**Abbildung 7-66: Kennzeichnung der Dosierstellen (von oben nach unten). Für die Säure: Deckel, Oberkante Blattrührer (OK Blattrührer), Mitte Blattrührer, Unterkante Blattrührer (UK Blattrührer). Für die Iodid-/Iodat-Lösung: Koaxial, Boden.**



**Abbildung 7-67: Einfluss der Dosierposition auf die Mischgüte im kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Volumen bei einer Verweilzeit von 5 min. Referenz = Dosierung von Iodid-/Iodat-Lösung und Säure über die koaxiale Dosierlanze. Zu jeder Säuredosierposition wurde Iodid-/Iodat-Lösung einmal über den Boden und einmal über die koaxiale Dosierlanze dosiert. Der letzte Versuch wurde reproduziert.**

**Tabelle 7-17: Vergleich der erreichten Endabsorption bei 287 nm und 351 nm, bei unterschiedlicher Dosierposition für die Iodid-/Iodat-Lösung (Boden bzw. koaxiale Dosierlanze) und für die Säure (Deckel, UK Blattrührer, OK Blattrührer, Mitte Blattrührer). Referenz für Dosierung von Iodid-/Iodat-Lösung und Säure über die koaxiale Dosierlanze: 1,63 bei 287 nm und 1,08 bei 351 nm.**

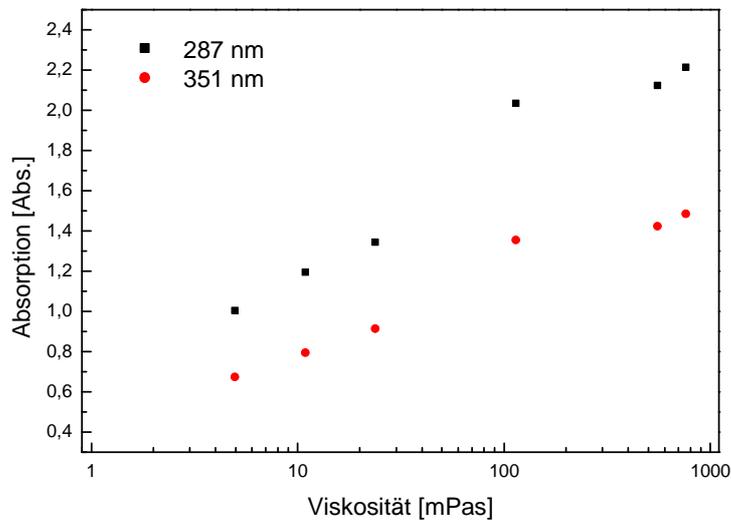
Dosierposition Säure	Iodid-/Iodat-Lösung Boden 287 nm	Iodid-/Iodat-Lösung Boden 351 nm	Iodid-/Iodat-Lösung Koaxial 287 nm	Iodid-/Iodat-Lösung Koaxial 351 nm
Deckel	1,68	1,12	1,68	1,12
UK Blattrührer	1,16	0,78	1,19	0,79
OK Blattrührer	0,75	0,50	0,74	0,49
Mitte Blattrührer	0,42	0,28	0,43	0,29

Demnach ist die getrennte Dosierung der koaxialen vorzuziehen. Werden die Strömungsverhältnisse bei einem Blattrührer betrachtet, so könnte die Ausbildung von Ringströmungen an den Kanten für die etwas schlechtere Einmischung der Säure und folglich die höhere Absorption durch mehr gebildetes Triiodid verantwortlich sein.

Zusätzlich wurde ein Versuch zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durchgeführt. Dazu wurde der Versuch mit der Säuredosierung auf Höhe der Mitte des Blattrührers wiederholt. Die Abweichung betrug 2 %.

### **7.6.7 Erhöhte Viskosität**

Beim Einsatz von HEC als Verdicker für die Iodid-/Iodat-Lösung in kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 5 Litern Inhalt zeigt sich bei logarithmischer Auftragung der Viskosität ein linearer Zusammenhang zwischen Viskosität und erreichter Endabsorption im stationären Zustand. Je viskoser das zu rührende Fluid, desto schlechter kann der Rührer bei gleicher Drehzahl die Säure einmischen. Die gebildete Triiodidmenge steigt und damit auch die Absorption. Ein ähnliches Bild konnte schon beim kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit 0,5 Litern Volumen beobachtet werden.



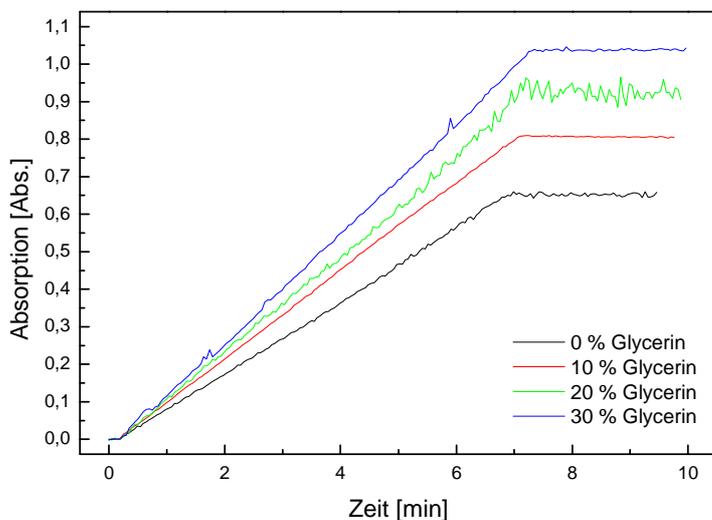
**Abbildung 7-68:** Linearer Zusammenhang von erreichter Endabsorption in Abhängigkeit von Logarithmus der Viskosität. Der Wert bei 115 mPas kann als Ausreißer gewertet werden.

## 7.7 Viskose Medien und deren Einfluss auf die Villermaux-Dushman-Reaktion

Als ungeeignet hat sich PVP gezeigt, da es Komplexe mit Iod bildet. Glycerin wird in der Literatur bereits im Zusammenhang mit der Villermaux-Dushman-Reaktion erwähnt (siehe Kapitel 4.4.4), ist allerdings nur für Viskositäten bis ~170 mPas einsetzbar. PEG scheint nach einigen Versuchen ebenfalls nicht uneingeschränkt geeignet zu sein. Der Verdicker mit dem größten Potenzial ist HEC.

### 7.7.1 Glycerin als Verdicker

Bei den Messungen der Absorption von mit Glycerin verdickten Iodid-/Iodat-Lösungen wurden folgende Verläufe erhalten.

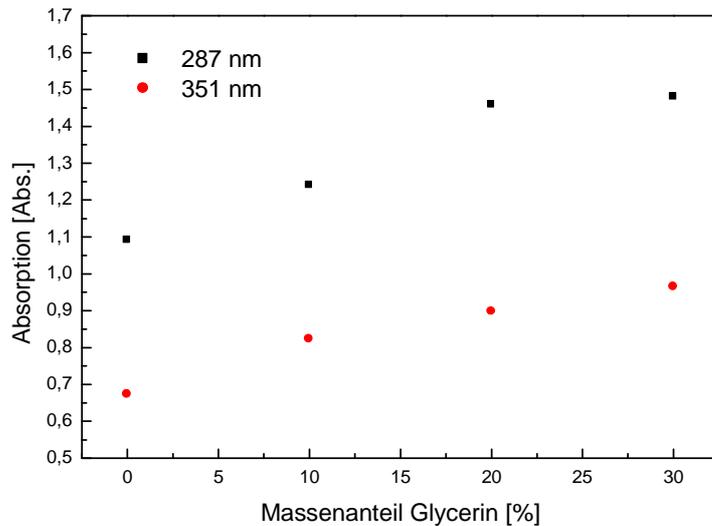


**Abbildung 7-69:** Absorptionsverläufe bei der Zudosierung von Säure in vier verschieden viskose Iodid-/Iodat-Lösungen im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel. Die Lösungen wurden mit 0 %, 10 %, 20 % und 30 % Glycerin verdickt. Die Dosierdauer betrug jeweils 7 min, bei einer Rührerdrehzahl (Scheibenrührer) von 540 U/min. Zur besseren Übersicht ist lediglich die Auswertung der Absorptionsbande bei 351 nm dargestellt.

Für die Auswertung der Versuche wurden die Steigungen der Geraden im Diagramm der Absorption als Funktion der Dosierdauer während der Säuredosierung bestimmt und damit auf die entsprechende Dosierdauer hochgerechnet. Bei Geraden mit unregelmäßigem Verlauf wurden die Ausreißer nicht beachtet und die Gerade nur an Bereichen ohne Ausreißer ausgewertet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 7-18 zusammengetragen.

**Tabelle 7-18:** Steigungen der Absorption bei Dosierdauer 7 min

	0 % Glycerin	10 % Glycerin	20 % Glycerin	30 % Glycerin
Steigung 287 nm [Abs./min]	0,156	0,177	0,208	0,211
Steigung 351 nm [Abs./min]	0,096	0,118	0,128	0,138
Absorption (berechnet) nach 7 min bei 287 nm	1,091	1,240	1,458	1,480
Absorption (berechnet) nach 7 min bei 351 nm	0,673	0,823	0,898	0,965



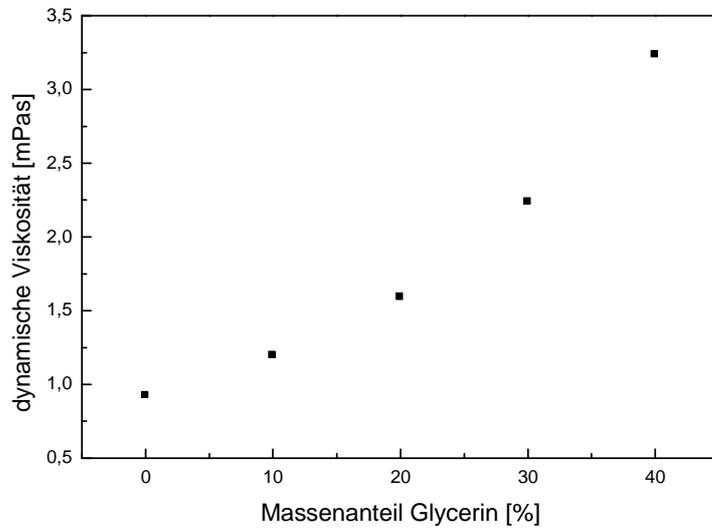
**Abbildung 7-70:** Grafische Darstellung der berechneten erreichten Endabsorption nach 7 min Säuredosierung in Abhängigkeit des Glyceringehalts bei 287 nm und 351 nm.

Wie deutlich zu sehen ist, und wie auch zu erwarten war, stieg die Absorption mit zunehmenden Glyceringehalt an.

Für die Messung der Viskosität wurde die Laufzeit der Lösung durch eine Kapillare gemessen. Daraus konnte dann mit Hilfe der Kapillarkonstante die kinematische Viskosität berechnet werden, die multipliziert mit der Dichte der Lösung die dynamische Viskosität ergab (Gleichung 4-41). Alle Messungen wurden bei 24 °C durchgeführt. Für die einzelnen Laufzeiten wurden entsprechende Korrekturzeiten durch den Hersteller angegeben. Die Konstante der Kapillare wurde mit  $0,03282 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$  angegeben.

