

Anne-Laura Sengen

Studien zur Bewertung statischer Mischereinbauten in Millikanälen am Beispiel des Miprowa[®] Reaktorkonzeptes

Statische Mischereinbauten in Millikanälen

**Studien zur Bewertung statischer Mischereinbauten
in Millikanälen am Beispiel des
Miprowa® Reaktorkonzeptes**

Dissertation
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieurin
der
Fakultät für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Anne-Laura Sengen
aus Bocholt

Bochum 2023

Dissertation eingereicht am: 23.05.2022

Tag der mündlichen Prüfung: 25.08.2022

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing Marcus Grünewald

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Anne-Laura Sengen

**Studien zur Bewertung statischer Mischereinbauten
in Millikanälen am Beispiel des
Miprowa® Reaktorkonzeptes**

Statische Mischereinbauten in Millikanälen

Shaker Verlag
Düren 2023

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2023

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8991-2

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.

Albert Einstein

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik des Instituts für Thermo- und Fluidodynamik der Fakultät Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann für die Übernahme des Koreferats und Frau Prof. Dr. Francesca di Mare danke ich für die Einnahme des Prüfungsvorsitzes.

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung von Herrn Heck und durch die vielen Debatten und Ideen zusammen mit Herrn Herbstritt und Herrn Kuwertz nicht möglich gewesen. Zu den Ergebnissen und dem Gelingen haben auch die Studien-, Bachelor-, Masterarbeiter und der ein oder andere HiWi beigetragen, denen ich an dieser Stelle auf das Herzlichste danken möchte. In alphabetischer Reihenfolge sind da zu nennen: Steffen Boehnke, Nora Bontke, Andreas Bruckmoser, Jonathan Fricke, Leonard Gingheim, Markus Grabbelus, Mirko Hammerl, Kenneth Kache, Marvin Keus, Salih Kutay, Kawsalyan Navaratnam, Philipp Schrief, Alexander Trilling, Theresa Weschta und Maik Wilkus.

Ein großes Dankeschön gilt allen meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für ihre Hilfsbereitschaft, die tolle Promotionszeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Hervorheben möchte ich Julia für ihre Unterstützung auf den letzten Metern. Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Bürokollegen Gordana, Arnulf und Esther. Ohne Goci wäre meine Zeit am Lehrstuhl vermutlich nicht so *abwechselhaft* gewesen, ohne Arnulf hätte ich nicht so viele Kickerpartien gewinnen können. Esther möchte ich für so Vieles danken. Angefangen bei all den gemeinsamen Lauf- und Yogaminuten, der ganzen Schokolade die unser Büro vernichtet (besser gesagt: inhaliert) hat und vor allem für ihren kühlen und rationalen Verstand.

Bedanken möchte ich mich bei so manchen Doktoranden der MV und FVT der TU Dortmund, der TTD der TU Darmstadt, des IMS der TU Hamburg, dem ICTV der TU Braunschweig für ihre moralische und fachliche Unterstützung. Vielen Dank an Rebecca für die Minuten des Diskutierens, Lachens, Aufregens und Schweigens. Ein lieber Dank geht an meine Eltern und an meinen Zwillingbruder. Ich bin wirklich sehr dankbar, dass es euch gibt.

Kurzfassung

Die Miprowa[®] Reaktoren können dem Reaktorkonzept der milli- oder mikrostrukturieren Reaktoren zugeordnet werden. Diese basieren auf dem Prinzip der kontinuierlichen Prozessführung in verkleinerten inneren Strukturdimensionen.

Reaktoren, die diesem neuen Reaktorkonzept angehören, haben eine größere Kapazitätsflexibilität bei gleichzeitiger erhöhter Prozesskontrolle. Ihre volumetrischen Wärme- und Stofftransportkoeffizienten sind im Vergleich zu denen von Rührkesseln deutlich größer und daher ist dieses Reaktorkonzept insbesondere geeignet für stark exotherme und schnelle Reaktionen. Ein weiterer Vorteil von kleinen inneren Strukturdimensionen ist der damit verbundene geringe Reaktor-Hold-up, der sowohl zu einer erhöhten inhärenten Sicherheit als auch einer Einsparung von Roh- und Einsatzstoffen führt. Mit dem Skalierungskonzept bestehend aus Equaling-up und Numbering-up ist es dann möglich, trotz geringer Reaktorvolumina große Produktionskapazitäten zu erreichen. Die Sparte der Fein- und Spezialchemie mit Produktionskapazitäten von wenigen kt a^{-1} und in der Regel mehreren Prozessschritten kann von der Produktion in diesen Reaktoren profitieren.

