

Bildgebende UV/VIS-Spektroskopie zur Untersuchung des Einflusses der Fluidodynamik auf die Entstehung von Haupt- und Nebenprodukt in schnellen konkurrierenden konsekutiven Gas-Flüssig-Reaktionen

Felix Kexel¹, Alexandra von Kameke¹, Martin Oßberger², Marko Hoffmann¹, Peter Klüfers² und Michael Schlüter^{1,*}

DOI: 10.1002/cite.202000159



This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.



Supporting Information
available online

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume zum 65. Geburtstag gewidmet

Zur Bildung vieler Bulk-Chemikalien müssen gasförmige Stoffe mit einer kontinuierlichen flüssigen Phase vermischt und zur Reaktion gebracht werden. Häufig kommt es dabei zur Entstehung unerwünschter Nebenprodukte. Wie die Entstehung eines Nebenprodukts einer schnellen konkurrierenden Folgereaktion durch die Zeitskalen der Vermischung beeinflusst werden kann wird untersucht. Zum Einsatz kommt ein Taylor-Blasen-Experiment, bei dem die Zeitskalen der Vermischung systematisch und reproduzierbar variiert werden können. Es zeigt sich, dass der Vermischung in der Wirbelschlepe einer Blase hinsichtlich der Entstehung von Nebenprodukten eine maßgebliche Bedeutung zukommt.

Schlagwörter: Gas-Flüssig-Reaktion, Reaktive Blasenströmung, Stofftransport, Taylor-Blase, UV/VIS-Spektroskopie

Eingegangen: 21. Juli 2020; *revidiert:* 29. Oktober 2020; *akzeptiert:* 18. November 2020

Investigation of the Influence of Fluid Dynamics on the Formation of Main and By-Product in Fast Competing Consecutive Gas-Liquid Reactions Using Imaging UV/VIS-Spectroscopy

To form many bulk chemicals, gaseous substances must be mixed and reacted with a continuous liquid phase. In this research work, we systematically investigate to what extent the formation of a side product in a fast competing consecutive reaction can be influenced by the time scales of mixing. For this purpose, a Taylor bubble experiment is used, in which the time scales of mixing can be varied systematically and reproducibly. It is shown, that the mixing in the wake of a bubble is of great importance for the formation of by-products.

Keywords: Taylor bubble, Gas-liquid reactions, Mass transfer phenomena, Reactive bubbly flows, UV/VIS-Spectroscopy

1 Einleitung

Durch die sich verschärfende Ressourcenverknappung und ein gesteigertes Umweltbewusstsein in der Gesellschaft, ist es von zunehmender Bedeutung für die chemische Industrie, großskalige Prozesse weiter zu optimieren. Für Oxidationen, Hydrierungen oder Chlorierungen kommen häufig reaktive Mehrphasenströmungen zum Einsatz, bei denen

¹Felix Kexel, Dr. Alexandra von Kameke, Dr.-Ing. Marko Hoffmann, Prof. Dr.-Ing. Michael Schlüter
michael.schluter@tuhh.de

Technische Universität Hamburg, Institut für Mehrphasenströmungen, Eißendorfer Straße 38, 21073 Hamburg, Deutschland.

²Dr. Martin Oßberger, Prof. Dr. Peter Klüfers
Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie, Butenandtstraße 5–13, 81377 München, Deutschland.

eine Gasphase in einer Flüssigkeit gelöst wird und dort reagiert. Hierbei sind die Reaktionsnetzwerke häufig so komplex, dass es z. B. bei schnellen konkurrierenden Folgereaktionen zu einer Bildung von ungewünschten Nebenprodukten kommen kann. Die Effizienz solcher Prozesse wird in der Regel über die Selektivität und Ausbeute beschrieben, die am Ende des Prozesses (am Reaktorausstritt) analysiert werden [1–4]. Selektivität und Ausbeute hängen jedoch stark von lokalen Stofftransportprozessen, d. h. der Fluid-dynamik und der Reaktionskinetik ab, die i. d. R. komplex miteinander verknüpft sind und sich gegenseitig beeinflussen können [5]. Um ein besseres Verständnis dieses komplexen Zusammenspiels von Fluidodynamik, Stofftransport und chemischer Reaktion zu erlangen, kommt im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms 1740 „Reaktive Blasenströmungen“ ein gut beherrschbares und reproduzierbares Experiment mit einer hohen räumlichen und zeitlichen Auflösung zur Anwendung [6, 7]. Bei diesem Aufbau wird eine einzelne Taylor-Blase in einer Glaskapillare im Gegenstrom fixiert, wodurch eine systematische und detaillierte Untersuchung von Strömungs- und Konzentrationsfeldern im Nachlauf der Blase ermöglicht wird und sich somit der Einfluss der Fluidodynamik auf die Ausbeute und Selektivität einer chemischen Reaktion zeigen lässt.