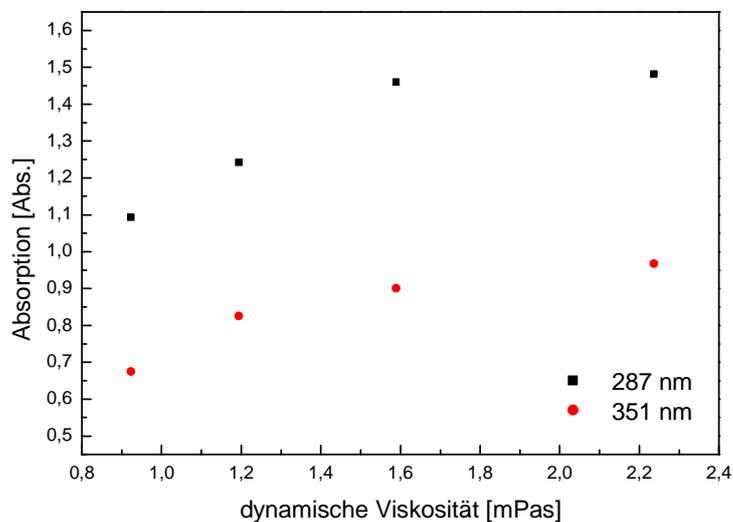
**Tabelle 7-19:** Ergebnisse der Bestimmung der Viskosität der verwendeten Glycerin-Lösungen.

Glyceringehalt [%]	0	10	20	30	40
Laufzeit [s]	30,2	36,9	46,94	63,78	89,66
Korrekturzeit [s]	1,95	1,27	0,76	0,39	0,19
korr. Zeit [s]	28,25	35,63	46,18	63,39	89,47
kin. Visk. [ $\text{mm}^2/\text{sek}$ ]	0,9272	1,1694	1,5156	2,0805	2,9364
Dichte [ $\text{g/mL}$ ]	0,997	1,023	1,050	1,076	1,102
Dynamische Viskosität [mPas]	0,925	1,196	1,591	2,239	3,236



**Abbildung 7-71: Dynamische Viskosität wässriger Glycerinlösungen in Abhängigkeit vom Massenanteil an Glycerin.**

Daraus ergab sich folgende Abhängigkeit zwischen Viskosität und Glyceringehalt.

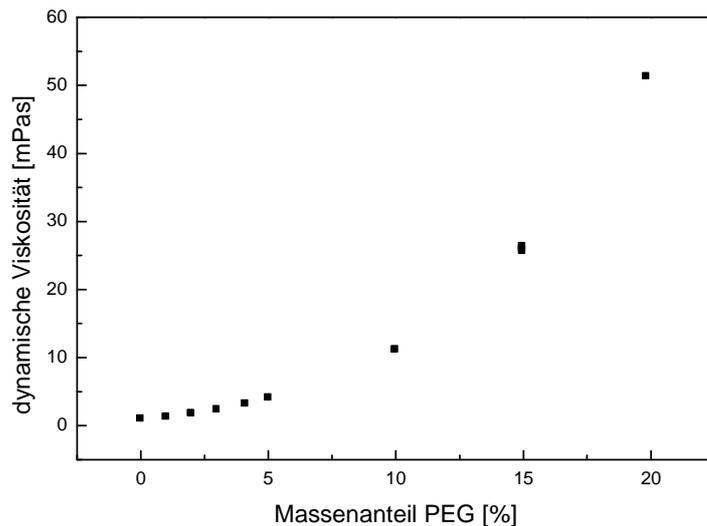


**Abbildung 7-72: Darstellung der Absorption in Abhängigkeit von der dynamisches Viskosität. Datenbasis sind Abbildung 7-70 und Abbildung 7-71.**

Glycerin ist geeignet, die Viskosität wässriger Lösungen geringfügig zu erhöhen, die notwendigen Massenanteile sind allerdings sehr hoch. Insgesamt gesehen aber war die Viskosität, die mit Glycerin erreicht wurde, zu niedrig. Es musste also ein anderer Verdicker gefunden werden.

### 7.7.2 PEG als Verdicker

PEG kann die Viskosität wässriger Lösungen erhöhen. Allerdings sind dazu relativ hohe Massenanteile nötig. Messungen der Viskosität wässriger PEG-Lösungen mit dem Ubbelohde-Viskosimeter ergaben für PEG 20.000 den erwarteten nicht linearen Verlauf:



**Abbildung 7-73: Dynamische Viskosität wässriger PEG-Lösungen (auf Basis von PEG 20.000) in Abhängigkeit vom Massenanteil an PEG.**

Um zu sehen, ob auch Viskositäten von 1.000 mPas erreicht werden können, konnte eine polynomische Trendlinie dritter Ordnung angefüttet werden. Sie ergab für eine Viskosität von 1.000 mPas einen geschätzten Massenanteil von 58 % PEG 20.000.

Um PEG auf seine Eignung als Verdicker für die Villermaux-Dushman-Reaktion zu prüfen wurden Lösungen von PEG 4.000 mit einem Massenanteil von 50 % und PEG 10.000 mit einem Massenanteil von 40 % hergestellt. Zu beiden Lösungen wurden je 2 mL der Stammlösung, wie sie zur Kalibrierung des Spektrophotometers verwendet wurde, zugegeben. Die Lösung entfärbte sich augenblicklich. Das lässt darauf schließen, dass das Triiodid bzw. das Iod umgesetzt worden sein muss. PEG scheint aus diesem Grund nicht als Verdicker geeignet zu sein.

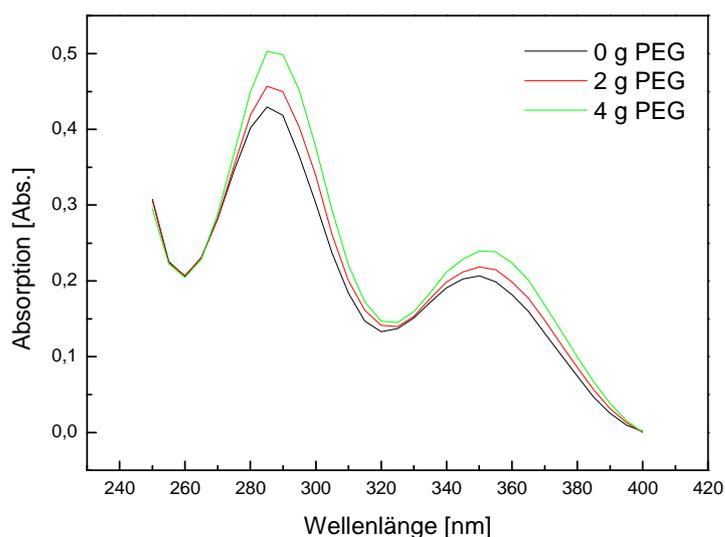
**Verdünnung einer Iod-PEG-Lösung mit Wasser:** Die in der dunkelbraunen PEG-Lösung vorhandenen Schwebeteilchen sind auch nach der 1:1 Verdünnung mit Wasser noch sichtbar. Das Rühren für 10 Minuten ändert nichts am Aussehen der Probe. Nachdem weitere 20 mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  zugegeben wurden, wurde die Farbe der Lösung heller und die Schwebeteilchen

weniger, sie waren allerdings immer noch vorhanden. Nach 3 Stunden hatte sich die Lösung völlig entfärbt und es waren keine Schwebeteilchen mehr sichtbar.

**Zugabe von KI zu einer Iod-PEG-Lösung:** Die dunkelbraune PEG-Lösung, welche Schwebeteilchen enthält, wurde nach der Zugabe von Kaliumiodid deutlich heller (orange). Die Schwebeteilchen sind etwas kleiner geworden und auch weniger. Mit der Zeit bilden sie sich allerdings wieder. Eine erneute Zugabe von Kaliumiodid führte zu keinen weiteren sichtbaren Änderungen der Lösung.

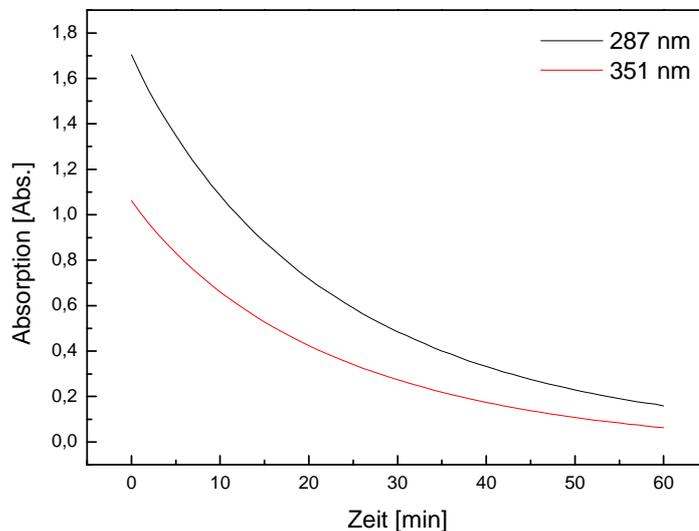
**Zugabe von PEG zu einer Iodid-/Iodat-Lösung:** Alle vier Lösungen in den Bechergläsern sind dunkelbraun und viel zu trübe um UV-Messungen durchzuführen.

**UV Absorption von Triiodid in verschiedenen PEG-Lösungen:** Wie in Abbildung 7-74 zu erkennen, nimmt die UV-Absorption mit steigendem Anteil von PEG in der Lösung geringfügig zu.



**Abbildung 7-74: Einfluss von PEG-Zusatz auf die Absorption im UV-Bereich einer angesäuerten Iodid-/Iodat-Lösungen.**

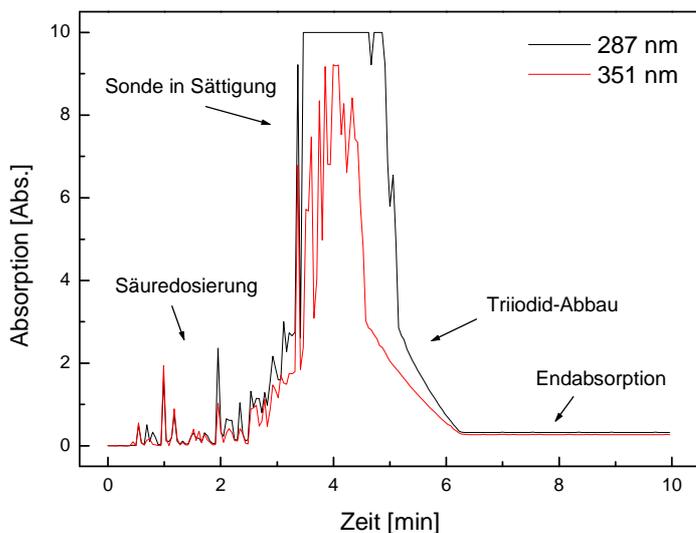
### Beobachtung des Iodabbaus in einer PEG-Lösung



**Abbildung 7-75: Rückgang der Absorption in einer angesäuerten Iodid-/Iodat-Lösung der etwas PEG zugesetzt war. Deutlich ist der Rückgang der Absorption auf einen Wert nahe Null innerhalb von einer Stunde zu erkennen.**

Bei den Versuchen im **halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel** wurde zunächst eine Lösung mit einem Massenanteil von 10 % PEG 10.000 untersucht. Nach der Dosierung der Schwefelsäure konnte allerdings keine Triiodid-Bildung beobachtet werden, wie dies bei einer rein wässrigen, nicht verdickten Lösung der Fall gewesen wäre. Auch eine mehrfach wiederholte Dosierung der gleichen Säuremenge und -art führte zu keiner Veränderung der Absorption der Lösung im Rührkessel.