In dieser Arbeit werden Gas/Flüssig-Strömungen in den Prozesskanälen der Miprowa[®] Reaktoren untersucht. In die rechteckigen Kanäle der Miprowa[®] Reaktoren sind statische Mischer eingeschoben, die Kammschichten genannt werden. Es werden Ergebnisse zu den Strömungsformen, dem Druckverlust, dem Wärme- und Stofftransport erreicht. Die Ergebnisse sind die Basis für eine erste Auslegungsgrundlage zur erfolgreichen Auswahl und verfahrenstechnischen Auslegung von Miprowa[®] Reaktoren als Gas/Flüssig-Reaktoren.

Die beobachteten Strömungsformen werden den Strömungsmustern Blasen- und Blasengruppenströmung zugeordnet. Für den Druckverlust wird eine kammschichtabhängige Korrelation erstellt, deren Bestimmtheitsmaß je nach Kammschicht bei 75-93 % liegt. Für den Nachweis der hohen Wärmeübertragungsfähigkeit werden zusätzlich die prozessseitigen Wärmeübergangskoeffizienten der Einphasenströmung untersucht. Die berechneten Wärmeübergangskoeffizienten sind um eine Größenordnung größer als die von Rührkesseln. Der Vergleich mit etablierten Gas/Flüssig-Reaktoren zeigt, dass die Miprowa[®] Reaktoren durch den Einschub der Kammschichten ein um circa 50 % vergrößertes Prozessfenster ermöglichen. Die Ergebnisse lassen die Empfehlung zu, dass die Miprowa[®] Reaktoren für schnelle und stark exotherme Reaktionen geeignet sind.

Abstract

Miprowa[®] reactors may be classified as millireactors or micro-structured reactors. These reactor concepts are based on the principle of continuous flow processes in spatially reduced internal structures.

Reactors that follow this new reactor concept have a higher capacity flexibility combined with increased process control. Their volumetric heat transfer and mass transfer coefficients are considerably higher than those of stirred-tank reactors. Therefore, this reactor concept is especially suitable for reactions that are as fast and high exothermic. Another advantage of reduced internal structures is the resulting low reactor holdup, which leads to increased inherent safety and allows to save raw and input materials. The scaling concept, based on equaling-up and numbering-up, enables an increase in production capacities despite smaller reactor volumes. The fine and specialty chemicals industry, which is characterised by production capacities amounting to small t a^{-1} figures and production processes that usually encompass several process steps, can benefit from production in these new reactors.

This study examines gas/liquid flows in the process channels of Miprowa[®] reactors. Static mixers, also referred to as comb layers, are inserted into the rectangular channels of Miprowa[®] reactors. The results gleaned relate to flow forms, pressure loss, heat transfer and mass transfer. They serve to establish first principles to successfully characterise Miprowa[®] reactors as gas/liquid reactors and determine their design in terms of process engineering.

The flow forms observed fall into the categories of bubble flow and cluster bubble flow. As regards pressure loss, a comb layer-related correlation is drawn up, reaching an accuracy of between 75-93 % depending on the comb layer. In order to demonstrate the high heat transfer capacity, the process related heat transfer coefficients of the single-phase flow are determined experimentally. The calculated heat transfer coefficients exceed those of stirred-tank reactors by one order of magnitude. The comparison with already established gas/liquid reactor technologies shows that Miprowa[®] reactors can increase the process window by about 50 %. The results suggest that use of the Miprowa[®] reactor may be recommended for reactions that are as fast and high exothermic.

Nomenklatur

Symbole:

a_{Ph}	effektive Phasengrenzfläche	$m^2 m^{-3}$
A	Fläche	m^2
c	Konzentration	$mol l^{-1}$
c_p	spezifische Wärmekapazität für konstanten Druck	$J kg^{-1} K^{-1}$
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	$kJ mol^{-1}$
d	Durchmesser	m
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
E	Enhancement-Faktor	-
E_A	Aktivierungsenergie	$J mol^{-1}$
g	Erdbeschleunigung	$m s^{-2}$
\dot{G}	Massenstromdichte	$kg m^{-2} s^{-1}$
He	Henry-Koeffizient	$mol l^{-1} atm^{-1}$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$W m^{-2} K^{-1}$
k_0	Stoßfaktor	-
k_G	gasseitiger Stoffübergangskoeffizient	$m s^{-1}$
k_L	flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient	$m s^{-1}$
$k_L a_{Ph}$	volumetrischer flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient	s^{-1}
L	Länge	m
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	$kg s^{-1}$
M	molare Masse	$kg mol^{-1}$
n	Kanalanzahl	-
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$mol s^{-1}$
p	Druck	Pa
pH	pH-Wert	-
\dot{Q}	Wärmestrom	W
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$mol m^{-3} s^{-1}$
R	universelle Gaskonstante	$J mol^{-1} K^{-1}$
s_W	Wandstärke	m
t	Zeit	s