Taylor-Blasen sind längliche, gestreckte Gasblasen in engen Kanälen oder Kapillaren, die von einem dünnen Flüssigkeitsfilm umgeben sind. Der Blasendurchmesser d_B ist nur geringfügig kleiner als der hydraulische Durchmesser D_h der Kapillare. Aufgrund ihrer definierten Umströmung, einer volumenunabhängigen Aufstiegsgeschwindigkeit und einer guten Reproduzierbarkeit eignen sich Taylor-Blasen sehr gut für die detaillierte Untersuchung schnell ablaufender Gas-Flüssig Reaktionen. Die Aufstiegsgeschwindigkeit von Taylor-Blasen ist hierbei vom Verhältnis der Auftriebskraft und der Oberflächenspannung abhängig und kann durch die Eötvös-Zahl, entsprechend Gl. (1), charakterisiert werden.

$$E_0 = (\rho_F - \rho_G)gD_h^2\sigma^{-1} \quad (1)$$

Hierbei sind ρ_F und ρ_G die Dichten der Flüssig- und Gasphase, g die Gravitationskonstante und σ die Oberflächenspannung. In vertikal angeordneten Kapillaren können zwei Strömungszustände unterschieden werden. Dominiert die Oberflächenspannung, ist eine äußerlich aufgeprägte Kraft notwendig, um die Taylorblase in Bewegung zu versetzen. Ist die Auftriebskraft dominierend, kommt es zu einem Aufsteigen der Blase, wodurch diese selbst ein Strömungsfeld induziert [8]. Basierend auf der Arbeit von White et al. und Gibson dominiert die Auftriebskraft, sofern die kritische Eötvös-Zahl $E_{0,crit} = 4$ überschritten wird [8, 9]. Somit ist der kritische Durchmesser einer Kapillare stark von den Stoffeigenschaften und insbesondere von der Oberflächenspannung abhängig. Für wässrige Systeme ergibt sich ein kritischer Innendurchmesser von $D = 5,4$ mm, während organische Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Methanol kritische Durchmesser von bis zu $D = 4,0$ mm erlauben.

Bei niedrigen Eötvös-Zahlen tritt keine Formschwingung der Blase auf und die Blase ist selbstzentrierend, sofern sie ihre längliche Form beibehält. Zudem nimmt die Blase während der Reaktion lediglich in ihrer Länge ab, bleibt dabei aber zentriert. Durch Variation des Innendurchmessers der Kapillare kann die Aufstiegsgeschwindigkeit v_B beeinflusst werden, woraus eine Variation der Kontaktzeiten der verschiedenen Phasen resultiert. Außerdem können durch die Anpassung des Kapillardurchmessers die fluidodynamischen Zeitskalen im Blasenachlauf in einem exakten Maß beeinflusst werden. Eine Einordnung der fluidodynamischen Bedingungen in der Kapillare kann anhand der Reynolds-Zahl vorgenommen werden (Gl. (2)).

$$Re = vD_h\rho_F\eta^{-1} \quad (2)$$

Als charakteristische Geschwindigkeit wird die über den Querschnitt gemittelte Strömungsgeschwindigkeit v genutzt, die notwendig ist, um die Blase im Gegenstrom zu fixieren [7, 10, 11].

Im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit wird die reproduzierbare Veränderung der fluidodynamischen Bedingungen innerhalb der Taylor-Kapillare ausgenutzt, um den Einfluss der resultierenden Zeitskalen der Vermischung auf die Bildung eines Haupt- und eines Nebenproduktes einer chemischen Gas-Flüssig Modellreaktion zu untersuchen.

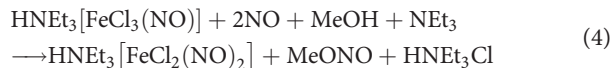
2 Material und Methoden

2.1 Chemische Systeme

Als chemisches Modellsystem dient eine Reaktion von Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich; CAS: 13478-10-9; > 99 %) und Tetraethylammoniumiodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N(I)}$ (Sigma Aldrich; CAS: 68-05-3; 98 %) mit Stickstoffmonoxid, NO (Westfalen AG, Reinheit 2.0 = 99 Vol.-%) in Methanol (ChemSolute, HPLC Gradient $\geq 99,9$ %). Die Reaktion ist konkurrierend konsekutiv, wobei in einem ersten Schritt eine Halogenido-monoritrosyleisen-Verbindung (MNIC von mononitrosyliron compound) entsteht, die mit Stickstoffmonoxid zu einem Dinitrosyl (DNIC) weiterreagiert. Das Edukt Eisenchlorid und das MNIC-Zwischenprodukt konkurrieren somit um das in der Lösung verfügbare Stickstoffmonoxid [12].