Bei der Dosierung von Schwefelsäure zur zweiten Lösung mit einem Massenanteil von 10 % PEG 35.000 konnte am Ende der Dosierlanze, also der Eintrittsstelle der Säure in die Iodid-/Iodat-Lösung, mit bloßem Auge sichtbar, die Entstehung von Iod beobachtet werden. Das Iod wurde durch die Verwirbelungen des Rührers als Flüssigkeitsfaden durch den Rührkessel gezogen und kam dabei auch mehrmals durch die Messzelle der Sonde, so dass kein gleichmäßiger Anstieg der Absorption beobachtet werden konnte, sondern Sprünge. Vermutlich ließ die hohe Viskosität im Rührkessel keine raschere Gleichverteilung des Triiodids zu. Nach Ende der Säurezugabe konnte eine allmähliche Gleichverteilung festgestellt werden. Gleichzeitig fand wohl auch ein Abbau an Triiodid statt, da die Absorption nach Ende der Säuredosierung stark abnahm. Allerdings konnte am Ende des Versuchs eine stabil bleibende Triiodid-Konzentration registriert werden.



**Abbildung 7-76: Übersicht über einen Versuch Triiodid in einer mit PEG 35.000 versetzten Iodid-/Iodat-Lösung durch Zudosierung von Säure zu generieren.**

Im dritten Versuch wurde dann, unter Berücksichtigung der starken Behinderung beim Homogenisieren der Lösung im vorhergehenden Versuch, nur noch ein PEG-Zusatz von 5 % PEG 35.000 eingesetzt. Die Dosierdauer sollte in diesem Versuch variabel an das entstehende Triiodid angepasst werden, allerdings wurde auch nach 600 s keine Veränderung der Absorption festgestellt. Auch eine mehrfach wiederholte Dosierung der gleichen Säuremenge und -art führte zu keiner Veränderung der Absorption der Lösung im Rührkessel.

Im letzten mit PEG-Lösung durchgeführten Versuch im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel wurden 2 mL Schwefelsäure (0,5000 mol/L) über eine Dosierdauer von 7 Minuten zugegeben. Doch am Einspritzpunkt entstanden nur kurz Iod und Triiodid. Nach kurzer Verweilzeit im Reaktor verschwanden sowohl das Iod als auch die Triiodid-Ionen vollständig. Es konnte keine Absorption gemessen werden.

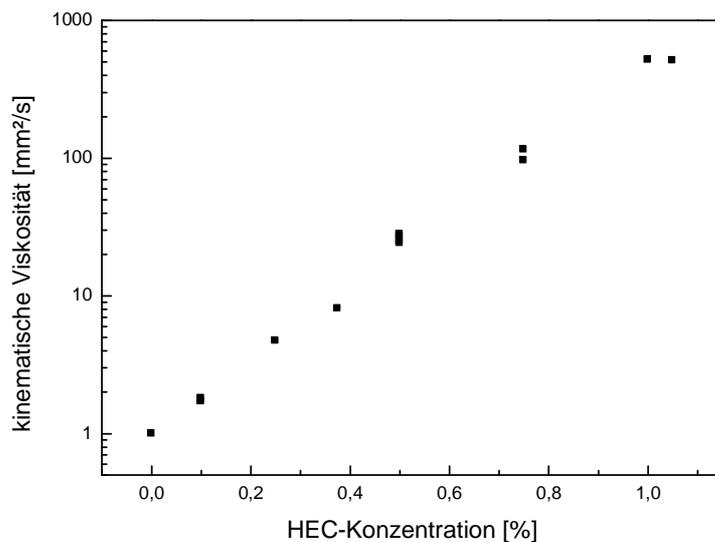
Diese Versuche zeigen, dass die Verwendung von PEG als Verdicker für die Villermaux-Dushman-Reaktion nicht die optimale Lösung ist. Sowohl der für hohe Viskositäten nötige hohe Massenanteil an zugesetztem PEG, als auch der Umstand, dass eine Beeinflussung der Reaktion sehr wahrscheinlich ist, machen PEG zu einem ungeeigneten Verdicker.

### 7.7.3 HEC als Verdicker

HEC kann die Viskosität wässriger Lösungen schon bei sehr geringen Massenanteilen signifikant steigern. Bei der Beobachtung der Löslichkeit der HEC in Wasser wurde festgestellt, dass sich bei hohen Massenanteilen, also zwischen 3 % und 10 %, der Verdicker nicht voll-

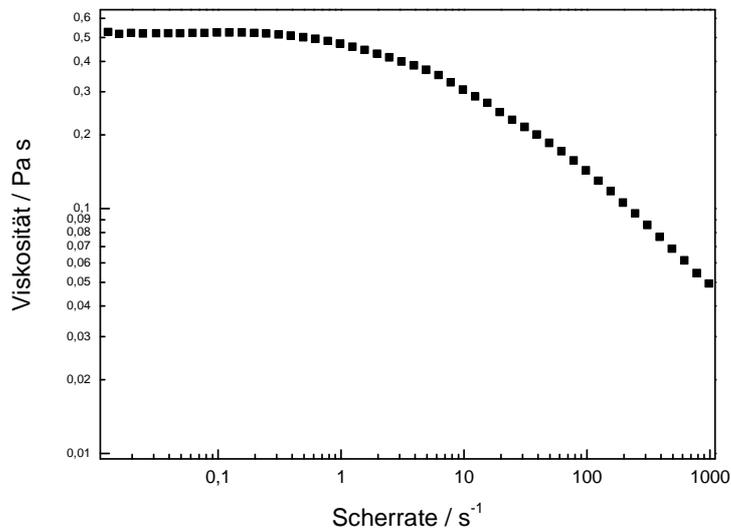
ständig im Wasser löst, sondern zuerst geliert und später vollständig erstarrt, wobei ungelöste, unbeweglich in der erstarrten Masse stehende HEC-Feststoffpartikel mit bloßem Auge erkennbar bleiben. Mit geringeren Massenanteilen von HEC,  $< 3\%$ , wurde die Lösung am Anfang des Rührens milchig und trüb, dann gräulich aber homogen und nach einstündigem Rühren klar, vollständig gelöst und viskos.

Die Messung der Viskosität mit den unter Kapitel 6.9.1 vorgestellten Ubbelohde-Viskosimetern ging bei den Proben mit einem Massenanteil an HEC bis  $0,75\%$  problemlos. Bei einem Massenanteil von  $1\%$  wurden die Ergebnisse uneinheitlich. Die Viskositäten dieser Probe und der Probe mit einem Massenanteil von  $2\%$  HEC, wurden mit einem Rheometer bestimmt. Die Ergebnisse dieser Rheometermessung und den Messungen mit dem Ubbelohde-Viskosimeter stimmen gut überein. Mit einer wässrigen HEC-Lösung mit einem Massenanteil von  $1\%$  HEC sind Viskositäten von etwa  $500\text{ mPas}$  erreichbar. Damit lässt sich abschließend feststellen, dass die Viskosität von wässrigen Lösungen mit HEC sehr effektiv erhöht werden kann.

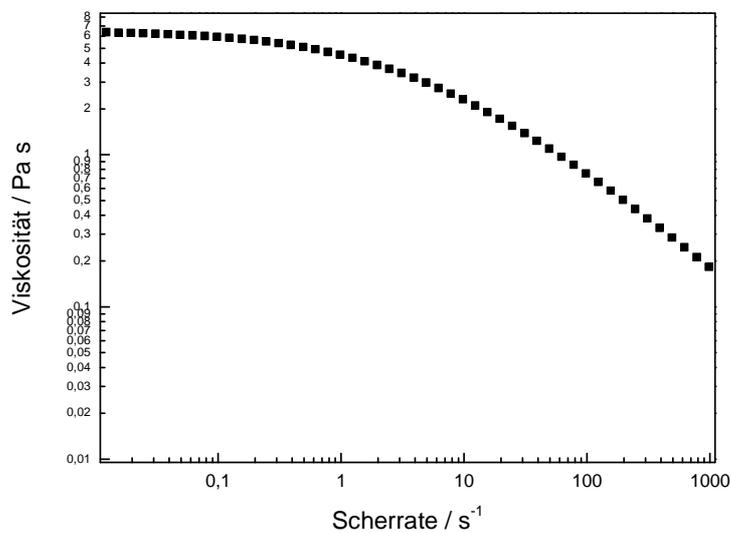


**Abbildung 7-77: Viskosität wässriger HEC-Lösungen. Die Messungen wurden mit drei verschiedenen Ubbelohde-Viskosimeter vom Typ Ic, IIc und IIIc durchgeführt und teilweise mehrfach wiederholt.**

Die rheologischen Eigenschaften der zwei zur Untersuchung gegebenen HEC-Lösungen zeigen sich den folgenden Abbildungen zu entnehmen.



**Abbildung 7-78:** Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate der wässrigen HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 1 % HEC.



**Abbildung 7-79:** Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate der wässrigen HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 2 % HEC.

Um die Nullviskosität, auch Ruhescherviskosität, der Lösungen festzustellen, wurde der Graf auf eine Scherrate von 0 s<sup>-1</sup> extrapoliert. Damit ergaben sich die in Tabelle 7-20 wiedergegebenen Viskositäten.

**Tabelle 7-20: Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen der HEC-Lösungen.**

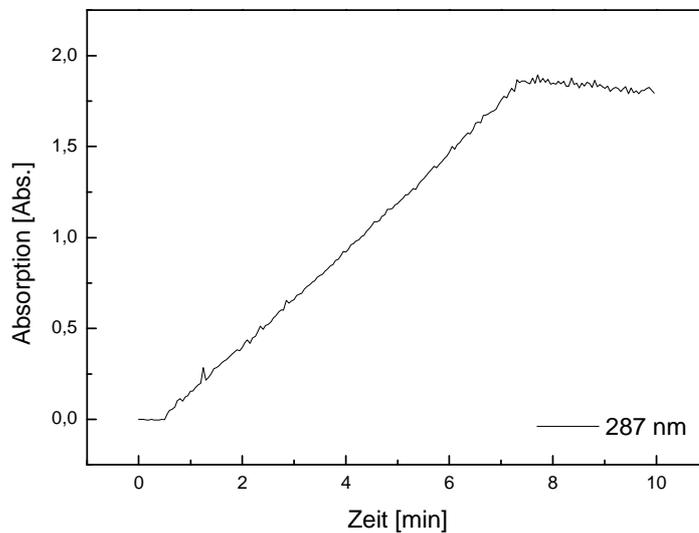
HEC-Anteil [%]	dynamische Viskosität [Pas]
0	0,001
0,9699	0,515
1,9843	6,250

In Kombination mit den Messungen der Ubbelohde ergibt sich eine logarithmische Abhängigkeit der Ruhescherviskosität der HEC-Lösungen von der Konzentration.

Im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel konnten Versuche mit HEC-Zusatz erfolgreich durchgeführt werden. Die Ergebnisse sehen den mit rein wässriger Lösung erhaltenen sehr ähnlich und entsprechen den Erwartungen. Offensichtlich stört der HEC-Zusatz die Villermaux-Dushman-Reaktion nicht.

Zwei Versuche mit HEC-Lösungen mit einem Massenanteil von 0,5 % HEC bzw. 1,0 % HEC wurden, analog zu den Versuchen mit Glycerin, im halbkontinuierlich betriebenen Rührkessel durchgeführt. Beim Entgasen der HEC-Lösungen unter Vakuum kam es zu Schaumbildung. Bei der HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 0,5 % nur langsam und nicht sehr ausgeprägt, bei der HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 1 % sehr schnell. So wurde der nur zur Hälfte mit Lösung gefüllten Rundkolben rasch bis an den Hals mit Schaum ausgefüllt. Das Vakuum musste deshalb sehr langsam und schrittweise aufgebaut werden. Die Messungen ergaben folgende Absorptionsverläufe.