T	Temperatur	K
u	Geschwindigkeit	m s^{-1}
U	Umfang	m
w	Stegabstand	m
V	Volumen	m^3
V_{eff}	effektives Fluidvolumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
x	Gasanteil	kg kg^{-1}
X	Umsatz	-
z	Stegbreite	m

Griechische Symbole:

α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
β	Anstellwinkel	$^{\circ}$
δ	Filmdicke	m
Δ	Differenz	-
ϵ	volumenbezogene Leistungsdissipation	W m^{-3}
ε	Gasgehalt	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$
η	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ϑ	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ν	Reaktionsstöchiometriezahl	-
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Grenzflächenspannung	N m^{-1}
ϕ	Zweiphasenmultiplikator	-
τ	Verweilzeit	s
τ_u	Schubspannung der Geschwindigkeit u	N m^{-2}
φ	Neigungswinkel von Kanalachse zur Horizontalen	$^{\circ}$
χ	Lockhart-Martinelli-Parameter	-

Chemische Verbindungen:

Ar	Argon
C ₃ H ₈ O	Isopropanol
C ₇ H ₇ F	Benzylfluorid
C ₇ H ₈	Toluol
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
F ₂	Fluor
H ₂ O	Wasser
HCl	Salzsäure
N ₂	Stickstoff
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natronlauge
NH ₃	Ammoniak

Dimensionslose Kennzahlen:

<i>Ha</i>	Hatta-Zahl
<i>Nu</i>	Nußelt-Zahl
<i>Pe</i>	Péclet-Zahl
<i>Pr</i>	Prandtl-Zahl
<i>Re</i>	Reynolds-Zahl
<i>We</i>	Weber-Zahl

Indizes:

0	auf den leeren Strömungsquerschnitt bezogen
aus	austretend aus dem Kanal
aq	<i>aqueous</i> (deutsch: wässrige Lösung)
c	<i>critical</i> (deutsch: kritisch)
EF	Eingangsflansch
ein	eintretend in den Kanal
exp	experimentell
G	<i>gaseous</i> (deutsch: Gas)
ges	gesamt
i	Phase
j	Komponente
K	Kanal
L	<i>liquid</i> (deutsch: Flüssigkeit)
LK	Leerkanal
nor	normiert
Ph	Phasengrenzfläche
PF	Prozessfluid
Q	Querschnitt
R	Reaktor
red	reduziert
SF	Servicefluid
W	Wand
*	gesättigt

Abkürzungen:

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
DIN	deutsche Industrienorm
fps	<i>frames per second</i>
exp.	experimentell
Gew.-%	Gewichtsprozent
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
KS	Kammschicht
konst.	konstant
theor.	theoretisch
Vol.-%	Volumenprozent

Gas/Flüssig-Strömungen: Begriffe, Definitionen, Formeln und Beziehungen

Deren Grundvoraussetzung sind konstante Systemeigenschaften quer zur Strömungsrichtung. Die Formeln und Beziehungen sind den folgenden Quellen entnommen: Huhn und Wolf¹ (Seiten 4-6), Kraume² (Seiten 537, 538).

$$\text{Gesamt volumen: } V_{\text{ges}} = V_G + V_L$$

$$\text{Gesamt volumenstrom: } \dot{V}_{\text{ges}} = \dot{V}_G + \dot{V}_L$$

$$\text{Gasgehalt: } \varepsilon = \frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_{\text{ges}}}$$

$$\text{Gesamtmasse: } m_{\text{ges}} = m_G + m_L$$

$$\text{Gesamtmassenstrom: } \dot{m}_{\text{ges}} = \dot{m}_G + \dot{m}_L$$

$$\text{Gasanteil (Massengasgehalt): } x_G = \frac{\dot{m}_G}{\dot{m}_{\text{ges}}}$$

$$\text{gesamtdurchströmte Querschnittsfläche: } A_Q = A_G + A_L$$

$$\text{Gesamtmassenstromdichte: } \dot{G}_{\text{ges}} = \frac{\dot{m}_{\text{ges}}}{A_Q}$$