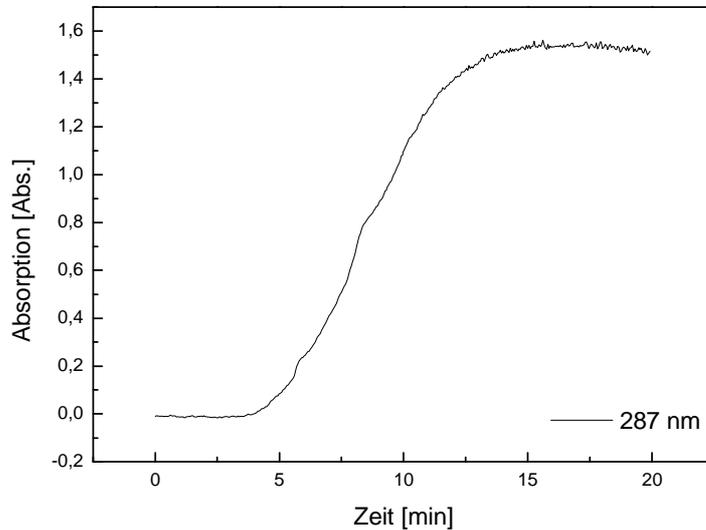
### 0,5 % HEC-Lösung



**Abbildung 7-80: Versuch im halbkontinuierlichen Rührkessel mit 0,5 Litern Volumen mit einer HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 0,5 % HEC. Dosierdauer 7 min, Rührerdrehzahl 540 U/min.**

Es war sofort zu sehen, dass die Absorption im Vergleich zu einer wässrigen Lösung auf deutlich höherem Niveau lag. Die Absorption erreichte bei Wasser als Lösungsmittel einen Wert von etwa 1 bei 287 nm. Bei der Lösung mit 0,5% HEC wurde eine Absorption von 1,9 und damit ein deutlich höherer Wert erreicht.

## 1 % HEC-Lösung



**Abbildung 7-81: Versuch im halbkontinuierlichen Rührkessel mit 0,5 Litern Volumen mit einer HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 1,0 % HEC. Dosierdauer 7 min, Rührerdrehzahl 540 U/min.**

Bei diesem Versuch ist ein für viskose Medien typisches Einmischproblem aufgetreten. Die Viskosität der HEC-Lösung war so groß, dass der Scheibenrührer die Lösung nicht komplett durchmischen konnte. Der Rührer konnte seine Leistung nur etwa im unteren Drittel des Rührkessels eintragen. Dadurch konnte die Säure am Ende der Dosierlanze nicht effizient im Rührkessel verteilt werden, und auch die unverbrauchte Reaktionslösung aus dem unteren Bereich des Rührkessels konnte nicht schnell genug zum Austausch mit der verbrauchten im oberen Bereich gebracht werden. Zudem wurde die Online-Sonde nicht mit repräsentativer Reaktorlösung beschickt. Die Messung weist aus diesem Grund einen recht unüblichen Verlauf (zum üblichen Verlauf siehe Kapitel 6.1.3) auf. Erst etwa 3 Minuten nach Ende der Säuredosierung zeigte sich die nun im Rührkessel durchschnittlich herrschende Triodid-Konzentration. Da die erreichte Endabsorption nicht wie erwartet über der der HEC-Lösung mit einem Massenanteil von 0,5 % lag, wurde darauf geschlossen, dass die Entfernung des Restsauerstoffs durch die beschriebene Schaumbildung nicht effektiv gewesen ist. Die Reaktion stört das HEC in keinem Fall, es ist für den Einsatz als Verdicker für die Villermaux-Dushman-Reaktion geeignet.

## 8 Fazit

Die in dieser Arbeit untersuchte Testreaktion für die Vermischung von Fluiden in chemischen Reaktoren, die Villermaux-Dushman-Reaktion, konnte erfolgreich angewendet werden. Dazu wurde eine Iodid und Iodat sowie ein basisches Puffersystem enthaltene Reaktionslösung in zu untersuchenden Mischapparat mit einer geringen Menge an Säure versetzt. Die dabei über die säurekatalysierte Synproportionierung von Iodid und Iodat entstandene Menge an Iod ist ein Maß für die Güte der Einmischung der Säure. Je größer die Menge, desto schlechter ist die Säure eingemischt worden. Als Analyt wurde Triiodid verwendet, zu welchem sich Iod in Verbindung mit überschüssigem Iodid umsetzt. Für die Bestimmung des Analyten Triiodid wurde die UV/Vis-Spektrophotometrie angewendet. Die Maxima der auswertbaren Absorptionsbanden des Analyten wurden bei 351 nm und 287 nm gefunden. Über eine Kalibrierung konnte das Lambert-Beersche Gesetz für Triiodid-Konzentrationen  $< 0,05$  mmol/L bestätigt werden. Der molare Extinktionskoeffizient für die Absorptionsbande von 351 nm  $\epsilon_{351}$  wurde experimentell zu  $2689 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  bestimmt, was mit den Literaturdaten übereinstimmt. Für die Messungen war es jedoch hilfreich mit einer unter geänderten Bedingungen erstellten Kalibrierung zu arbeiten, bei welcher der nicht quantitative Umsatz vom gebildeten Iod zum Triiodid berücksichtigt wird.

Um die Praxistauglichkeit der Villermaux-Dushman-Reaktion zu untersuchen, wurden einige zunächst trivial erscheinende Aspekte bei der Anwendung dieser Methode eingehender untersucht, deren Nichtbeachtung nachgewiesenermaßen zu fehlerhaften Ergebnissen führt und die in dieser Form noch nicht untersucht worden sind.

Das Alter einer einmal angesetzten Reaktionslösung spielt keine Rolle, vorausgesetzt, die Lösung wurde noch nicht mit Säure zur Reaktion gebracht und sie wurde Sauerstofffrei hergestellt. Dazu wird beim Zubereiten und Verwenden der Lösung mit entgastem Wasser und unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Eine einmal mit Sauerstoff in Kontakt gekommene Lösung muss alsbald verbraucht werden. Je länger die Lösung mit Sauerstoff in Kontakt steht, je mehr Sauerstoff sich also in dem Reaktionsgemisch lösen kann, umso größer ist später beim Versuch der Verlust an Triiodid und umso größer der Fehler in der Versuchsauswertung. Durch erneutes Entgasen kann die Lösung nicht regeneriert werden. Die Versuchsgefäße sollten außerdem möglichst dicht gehalten werden, da durch den Austritt von Iod aus der Versuchslösung Analyt an die Umwelt verloren werden kann. Eine schnelle Beprobung der Reaktionslösung durch Online-Methoden minimiert den Fehler durch Verlust an Analyt durch das Überführen von Proben in das UV/Vis-Spektrophotometer.

Der pH-Wert der Versuchslösung muss konstant gehalten werden. Er muss basisch sein, da sich in saurer Lösung aus Iodid und Iodat sofort Iod bilden würde und das soll ja erst im Falle

der gezielten Zudosierung von Säure passieren können. Einmal gebildetes Iod soll sich aber auch nicht wieder zu Iodid und Iodat umsetzen können, es muss zwar nicht thermodynamisch jedoch kinetisch stabil sein. In einer Untersuchung über die pH-Abhängigkeit der Triiodid-Konzentration konnte festgestellt werden, dass sich ab einem pH-Wert von 9,3 die Triiodid-Konzentration beginnt zu reduzieren. Im Bereich oberhalb von pH 9,3 sind Iodid und Iodat thermodynamisch und kinetisch stabiler als ist Iod und dieses disproportioniert folglich. Aus diesem Grund wird der pH-Wert der Versuchslösungen durch ein Puffersystem aus Borsäure und Natronlauge in einem Bereich von 9,1 – 9,2 stabilisiert.

Einen sehr großen Einfluss auf die detektierbare Triiodidmenge hat das eingesetzte Verhältnis von Iodid zu Iodat. Das liegt daran, dass die Reaktion vom Iod zum Triiodid eine Gleichgewichtsreaktion ist, welche nach dem Prinzip von Le Chatelier auf ein im Überschuss vorhandenes Edukt mit der vermehrten Bildung von Produkt reagiert, auch wenn ein zweites Edukt in konstanter Menge vorliegt. Aus diesem Grund ist es wichtig zu den erhaltenen Messwerten das eingesetzte Iodid/Iodat-Verhältnis zu kennen, bzw. ein einmal gewähltes Verhältnis über die gesamten Versuchsreihen konstant zu halten um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Es konnte gezeigt werden, dass ein Großteil (> 50 %) des Iods bereits bei einem Iodid/Iodat-Verhältnis von 5:1 zu Triiodid umgesetzt wird, dass kleine Abweichungen von diesem Verhältnis jedoch große Schwankungen verursachen und ein quantitativer Umsatz (~99 %) vom Iod zum Triiodid erst bei sehr großen Verhältnissen von einigen hundert zu eins anzunehmen ist. Um die Bedeutung dieser theoretischen Betrachtung zu zeigen wurden beispielhaft zwei bis auf das Iodid/Iodat-Verhältnis identische Experimente mit Verhältnissen von 5:1 und 7:1 gegenübergestellt. Außerdem wurde die Gleichgewichtskonstante der Reaktion von Iod und Iodid zu Triiodid zu 733 L/mol bestimmt, was mit den Literaturdaten übereinstimmt.

Die in der Original-Literatur von Villermaux [027] verwendete Säure ist Schwefelsäure. In allen weiteren Literaturstellen wird ebenfalls Schwefelsäure als die Synproportionierung auslösendes Reagenz eingesetzt. Aufgrund der Eigenschaft einer zweiprotonigen Säure, die Protonen nacheinander in zwei Schritten abzugeben erscheint der Einsatz einer einprotonigen Säure geeigneter. Es wurden der Schwefelsäure Perchlorsäure und Salzsäure als einprotonige Säuren gegenübergestellt, wobei beim Einsatz von Salzsäure mit der Bildung von Interhalogenverbindungen gerechnet wurde. Das Ergebnis der Gegenüberstellung zeigt, dass Perchlorsäure bei gleicher Konzentration zu einer höheren Triiodid-Konzentration führt als Schwefelsäure und Salzsäure, Salzsäure allerdings zu nahezu identischen Werten wie die Schwefelsäure führt.

Die Säurekonzentration hat selbstverständlich auch einen Einfluss auf die gebildete Menge an Triiodid. Der festgestellte Zusammenhang ist linear, so dass bei gut durchmischten Systemen

mit einer höheren Säurekonzentration gearbeitet werden kann, um auch in solchen Fällen noch detektierbare Triiodid-Konzentrationen zu erhalten. Auf der anderen Seite kann bei sehr schlecht durchmischten Systemen mit einer geringeren Säurekonzentration gearbeitet werden. Die Ergebnisse können dann, bei ansonsten identischen Reaktionsparametern, linear mit der Konzentration skaliert und dann übertragen werden.

Die Reproduzierbarkeit wurde durch alle Versuchsreihen an ausgewählten Experimenten überprüft. Wenn alle oben genannten Rahmenbedingungen eingehalten werden und der Durchführende mit der Reaktion vertraut ist, bleibt ein Fehler bei der Wiederholbarkeit der Experimente von 2 – 3 %.

Um Untersuchungen von Mischgütern auch bei höheren Viskositäten als der wässriger Lösungen durchführen zu können, wurde ein Verdicker gefunden, der die Villermaux-Dushman-Reaktion nicht beeinträchtigt und bei Zusatz von wenigen Massenprozent zur Lösung deren Viskosität um einige Größenordnungen anheben kann. PVP und PEG schieden aus, da sie durch komplexe Reaktionen die Stabilität des Analyten gestört haben. Glycerin kann die Viskosität nicht stark genug erhöhen. HEC konnte die genannten Bedingungen erfüllen. Einziger Nachteil: HEC-Lösungen zeigen nicht-Newtonsches Verhalten. Durch Bestimmung der scherratenabhängigen Viskosität der Lösungen und der im Reaktor herrschenden Scherkräfte, lässt sich aber auch für diese Systeme eine Viskosität angeben.

Die ersten mit der Villermaux-Dushman-Reaktion durchgeführten Experimente haben anhand bekannter bzw. vorhersehbarer Ergebnisse die Tauglichkeit der Reaktion zur Abbildung von Vermischungsprozessen belegt. Dazu wurden Versuche im Becherglas mit verschiedenen großen Rührfischen durchgeführt und es konnte das erwartete Ergebnis bestätigt werden, dass ein größerer Rührfisch die Lösung im Becherglas besser durchmischen kann als ein kleinerer. Des Weiteren wurde in einem Laborrührkessel das Strömungsbild eines Scheibenrührers abgebildet. Es konnte gezeigt werden, dass beim Einsatz eines Scheibenrührers eine eng begrenzte Zone intensiven Durchmischens in unmittelbarer Nähe zum Rührorgan erzeugt wird, während der Rest der Lösung annähernd gleich bleibend schlecht durchmischt wird. Dieses Strömungsbild ist hinlänglich bekannt, aus diesem Grund wird ein Scheibenrührer fast ausschließlich mit Stromstörer betrieben.

Mit der so verifizierten Methode konnten dann systematische Untersuchungen zu unterschiedlichen Rührkessel-Aufbauten durchgeführt werden. Untersucht wurden ein Standard Glas-Rührkessel mit einem Volumen von 1 L im halbkontinuierlichen Betrieb und ein Standard Edelstahl-Rührkessel mit 0,5 L Volumen sowie ein Standard Glas-Rührkessel mit 5 L Volumen im kontinuierlichen Betrieb. Für die kontinuierliche Betriebsweise wurde die Villermaux-Dushman-Reaktion nach den im halbkontinuierlichen Betrieb gewonnenen Erkennt-

nissen zu den Rahmenbedingungen erfolgreicher Messungen angepasst. Die Zudosierung der geringen Säuremenge wurde kontinuierlich vorgenommen, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Rührerdrehzahl auf die Durchmischung konnte in allen drei Versuchsaufbauten festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Rührerdrehzahl im unteren Drehzahlbereich eine deutliche Verbesserung der Durchmischung bewirkt. Ab einer bestimmten Grenze wird die Verbesserung jedoch sehr gering und stagniert. In einigen Fällen kann sogar eine Verschlechterung der Durchmischung bei über diesen Punkt der Stagnation hinausgehender Erhöhung der Drehzahlen festgestellt werden.

Das gleiche Bild ergibt sich auch bei einer Erhöhung der Viskosität, nur dass sich der Bereich der Stagnation zu höheren Drehzahlen verschiebt und im unteren Drehzahlbereich die Durchmischung bei gleicher Drehzahl verglichen mit wässriger Lösung schlechter ist.

Die interessantesten Ergebnisse wurden bei der Untersuchung des Standard Glas-Rührkessels mit 5 L Volumen im kontinuierlichen Betrieb erzielt. Dieser Rührkessel wurde als Rührkessel mit idealem Verweilzeitverhalten ausgelegt. Das Verweilzeitverhalten wurde gemessen und als ideal eingestuft. Damit war die Durchmischung homogen, also überall gleich. Nur an den Eintrittsstellen der Edukte, also einem sehr kleinem, eng begrenzten Bereich, differierte sie naturgemäß. Dort untersucht die Villermaux-Dushman-Reaktion das Einmischverhalten und gibt Aussagen über den optimalen Dosierpunkt, da das Abreagieren der zugeführten Edukte nicht allein über die Verweilzeitverteilung beschrieben werden kann. Es spielt auch eine Rolle, auf welche Art die Edukte im Rührkessel miteinander in Kontakt gebracht werden.

Es wurde die Rührerdrehzahl bei verschiedenen Verweilzeiten sowie separat bei einer fixen Verweilzeit und Rührerdrehzahl verschiedene Stromstörerpositionen und Dosierpositionen untersucht. Das Strömungsbild an der Eintrittsstelle der Säure in den Reaktor hing von all diesen Bedingungen ab und damit schwankte auch die Güte der Einmischung. Bei der Verweilzeit ließ sich feststellen, dass eine Veränderung der Verweilzeit zu einer deutlich veränderten Abhängigkeit der Einmischgüte von der Rührerdrehzahl führt. So ist eine Rückvermischung in der Säuredosierlanze dafür verantwortlich, dass bei niedrigen Dosiergeschwindigkeiten (langen Verweilzeiten) ein ausgeprägtes Optimum der Rührerdrehzahl auftritt, welches sich zu länger werdenden Verweilzeiten (höheren Dosiergeschwindigkeiten) zu höheren Rührerdrehzahlen verschiebt und bei sehr kurzen Verweilzeiten nahezu verschwindet. Bei der Suche nach der optimalen Dosierposition konnte ein sehr großer Unterschied zwischen verschiedenen Dosierstrategien aufgezeigt werden. So ist die Dosierung beider Edukte an der gleichen Stelle im Reaktor ebenso ungünstig im Sinne einer raschen Gleichverteilung der Edukte im Rührkessel, wie die Dosierung der Säure über einen Fluidanschluss im Deckel

ohne Dosierlanze. Optimal ist die Dosierung der Säure bei einem Blattrührer über eine Dosierlanze auf Höhe der Mitte des Blattrührers, so dass die Säure gleichermaßen in den oberen als auch den unteren Ringwirbel verteilt wird. Die Dosierung der Iodid/Iodat-Lösung ist in diesem Fall aufgrund des sehr hohen Anteils am Gesamtvolumenstrom unbedeutend.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Villermaux-Dushman-Reaktion richtig angewendet sehr schnell Auskunft über geeignete und ungeeignete Reaktoraufbauten einschließlich Rührertypen, Reaktorgeometrien und Einbauten sowie Dosierpunkten geben kann, wenn diese für eine schnelle Reaktion gesucht werden. Bei langsameren Reaktionen mag dies nicht relevant erscheinen, jedoch kann es auch hier im Sinne des Betriebs eines idealen Rührkessels, der eine instantane Einmischung der zugeführten Edukte in das Gesamtvolumen des Reaktors erfordert, hilfreich sein, über die Wirkung der unterschiedlichen Reaktoraufbauten informiert zu sein.

## 9 Ausblick

Durch die Überarbeitung der Grundlagen zur Villermaux-Dushman-Reaktion ist es gelungen eine Methode zu präsentieren, die geeignet ist, bei Fragen zur Einmischung von schnell reagierenden Reaktanden in Reaktionsmischungen Antworten zu geben. Dabei können günstige von ungünstigen Aufbauten unterschieden und der Einfluss einzelner Einbauten dargestellt werden. Außerdem können Hinweise zur Optimierung existierender Aufbauten erhalten werden. Auf dieser Basis wäre es sinnvoll einen Katalog zu erstellen, der systematisch typische Fehler in Aufbauten aufzeigt, die von vorneherein vermieden werden sollten. Ein Beispiel ist die gefundene starke Auswirkung der Rückvermischung in der Dosierlanze, der mit einer höheren Strömungsgeschwindigkeit begegnet werden kann.

Die kontinuierlich betriebenen Reaktoren sollten bei unterschiedlichen Verhältnissen der Volumenströme von Säure und Iodid/Iodat-Lösung untersucht werden, da viele Reaktoren möglicherweise nicht bei dem in dieser Arbeit fixierten Verhältnis von 1:33,3 betrieben werden sondern z. B. bei einem Verhältnis von 1:1. Für derartige Untersuchungen sollte die Rückvermischung dann keinen so großen Einfluss mehr haben, die Säurekonzentration wäre vermutlich anzupassen um messbare Ergebnisse zu erhalten. Möglicherweise muss auch die Pufferkapazität der Iodid/Iodat-Lösung angepasst werden um den erhöhten Säureeintrag abzufangen. In diesem Zusammenhang kann auch untersucht werden, welchen Einfluss die Viskositätsunterschiede haben. Zum einen kann, wie schon in dieser Arbeit, eine wässrige ( $\eta = 1$  mPas) Säurelösung in eine verdickte ( $\eta \gg 1$  mPas) Iodid/Iodat-Lösung dosiert werden. Dies sollte dann verglichen werden mit der Dosierung verdickter ( $\eta \gg 1$  mPas) Säurelösung in wässrige Iodid/Iodat-Lösung. Dabei muss überprüft werden, ob der gefundene geeignete Verdicker HEC bei der gegebenen Säurekonzentration noch stabil ist.

Interessant könnten auch Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Säurekonzentration und Absorption bei verschiedenen Rührerdrehzahlen also erreichter Mischgüte sein. Es wird erwartet, dass bei ansonsten gleich bleibenden Versuchsbedingungen die Säuremindestkonzentration für eine messbare Absorption steigt, je höher die Drehzahl des Rührer bzw. je besser die Einmischung der Säure ist. Dies könnte ein Kriterium sein, mit welchem auch Versuchsaufbauten verglichen werden können, die in Ihrer Mischleistung so weit auseinander liegen, dass nicht die selben Reaktionsbedingungen, im speziellen dieselbe Säurekonzentration, gewählt werden kann. Es müssten pro Versuchsaufbau einige Versuche bei verschiedenen Säurekonzentrationen durchgeführt werden. Dann würden die Ausgleichsgeraden durch die Versuchspunkte verglichen.

Ein Arbeitsfeld, welches in dieser Arbeit nur am Rande angegangen wurde ist die Frage nach der sinnvollen Definition des Segregationsindex. Es sollte überprüft werden, inwieweit der

Segregationsindex nur für die Beschreibung der Mikrovermischung ausreichend ist, oder ob er im Bereich  $> 1$  nicht auch zur Beschreibung der Makrovermischung, dann naturgemäß nicht von den Effekten der Mikrovermischung abgekoppelt, herangezogen werden kann, um Versuche, die bei verschiedenen Reaktandenkonzentrationen durchgeführt wurden vergleichbar zu machen.

Nicht zuletzt sollten die Ansätze zur mathematischen Modellierung der Mischprozesse auf ihre Tauglichkeit zur Beschreibung der Vorgänge beim Einmischen untersucht werden. Ein Einstieg dazu ist in der Arbeit „Feed Stream Mixing in Stirred Tank Reactors“ von Verschuren [014] gegeben.

## 10 Verzeichnisse

### 10.1 Chemikalienverzeichnis

#### Borsäure – $\text{H}_3\text{BO}_3$

Molmasse [g/mol]:	61,83
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	1,44 (20 °C)
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	50 (21 °C)
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	3,8 – 4,8 (33 g/L, 20 °C)



GHS-Piktogramme

H-Sätze 360FD

P-Sätze 201-280-308+313

Lieferant und Qualität: Merck, zur Analyse, 99,5 %

Entsorgung: Lösungen in Behälter für Säuren  
 basisches Puffersystem (mit NaOH) in Behälter für Basen.