$$\text{Gesamtlerrohrgeschwindigkeit: } u_0 = u_{G,0} + u_{L,0}$$

$$\text{Gaslerrohrgeschwindigkeit: } u_{G,0} = \frac{\dot{V}_G}{A_Q} = x_G \cdot \frac{\dot{G}_{\text{ges}}}{\rho_G} = \varepsilon u_G$$

$$\text{Flüssigkeitslerrohrgeschwindigkeit: } u_{L,0} = \frac{\dot{V}_L}{A_Q} = (1 - x_G) \frac{\dot{G}_{\text{ges}}}{\rho_L} = (1 - \varepsilon) u_L$$

$$\text{mittlere Gasgeschwindigkeit: } u_G = \frac{\dot{V}_G}{A_G} = \frac{\dot{V}_G}{\varepsilon A_Q}$$

$$\text{mittlere Flüssigkeitsgeschwindigkeit: } u_L = \frac{\dot{V}_L}{A_L} = \frac{\dot{V}_L}{(1-\varepsilon)A_Q}$$

$$\text{Flüssigkeits/Gas-Verhältnis: } \frac{L}{G} = \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_G}$$

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vi
Abstract	viii
Verzeichnisse	xiv
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Aufbau der Arbeit	4
2 Die Miprowa® Technologie	5
3 Stand des Wissens zu Gas/Flüssig-Strömungen	9
3.1 Strömungsmuster und Strömungskarten	10
3.2 Fließmodelle	15
3.3 Druckverlust	17
3.4 Wärmetransport	23
3.5 Stofftransport	26
4 Planung, Durchführung und Auswertung der Experimente	33
4.1 Messfenster	33
4.2 Experimentelle Untersuchung zu Strömungsmustern	35
4.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung der Experimente	35
4.2.2 Auswertung der Experimente und Erstellen der Strömungskarten	36
4.3 Experimentelle Untersuchungen zum Druckverlust	38
4.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung zum Druckverlust	38
4.3.2 Versuchsauswertung der Messungen zum Druckverlust	39
4.4 Experimentelle Untersuchungen zum Wärmetransport	40
4.4.1 Wärmedurchgang des gasförmig/flüssigdurchströmten Miprowa .	41
4.4.2 Wärmeübergang im flüssigdurchströmten Miprowa	42
4.4.3 Versuchsauswertung für den Wärmedurchgang und -übergang .	45
4.5 Experimentelle Untersuchungen zum Stofftransport	48
4.5.1 Versuchsplanung und -durchführung	48

4.5.2	Versuchsauswertung	51
5	Ergebnisse der Experimente	53
5.1	Strömungsmuster und Strömungskarten	53
5.2	Druckverlustcharakteristiken	61
5.2.1	Einflüsse von Gas- und der Flüssigkeitsphase auf den Druckverlust	61
5.2.2	Einfluss der Kammschichtgeometrie für unterschiedliche Flüssigkeits- und Gasvolumenströme auf die Druckverlustcharakteristik . . .	68
5.2.3	Einfluss von Stoffeigenschaften auf die Druckverlustcharakteristik	72
5.2.4	Korrelationen der Druckverlustwerte	75
5.3	Wärmetransport in Miprowa® Kanälen	81
5.3.1	Wärmedurchgang des gasförmig/flüssigdurchströmten Miprowa .	81
5.3.2	Wärmeübergang im flüssigdurchströmten Miprowa	86
5.3.3	Nußelt-Korrelation für den prozessseitigen Wärmeübergang . . .	92
5.4	Stofftransport innerhalb Gas/Flüssig-Strömungen	97
5.4.1	Flüssigkeitsseitiger volumetrischer Stofftransportkoeffizient . . .	97
5.4.2	Stoffaustauschleistung	100
5.5	Abschließende Diskussion und Prozessfenster	103
6	Skalierungskonzept der Miprowa® Reaktoren	107
6.1	Serielle Verschaltung	108
6.2	Gleichverteilung auf n -parallele Kanäle	111
7	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Literaturverzeichnis	I
	Tabellenverzeichnis	XV
	Abbildungsverzeichnis	XVII
A	Anhang	XIX
A.1	Tabellarische Literaturüberblicke zu Kapitel 3	XIX
A.2	Stoffwerte und Materialeigenschaften	XXVIII
A.3	Technische Zeichnungen	XXXI
A.4	Weitere Ergebnisse	XXXII
	Veröffentlichungen	XXXV