#### Kaliumiodid – KI

Molmasse [g/mol]:	166,01
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	3,13 (20 °C)
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	1.430 (20 °C)
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	~6,9 (50 g/L, 20 °C)



GHS-Piktogramme

H-Sätze 372

P-Sätze 314

Lieferant und Qualität: a) Merck, zur Analyse, 99,5 %  
 b) Alfa Aesar, 99 %

Entsorgung: Behälter für salzhaltige Lösungen

#### Natriumhydroxid – NaOH

Molmasse [g/mol]:	40,00
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	2,13 (20 °C)
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	1.090 (20 °C)
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	~14 (50 g/L, 20 °C)

GHS-Piktogramme	
H-Sätze	290-314
P-Sätze	280-301+330+331-305+351+338-308+310
Lieferant und Qualität:	Merck, reinst, 98 %
Entsorgung:	Lösungen in Behälter für Basen

**Kaliumiodat – KIO<sub>3</sub>**

Molmasse [g/mol]:	214,00
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	3,98 (20 °C)
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	92 (25 °C)
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	5,0 – 8,0 (50 g/L, 20 °C)

GHS-Piktogramme	
H-Sätze	272-315-319-335
P-Sätze	220-261-305+351+338
Lieferant und Qualität:	a) Merck, Urtitersubstanz b) Merck, zur Analyse, 99,7 % c) Alfa Aesar, 98 %
Entsorgung:	Behälter für salzhaltige Lösungen

**Schwefelsäure 0,5 mol/L – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Molmasse [g/mol]:	98,08
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	1,29 (20 °C)
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	∞ (20 °C)
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	0,3 (49 g/L, 25 °C)

GHS-Piktogramme	
H-Sätze	290-314
P-Sätze	280-301+330+331-305+351+338-308+310
Lieferant und Qualität:	Merck, Titrisol <sup>®</sup> , 0,5000 mol/L ± 0,2 %
Entsorgung:	Behälter für Säuren

**Salzsäure 1 mol/L – HCl**

Molmasse [g/mol]:	36,46
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	1,09 (20 °C)

Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	∞ (20 °C)
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	–
GHS-Piktogramme	
H-Sätze	290-314-335
P-Sätze	260-280-303+361+353-304+340+310-305+351+338
Lieferant und Qualität:	Merck, Titrisol <sup>®</sup> , 1,000 mol/L ± 0,2 %
Entsorgung:	Behälter für Säuren

**Iod – I<sub>2</sub>**

Molmasse [g/mol]:	253,81
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	4,93 (20 °C)
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	0,3 (20 °C)
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	–
GHS-Piktogramme	
H-Sätze	312+332-315-319-335-372-400
P-Sätze	273-302+352-305+351+338-314
Lieferant und Qualität:	Merck, zur Analyse, 99,8 %
Entsorgung:	Rückgewinnung durch Sublimation

**Glycerin – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>**

Molmasse [g/mol]:	92,10
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	1,26 (20 °C)
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	∞ (20 °C)
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	~5 (100 g/L, 20 °C)
GHS-Piktogramme	–
H-Sätze	–
P-Sätze	–
Lieferant und Qualität:	a) Merck, zur Synthese, 99 % b) technisch, 98 %
Entsorgung:	Behälter für halogenfreie Lösungsmittel

**Polyethylenglycol – HO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H**

Molmasse [g/mol]:	190 – 35.000
-------------------	--------------

Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]:	1,12 – 1,21 (20 °C)
Löslichkeit in $\text{H}_2\text{O}$ [ $\text{g}/\text{L}$ ]:	500 – 750 (20 °C)
pH-Wert in $\text{H}_2\text{O}$ :	4 – 7 (100 g/L, 20 °C)

GHS-Piktogramme	–
H-Sätze	–
P-Sätze	–
Lieferant und Qualität:	Merck, zur Synthese
Entsorgung:	Lösungen in Behälter für halogenfreie Lösungsmittel

### Hydroxyethylcellulose

Molmasse [ $\text{g}/\text{mol}$ ]:	~500.000
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]:	–
Löslichkeit in $\text{H}_2\text{O}$ [ $\text{g}/\text{L}$ ]:	$\infty$
pH-Wert in $\text{H}_2\text{O}$ :	~7 (10 g/L, 20 °C)

GHS-Piktogramme	–
H-Sätze	–
P-Sätze	–
Lieferant und Qualität:	Merck, zur Synthese
Entsorgung:	Lösungen in Behälter für halogenfreie Lösungsmittel

### Perchlorsäure 70 % – $\text{HClO}_4$

Molmasse [ $\text{g}/\text{mol}$ ]:	100,46
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]:	1,77
Löslichkeit in $\text{H}_2\text{O}$ [ $\text{g}/\text{L}$ ]:	$\infty$ (20 °C)
pH-Wert in $\text{H}_2\text{O}$ :	–



GHS-Piktogramme	
H-Sätze	271-290-302-314-373
P-Sätze	210-280-303+361+353-304+340-310-305+351+338-371+380+375
Lieferant und Qualität:	Merck, zur Synthese
Entsorgung:	in Wasser verdünnte Lösung in Behälter für Säuren

**Holmiumoxid – Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Molmasse [g/mol]:	377,86
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]:	8,36
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/L]:	–
pH-Wert in H <sub>2</sub> O:	–
GHS-Piktogramme	–
H-Sätze	–
P-Sätze	–
Lieferant und Qualität:	Alfa Aesar, 99,9 %
Entsorgung:	Behälter für salzhaltige Lösungen

## 10.2 Geräteverzeichnis

<b>Spektrophotometer:</b>	Cary 50 UV/Vis Varian Deutschland GmbH, Darmstadt, Deutschland
Küvette:	Makro-Küvette 100-10-40 QS Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim, Deutschland
Durchflussküvette:	Durchflussküvette 174-10-40 QS Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim, Deutschland
Faseroptische Sonde:	Standard-Tauchsonde 661.000 Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim, Deutschland
Software:	Inline Particle Probe V560zp, 2005 PARSUM GmbH, Chemnitz, Deutschland
<b>Glas-Reaktor (1 L):</b>	GPCG 5 (Glatt-Powder-Coater-Granulator) Glatt GmbH Process Technology, Binzen, Deutschland
Rührer:	Scheibenrührer Sartorius AG, Göttingen, Deutschland
Rührwerk:	EUROSTAR power control-visc VK 250.1 IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland
Eduktpumpe:	Testo 600 Testo AG, Lenzkirch, Deutschland
<b>Edelstahl-Reaktor (0,5 L):</b>	GPCG 5 (Glatt-Powder-Coater-Granulator) Glatt GmbH Process Technology, Binzen, Deutschland
Rührer:	Scheibenrührer Sartorius AG, Göttingen, Deutschland
Rührwerk:	EUROSTAR power control-visc VK 250.1 IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland

Eduktpumpe 1:	magnetgekoppelte Zahnradpumpe vom Typ 9250 1 Ernst Scherzinger GmbH & Co. KG, Furtwangen, Deutschland
Eduktpumpe 2:	Kolbenhubpumpe vom Typ G 4B 1601 ProMinent, Heidelberg, Deutschland
<b>pH-Meter:</b>	Labor-pH-Meter 765 Knick GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland
Messkette:	pH/Pt 1000-Einstabmeßkette SE 100 Knick GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland
<b>Messrührer</b>	IKAVISC MR-D1 IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland
Drehzahlregelung:	RE 162 Analog IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland
Mess-/Anzeigerät	IKAVISC IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland

### 10.3 Abkürzungsverzeichnis

BHA	Buthylhydroxyanisol
CFD	Computational Fluid Dynamics
DS	durchschnittlicher Substitutionsgrad
HEC	Hydroxyethylcellulose
HOMO	highest occupied molecular orbital
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie
LIF	Laser induzierte Fluoreszenz
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MS	molarer Substitutionsgrad
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PIV	Particle-Image-Velocitmetry
PVA	Polyvinylalkohol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTV	Particle-Tracking-Velocimetry
PVP	Polyvinylpyrrolidon
TLD	Trajectory Length Distribution
UV	Ultraviolett (Strahlung)
Vis	Visible (sichtbare Strahlung)

## 10.4 Symbolverzeichnis

A	m <sup>2</sup>	Fläche
c	mol / l	Konzentration
d	m	Durchmesser
E	N / m <sup>2</sup>	Elastizitätsmodul
F	N	Kraft
f	-	Reibungskoeffizient
f	s <sup>-1</sup>	Frequenz
g	m / s <sup>2</sup>	Erdbeschleunigung
h	m	Höhe
l	m	Länge
m	kg	Masse
r	m	Radius
t	s	Zeit
V	m <sup>3</sup>	Volumen
x	-	Variable
ε	-	Extinktionskoeffizient
η	Pa · s	Viskosität
λ	m	Wellenlänge
v	m / s	Geschwindigkeit
π	-	Konstante (3,1416)
ρ	kg · m <sup>3</sup>	Dichte
ω	s <sup>-1</sup>	Winkelgeschwindigkeit

## 11 Literatur

- [001] Münchow, Götz: Micro Mixers – Gibt es doch Turbulenzen in Mikrokanälen? IMTEK Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- [002] Meyer, T. und A. Renken: Characterization of Segregation in a Tubular Polymerization Reactor by a New Chemical Method. *Chem. Eng. Sci.*, 45 (8), 2793 – 2800, 1990.
- [003] Wassmer, Karl-Heinz und Klaus-Dieter Hungenberg: A Unified Model for the Mixing of Non-Newtonian Fluids in the Laminar, Transition, and Turbulent Region. *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 294 – 301, 2005.
- [004] Baxter, Jennifer L., Joseph Kukura und Fernando J. Muzzio: Shear-induced Variability in the United States Pharmacopeia Apparatus 2: Modifications to the Existing System, *AAPS J.*, 7 (4), 857 – 864, 2006.
- [005] Zsigmond, Ágnes und Ferenc Notheisz: Aerobic Oxidation of Oct-1-ene in a Nanoscale Microreactor, *React. Kinet. Catal. L.*, 74 (2), 225 – 232, 2001.
- [006] Aoun M., E. Plasari, R. David und J. Villiermaux: Are Barium Sulphate Kinetics Sufficiently Known for Testing Precipitation Reactor Models?, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (10), 2449 – 2458, 1996.
- [007] Awtrey, Alice D. und Robert E. Connick: The Absorption Spectra of  $I_2$ ,  $I_3^-$ ,  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $S_4O_6^{2-}$  and  $S_2O_3^{2-}$ . Heat of the Reaction  $I_3^- = I_2 + I^-$ , 73, 1843 – 1843, 1951.
- [008] Kipke, Klaus: Auslegung von Industrie-Rührwerken, *Chem. Ing. Tech.*, 57, 813 – 823, 1985.
- [009] Jähnisch, Klaus, Volker Hessel, Holger Löwe und Manfred Baerns: Chemistry in Microstructured Reactors, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 43, 406 – 446, 2004.
- [010] Schaer, Eric, Pierrette Guichardon, Laurent Falk und Edouard Plasari: Determination of local energy dissipation rates in impinging jets by a chemical reaction method, *Chem. Eng. J.*, 72, 125 – 138, 1999.
- [011] Kling, Kerstin: Visualisieren des Mikro- und Makromischens mit Hilfe zweier fluoreszierender und chemisch reagierender Farbstoffe, Dissertation, Universität Hannover, 2004.
- [012] Krantz, John C., C. Jelleff Carr und Frances F. Beck: A Further Study of the Effect of Sugar Alcohols and their Anhydrides on the Dissociation of Boric Acid, 927 – 931.

- [013] Panić, S., S. Loebbecke, T. Tuercke, J. Antes und D. Bošković: Experimental approaches to a better understanding of mixing performance of microfluidic devices, *Chem. Eng. J.*, 101, 409 – 419, 2004.
- [014] Verschuren, Iris Lean Marieke: Feed Stream Mixing in Stirred Tank Reactors, Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
- [015] Houcine, I., E. Plasari, R. David und J. Villiermaux: Feedstream jet intermittency phenomenon in a continuous stirred tank reactor, *Chem. Eng. J.*, 72, 19 – 29, 1999.
- [016] Liu, Yanjin und Joel J. Ducoste: Impact of Turbulent Mixing on the Performance of a CFD Chloramine Model, *Environ. Eng. Sci.*, 23 (2), 341 – 356, 2006.
- [017] Monnier, H., A.-M. Wilhelm und H. Delmas: Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids, *Ultrason. Sonochem.*, 6, 67 – 74, 1999.
- [018] Gholap, Raghuraj V., Sergio Petrozzi und John R. Bourne: Influence of viscosity on product distribution of fast competitive chemical reactions, *Chem. Eng. Technol.*, 17, 102 – 107, 1994.
- [019] Regner, Mårten, Karin Östergren und Christian Trägårdh: Influence of Viscosity Ratio on the Mixing Process in a Static Mixer Numerical Study.
- [020] Geisler, Reinhard, Alfons Mersmann und Harald Voit: Makro- und Mikromischen im Rührkessel, *Chem. Ing. Tech.*, 60 (12), 947 – 955, 1988.
- [021] Hecht, Kristin J., Andreas Kölbl, Manfred Kraut und Klaus Schubert: Micromixer Characterization with Competitive-Consecutive Bromination of 1,3,5-Trimethoxybenzene, *Chem. Eng. Technol.*, 31 (8), 1179 – 1181, 2008.
- [022] Ehrfeld W., V. Hessel und H. Lehr: Microreactors for Chemical Synthesis and Biotechnology – Current Developments and Future Applications, *Top. Curr. Chem.*, 194, 233 – 252, 1998.
- [023] Lemke, Andre: Entwicklung einer adaptiven Neuro-Fuzzy-Regelung für ein leistungs-kompensiertes Reaktionskalorimeter, Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2001.
- [024] Guichardon, Pierrette und Laurent Falk: Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 4233 – 4243, 2000.

- 
- [025] Guichardon, Pierrette, Laurent Falk und Jacques Villiermaux: Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part II: kinetic study, Chem. Eng. Sci., 55, 4245 – 4253, 2000.
- [026] Monnier, H., A. M. Wilhelm und H. Delmas: Effects of ultrasound on micromixing in flow cell, Chem. Eng. Sci., 55, 4009 – 4020, 2000.
- [027] Fournier, M.-C., L. Falk und J. Villiermaux: A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – Experimental approach, Chem. Eng. Sci., 51 (22), 5053 – 5064, 1996.
- [028] Fournier, M.-C., L. Falk und J. Villiermaux: A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – Determination of micromixing time by a simple mixing model, Chem. Eng. Sci., 51 (23), 5187 – 5192, 1996.
- [029] Bourne, John R.: Comments on the iodide/iodate method for characterizing micromixing, Chem. Eng. J., 140, 638 – 641, 2008.
- [030] Falk, Laurent und Jean-Marc Commenge: Mixing in Microsystems Comparison of Micromixers Performances – Mixing Effects in Complex Reactions, Vortrag, 2<sup>nd</sup> Workshop, Sigma Aldrich, Buchs, Switzerland, 2007.
- [031] Kölbl, A., M. Kraut und K. Schubert: The Iodide Iodate Method to Characterize Microstructured Mixing Devices, AIChE J., 54 (3), 639 – 645, 2008.
- [032] Bošković D. und S. Loebbecke: Modelling of the residence time distribution in micromixers, Chem. Eng. J., 135S, 138 – 146, 2008.
- [033] Kirschneck, Dirk und Rolf Marr: Anlagenkonzepte in der Mikroverfahrenstechnik, Chem. Ing. Tech., 78 (1 – 2), 29 – 38, 2006.
- [034] Zlokarnik, Marko: Rührtechnik am Ausklang des 20 Jahrhunderts, Chem. Ing. Tech., 71, 1138 – 1142, 1999.
- [035] Hoffmann, Marko, Michael Schlüter und Norbert Rübiger: Untersuchung der Mischvorgänge in Mikroreaktoren durch Anwendung von Micro-LIF und Micro-PIV, Chem. Ing. Tech., 79 (7), 1067 – 1075, 2007.
- [036] Himmler, Klaus und Wilfried F. Schierholz: Mischvorgänge: Klassische Methoden und Computational Fluid Dynamics in der industriellen Praxis, Chem. Ing. Tech., 76 (3), 212 – 219, 2004.

- [037] Rice, Richard W. und Richard E. Baud: The Role of Micromixing in the Scale-Up of Geometrically Similar Batch Reactors, *AIChE J.*, 36 (2), 293 – 298, 1990.
- [038] Guichardon Pierrette, Laurent Falk und Jacques Villiermaux: Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media, *Chem. Eng. Sci.*, 52 (24), 4649 – 4658, 1997.
- [039] Taylor, Rupert Anthony (Tony), W. Roy Penney und Hanh X. Vo: Scale-Up Methods for Fast Competitive Chemical Reactions in Pipeline Mixers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6095 – 6102, 2005.
- [040] Sciarra, John J. und Anthony J. Monte Bovi: Study of the boric acid-glycerin complex II Formation of the complex at elevated temperatures, *J. Pharm. Sci.*, 51 (3), 238 – 242, 1962.
- [041] Allen, T. L. und R. M. Keeper: The Formation of Hypoiodous Acid and Hydrated Iodine Cation by the Hydrolysis of Iodine, 77, 2957 – 2960, 1955.
- [042] Štefanić, Igor, Klaus-Dieter Asmus und Marija Bonifačić: Quantification of iodide oxidation by trichloromethyl peroxy radicals and  $I^- + I_2$  zu  $I_3^-$  equilibrium in alcohol/water mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 2783 – 2789, 2003.
- [043] Palmer, Donald A., R. W. Ramette und R. E. Mesmer: Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution, *J. Solution Chem.*, 13 (9), 673 – 683, 1984.
- [044] Handa, Takashi und Hirofumi Yajima: On the blue color of triiodide ions in starch and starch fractions. I. Characterization and assignment of absorption and circular dichroism spectra of triiodide ions in amylase, *Biopolymers*, 18, 873 – 886, 1979.
- [045] Barraqué, Christian, Jacques Vedel und Bernard Trémillon : Constantes de formation des complexes iode-iodure dans les melanges eau-acetonitrile et eau-ethanol. Coefficients de solvatation de l'anion  $I_3^-$ , *Anal. Chim. Acta*, 46, 263 – 269, 1969.
- [046] Hayakawa, Katumitu und Sumio Nakamura: The Determination of the Formation Constants of the Triiodide Ion in Water-Alcohol Mixed Solvents at Various Temperature, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50 (3), 566 – 569, 1977.
- [047] Katzin, Leonard I. und Elizabeth Gebert: The Iodide-Iodine-Triiodide Equilibrium and Ion Activity Coefficient Ratios, 77, 5814 – 5819, 1955.

- 
- [048] Darrall, K. G. und G. Oldham: The Diffusion Coefficients of the Tri-iodide Ion in Aqueous Solutions, *J. Chem. Soc.*, 2584 – 2586, 1968.
- [049] Metzner, A. B. und R. E. Otto: Agitation of Non-Newtonian Fluids, *AIChE J.*, 3 (1), 3 – 10, 1957.
- [050] Metzner, A. B., R. H. Feehs, Hector Lopez Ramos, R. E. Otto und J. D. Tuthill: Agitation of Viscous Newtonian and Non-Newtonian fluids, *AIChE J.*, 7 (1), 3 – 9, 1961.
- [051] Kunowa, Kathrin: Untersuchung von Mikrovermischung in Polymerisationsreaktoren am Beispiel konkurrierender Parallelreaktionen, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2007.
- [052] Thorsten Grebe: Simulation und Modellierung des Mischverhaltens von Taylor-Couette-Reaktoren, Dissertation, Universität Paderborn, 2004.
- [053] Meisel, I.: Modellierung und Bewertung von Strömung und Transport in einem elektrisch erregten Mikromischer, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2004.
- [054] Bohm, S., K. Greiner, S. de Vries und A. van den Berg: A rapid vortex micromixer for studying high-speed chemical reactions, *Proceedings of Micro Total Analysis Systems Micro TAS Conference*, 2001.
- [055] Azzawi, A., M. Kroschel und O. Stange: Kontinuierliche Partikelfällung in einem neuartigen Mikromischer, *Chem. Ing. Tech.*, 77 (8), 1227 – 1228, 2005.
- [056] Engler, M., T. Kiefer, N. Kockmann und P. Woias: Schnelle konvektive Mikromischer mit hohem Durchsatz für die chemische Produktion, *Chem. Ing. Tech.*, 77 (8), 992 – 993, 2005.
- [057] Deerberg, G., J. Grän-Heedfeld und T. Hennig: Mischcharakteristik eines T-förmigen Mikromischers, *Chem. Ing. Tech.*, 77 (8), 1059, 2005.
- [058] Köhler, J. Michael, Jörg Wagner, Jens Albert, Günter Mayer und Uwe Hübner: Bildung von Goldnanopartikeln und Nanopartikelaggregaten in statischen Mikromischern in Gegenwart von Rinderserumalbumin (BSA), *Chem. Ing. Tech.*, 77 (7), 867 – 873, 2005.
- [059] Löb, P, V. Hessel, H. Löwe und C. Hofmann: Bromierungsreaktionen in Mikromischer-Rohr-Reaktoren, *Chem. Ing. Tech.*, 76 (9), 1325 – 1326, 2004.

- [060] Werner, Bernd, Volker Hessel und Patrick Löb: Mischer mit mikrostrukturierten Folien für chemische Produktionsaufgaben, *Chem. Ing. Tech.*, 76 (5), 567 – 574, 2004.
- [061] Pennemann, Helmut, Steffen Hardt, Volker Hessel, Patrick Löb und Frank Weise: Flüssig/Flüssig-Dispergierung im Interdigital-Mikromischer, *Chem. Ing. Tech.*, 76 (5), 651 – 659, 2004.
- [062] Hessel, Volker, Christophe Serra, Holger Löwe und Georges Hadziioannou: Polymerisationen in mikrostrukturierten Reaktoren: Ein Überblick, *Chem. Ing. Tech.*, 77 (11), 1693 – 1714, 2005.
- [063] Bottausci, Frederic, Igor Mezić, Carl D. Meinhart und Caroline Cardonne: Mixing in the shear superposition micromixer: three-dimensional analysis, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362, 1001 – 1018, 2004.
- [064] Hardt, S., K. S. Drese, V. Hessel und F. Schönfeld: Passive micromixers for applications in the microreactor and  $\mu$ TAS fields, *Microfluid. Nanofluid.*, 1, 108 – 118, 2005.
- [065] Yoshida, Jun-ichi, Aiichiro Nagaki, Takeshi Iwasaki und Seiji Suga: Enhancement of Chemical Selectivity by Microreaktors, *Chem. Eng. Technol.*, 28 (3), 259 – 266, 2005.
- [066] Johnson, Brian K. und Robert K. Prud'homme: Chemical Processing and Micromixing in Confined Impinging Jets, *AIChE J.*, 49 (9), 2264 – 2282, 2003.
- [067] Knösche, Carsten Michael: Wärmeabfuhr und Rückvermischung in mikrostrukturierten Apparaten, *Chem. Ing. Tech.*, 77 (11), 1715 – 1722, 2005.
- [068] Racina, Anna, Matej Požarnik und Matthias Kind: Experimentelle Untersuchung zur Makro- und Mesovermischung im Taylor-Couette-Reaktor mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF), *Chem. Ing. Tech.*, 77 (10), 1621 – 1626, 2005.
- [069] Pfeifer, Peter, Lothar Bohn, Oliver Görke, K. Haas-Santo, U. Schygulla und Klaus Schubert: Mikrostrukturmischer für Gasphasenprozesse – Herstellung, Charakterisierung und Anwendungsmöglichkeiten, *Chem. Ing. Tech.*, 76 (5), 607 – 613, 2004.
- [070] Bothe, Dieter, Carsten Stemich und Hans-Joachim Warnecke: Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 1: Numerische Simulation und Beurteilung des Strömungsmischens, *Chem. Ing. Tech.*, 76 (10), 1480 – 1484, 2004.

- 
- [071] Schlüter, Michael, Marko Hoffmann und Norbert Rübiger: Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 2: Experimentelle Untersuchung des Strömungsmischens, Chem. Ing. Tech., 76 (11), 1682 – 1688, 2004.
- [072] Kockmann, Norbert, Michael Engler und Peter Woias: Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 3: Konvektives Mischen und chemische Reaktionen, Chem. Ing. Tech., 76 (12), 1777 – 1783, 2004.
- [073] David, René, Hans-Günther Lintz und Jacques Villerrmaux: Untersuchung der Durchmischung in kontinuierlich betriebenen Reaktoren mit Hilfe von chemischen Reaktionen, Chem. Ing. Tech., 56 (2), 104 – 110, 1984.
- [074] Barthole, Jean-Pierre, René David und Jacques Villerrmaux: Eine neue chemische Methode zur Untersuchung des Mikrovermischungsgrades in Rührbehältern, Chem. Ing. Tech., 56 (1), 63, 1984.
- [075] Wengeler, Robert, Franky Ruslim, Hermann Nirschl und Till Merkel: Dispergierung feindisperses Agglomerate mit Mikro-Dispergiererelementen, Chem. Ing. Tech., 76 (5), 659 – 662, 2004.
- [076] Herbo, C. und J. Sigalla : Principes de l'iodimétrie absorptiométrique, Anal. Chim. Acta, 17, 199 – 207, 1957.
- [077] Stief, Thomas, Otto-Ulrich Langer und Klaus Schubert: Numerische Untersuchungen zur optimalen Wärmeleitfähigkeit in Mikrowärmeübertragerstrukturen, Chem. Ing. Tech., 70, 1539 – 1544, 1998.
- [078] Stief, Thomas, Otto-Ulrich Langer und Klaus Schubert: Numerical Investigations of Optimal Heat Conductivity in Micro Heat Exchangers, Chem. Eng. Technol., 21 (4), 297 – 303, 1999.
- [079] Gestrich, W. und R. Kerber: Reaktive Strömungsmarkierung – ein ergänzendes Kriterium zur Umsatzberechnung über die Verweilzeitverteilung, Chem. Ing. Tech., 41 (22), 1222 – 1231, 1969.
- [080] Chen, G. G., G. S. Luo, S. W. Li, J. H. Xu und J. D. Wang: Experimental Approaches for Understanding Mixing Performance of a Minireactor, AIChE J., 51 (11), 2923 – 2929, 2005.

- [081] Takamatsu, Takeichiro, Tatsuro Sawada und Noboru Izumozaki: Micromixing Models in a Continuous Flow Chemical Reactor, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 4 (1), 81 – 86, 1971.
- [082] Hansmann, F., A. Kramer, H. Ohgke, H. Strobel, M. Müller und G. Geerling: Lava-sept als Alternative für PVP-Iod zur präoperativen Antiseptik in der Ophthalmochirurgie, *Ophthalmologe*, 102, 1043 – 1050, 2005.
- [083] Kaneniwa, Nobuyoshi, Akiko Ikekawa und Husako Hayase: Influence of Molecular Weight of Polyethylene Glycol on Interaction between Polyethylene Glycol and Iodine, *Chem. Pharm. Bull.*, 22 (11), 2635 – 2641, 1974.
- [084] Kaneniwa, Nobuyoshi und Akiko Ikekawa: Interaction between Iodine and Polyvinylpyrrolidone or  $\alpha$ -Pyrrolidone, *Chem. Pharm. Bull.*, 22 (12), 2990 – 2998, 1974.
- [085] Cesàro Attilio und David A. Brant: The Interaction of Carboxymethylamylose and Diethylaminoethylamylose with Iodine, *Biopolymers*, 16, 983 – 1006, 1977.
- [086] Gaillard, Blanche D. E., Norman S. Thompson und J. Morak: The interaction of polysaccharides with iodine Part I. Investigation of the general nature of the reaction, *Carbohydr. Res.*, 11, 509 – 519, 1969.
- [087] Gaillard, Blanche D. E. und Norman S. Thompson: The interaction of polysaccharides with iodine Part II. The behaviour of xylans in different salt solutions, *Carbohydr. Res.*, 18, 137 – 146, 1971.
- [088] Zwick, M. M.: Poly(vinyl Alcohol)-Iodine Complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2393 – 2424, 1965.
- [089] Nisizawa, Mizuho: Studies on Irradiation of Agar-Agar in the Solid State – On the Changes of Visible Absorption Spectra and Viscosity of the Agar-Agar/Iodine Complex Produced by Irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, 19 (2), 131 – 135, 1982.
- [090] Kin, N. M. K. Ng Ying und W. Yaphe: Properties of Agar: Parameters Affecting Gel-Formation and the Agarose-Iodine Reaction, *Carbohydr. Res.*, 25, 379 – 385, 1972.
- [091] Wang, Yang und Allan J. Easteal: Interaction Between Iodine and Ethyl Cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1303 – 1314, 1999.
- [092] Liang, Joan-Nan, C. J. Knauss und R. R. Myers: Conformational study by intrinsic viscosities of the starch-iodine complex, *Rheol. Acta*, 13, 740 – 744, 1974.
- [093] Lin, W. W. und D. J. Lee: Micromixing effects in aerated stirred tank, *Chem. Eng. Sci.*, 52, 3837 – 3842, 1997.

- 
- [094] Liu, C. I. und D. J. Lee: Micromixing effects in a couette flow reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 2883 – 2888, 1999.
- [095] Hessel, Volker, Holger Löwe und Friedhelm Schönfeld: Micromixers – a review on passive and active mixing principles, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2479 – 2501, 2005.
- [096] Furuichi, R., I. Matsuzaki, R. Simic und H. A. Liebhafsky: Rate of the Dushman Reaction at Low Iodide Concentrations. Experimental Method and Temperature Coefficient, *Inorg. Chem.*, 11 (6), 952 – 955, 1972.
- [097] Furuichi, Ryusaburo und Herman A. Liebhafsky: Radioactive Iodine Exchange and the Dushman Reaction, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (7), 2008 – 2010, 1973.
- [098] Furuichi, Ryusaburo und Herman A. Liebhafsky: Rate of the Dushman Reaction in Iodic Acid at Low Iodide Concentration. Complexity of Iodic Acid, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (3), 745 – 750, 1975.
- [099] Liebhafsky, Herman A. und Glenn M. Roe: The Detailed Mechanism of the Dushman Reaction Explored by Computer, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11, 693 – 703, 1979.
- [100] Xie, Yi, Michael R. McDonald und Dale W. Margerum: Mechanism of the Reaction between Iodate and Iodide Ions in Acid Solutions (Dushman Reaction), *Inorg. Chem.*, 38, 3938 – 3940, 1999.
- [101] Schmitz, G.: Kinetics of the Dushman reaction at low I- concentrations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 4041 – 4044, 2000.
- [102] Stemich, Carsten: Theoretische und numerische Untersuchung des Strömungsmischens in einem T-förmigen Mikromischer, Dissertation, Universität Paderborn, 2006.
- [103] Fox, Rodney O.: On the relationship between Lagrangian micromixing models and computational fluid dynamics, *Chem. Eng. Process.*, 37, 521 – 535, 1998.
- [104] Villiermaux, Emmanuel und Jérôme Duplat: Mixing is an aggregation process, *C. R. Mecanique*, 331, 515 – 523, 2003.
- [105] Villiermaux, J.: Trajectory Length Distribution (TLD), a Novel Concept to Characterize Mixing in Flow Systems, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (10), 1939 – 1946, 1996.
- [106] Falk, Laurent und Jacques Villiermaux: Numerical Scale-Up and Design of High-Efficiency Mixers for Control and Optimisation of the Yield and Selectivity in Chemical Reactors, *Appl. Therm. Eng.*, 17 (8 – 10), 845 – 859, 1997.

- [107] Kling, Kerstin und Dieter Mewes: Visualisieren des Mikro- und Makromischens mit Hilfe zweier fluoreszierender und chemisch reagierender Farbstoffe, *Chem. Ing. Tech.*, 75 (12), 1844 – 184, 2003.
- [108] Haverkamp, Verena, Wolfgang Ehrfeld, Klaus Gebauer, Volker Hessel, Holger Löwe, Thomas Richter und Christian Wille: The potential of micromixers for contacting of disperse liquid phases, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 617 – 624, 1999.
- [109] O’Keefe, Dennis R. und John H. Norman: Vapor Pressure, Iodine Solubility, and Hydrogen Solubility of Hydrogen Iodide-Iodine Solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 27, 77 – 80, 1982.
- [110] Hayashi, Sadao, Mineko Kobayashi, Hirofusa Shirai und Nobumasa Hojo: Molar Absorption Coefficient of the Iodine Molecule in the Blue Complex between Partially Formalized Poly(vinyl alcohol) and Iodine-Iodide, *Angew. Makromol. Chem.*, 179, 1397 – 1401, 1978.
- [111] Handa, Takashi und Hirofumi Yajima: On the Blue Color of Triiodide Ions in Starch and Starch Fractions. I. Characterization and Assignment of Absorption and Circular Dichroism Spectra of Triiodide Ions in Amylose, *Biopolymers*, 18, 873 – 886, 1979.
- [112] Buxton, George V. und Robin M. Sellers: Radiation-induced Redox Reactions of Iodine Species in Aqueous Solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 81, 449 – 471, 1985.
- [113] Gradl, Johannes, Hans-Christoph Schwarzer, Florian Schwertfirm, Michael Manhart, Wolfgang Peukert: Precipitation of nanoparticles in a T-mixer: Coupling the particle population dynamics with hydrodynamics through direct numerical simulation, *Chem. Eng. Process.*, 45, 908 – 916, 2006.
- [114] Nagasawa, Hideharu, Nobuaki Aoki und Kazuhiro Mae: Design of a New Micromixer for Instant Mixing Based on the Collision of Micro Segments, *Chem. Eng. Technol.*, 28 (3), 324 – 330, 2005.
- [115] Torbacke, Marika: On the Influence of Mixing and Scaling-Up in Semi-Batch Reaction Crystallization, Dissertation, Royal Institute of Technology Stockholm, 2001.
- [116] Mao, K. W. und H. L. Toor: A Diffusion Model For Reactions With Turbulent Mixing, *AIChE J.*, 16 (1), 49 – 52, 1970.
- [117] Kipke, Klaus: Rühren von dünnflüssigen und mittelviskosen Medien, *Chem. Ing. Tech.*, 51 (5), 430 – 436, 1979.

- [118] Zlokarnik, Marko: Rührtechnik Theorie und Praxis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.
- [119] General Chemistry Laboratories: Determination of the Iodine-Triiodide Equilibrium Constant, University of Alberta, 2001.
- [120] Liepe, F., R. Sperling, S. Jembere: Rührwerke. Theoretische Grundlagen, Auslegung und Bewertung, FH Anhalt, Köthen, 1998.
- [121] Baerns, M., A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken: Technische Chemie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [122] Kraume, Matthias: Mischen und Rühren, Grundlagen und moderne Verfahren, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [123] Danckwerts, P. V.: Continuous flow systems. Distribution of residence times, Chem. Eng. Sci., 2, 1-13, 1953.
- [124] Pahl, M. H., T. Wehry: Mischer für hochviskose Medien, Universität Paderborn, 2005.
- [125] Kulicke, W.-M., C. Clasen: Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes, Springer Verlag, Berlin, 2004.

## 12 Anhang

### 12.1 Veröffentlichungen

Kunowa, Kathrin; Schmidt-Lehr, Sebastian; Pauer, Werner; Moritz, Hans-Ulrich; Schwede, Christian "Characterization of mixing efficiency in polymerization reactors using competitive-parallel reactions" *Macromolecular Symposia* (2007), 259 (Polymer Reaction Engineering-International Workshop, 2007), 32-41.

Kölbl, A.; Schmidt-Lehr, S. "The iodide iodate reaction method: The choice of the acid" *Chemical Engineering Science* (2010), 1897-1901.

## **12.2 Versicherung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt, sowie diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form vorher noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt zu haben. Die eingereichte Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Hamburg, den 21.01.2019

Sebastian Schmidt-Lehr