Tetraedrische Halogenido-MNICs sowie Halogenido-DNICs sind derzeit von gesteigertem Interesse in der Koordinationschemie [12], da beide Verbindungen einfache Prototypen von schwefelgebundenen Eisenverbindungen mit Bedeutung unter anderem in der Humanbiologie darstellen [13, 14]. Stabile MNICs und DNICs können in einem einfachen Verfahren bei Umgebungsbedingungen hergestellt werden. In einer ersten Modellreaktion kann auf preiswerte Edukte wie Eisenchlorid, ein Chloridsalz wie HNet_3Cl , entgastetes Methanol als Lösemittel und ein Überschuss an gereinigtem und NO_2 -freiem Stickstoffmonoxid zurückgegriffen werden. Zunächst wird, der Reaktions-

gleichung Gl. (3) folgend, das MNIC-Zwischenprodukt gebildet, unter Zugabe der Base Triethylamin wird dann die konsekutive Reaktion von MNIC zu DNIC ausgelöst, wie der Reaktionsgleichung Gl. (4) zu entnehmen ist.

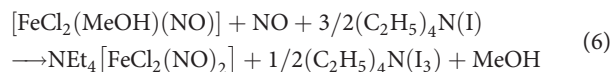


Da diese einfachen MNIC- und DNIC-Verbindungen in Methanol eine starke Lichtabsorption in unterschiedlichen Bereichen des sichtbaren Bereichs aufweisen (MNIC: 470 nm, DNIC: 700 nm), ist die Entstehung von Hauptprodukt (MNIC) und Nebenprodukt (DNIC) dieser konkurrierend konsekutiven Reaktion im Nachlauf einer NO-Blase optisch messbar, wodurch Rückschlüsse auf die Ausbeute und Selektivität des Reaktionsablaufes möglich sind. Die Extinktionskoeffizienten der beiden Produkte bei den oben genannten Wellenlängen sind in Tab. 1 geben. Jedoch zeigt eine genauere Bestimmung der kinetischen Eigenschaften der Reaktionen, dass die Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}}(\text{MNIC}) = 5.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (20 °C) und $k_{\text{obs}}(\text{DNIC}) = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (20 °C) um den Faktor 10^9 auseinander liegen [15]. Dieser enorme Unterschied in der Zeitskala macht es unmöglich, DNIC im Nachlauf der NO-Blase zu messen. Zudem sind die Konzentrationen auf 5 mM begrenzt, um ein Ausflocken zu vermeiden.

Tabelle 1. Extinktionskoeffizienten ε der beiden Reaktionsprodukte MNIC und DNIC für die Wellenlängen $\lambda_1 = 470 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 700 \text{ nm}$.

	MNIC	DNIC
$\lambda_1 = 470 \text{ nm}$	0,405	0,895
$\lambda_2 = 700 \text{ nm}$	0,051	0,195

Eine Optimierung der Zeitskalen der Reaktion wird durch das Austauschen des Chloridsalzes durch ein Iodid erreicht. Mit Eisenchlorid, das weiterhin als Ausgangsmaterial dient, und Tetraethylammoniumiodid als Iodidquelle wird die Geschwindigkeitskonstante von DNIC in Methanol auf $k_{\text{obs}} = 0.04 \text{ s}^{-1}$ (20 °C) erhöht, wodurch die Formierung von Haupt- und Nebenprodukt im Blasennachlauf ermöglicht wird. Die angepasste Reaktion folgt den Reaktionsgleichungen Gln. (5) und (6).



Die nutzbaren Absorptionsmaxima der angepassten Reaktion liegen für die Produkte MNIC ($\approx 470 \text{ nm}$) und DNIC ($\approx 700 \text{ nm}$) im sichtbaren Bereich. Dies ermöglicht

die Visualisierung und die Nachverfolgung der beiden Produkte mittels UV/VIS-Spektroskopie. Neben der beschleunigten Kinetik liegt ein weiterer Vorteil der angepassten Reaktion in der deutlich gesteigerten Konzentration der Vorlage von bis zu 75 mM unter einem 4-fachen Überschuss an Iodidsalz, was zu einem breiteren Konzentrationspektrum für die Untersuchungen der Einflüsse der Fluid-dynamik führt.

2.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Wie in Abb. 1 dargestellt, besteht der experimentelle Aufbau aus einer vertikal angeordneten Glaskapillare ($L = 300 \text{ mm}$), die mit einem darüber liegenden Vorratsbehälter verbunden ist. Der Volumenstrom in der Kapillare kann über Ventil 1 reguliert werden, sodass eine Stickstoffmonoxid-Blase im Bildausschnitt der Highspeed-Kamera (Phantom VEO640L, Objektiv: Zeiss 2/50M ZF2.0 Makro Planar) im Gegenstrom fixiert werden kann. Die Blase wird unterhalb der Kapillare über ein Septum mittels einer gasdichten Spritze (Hamilton Gastight1001, 1 mL) und einer hypodermischen Nadel (Braun Sterican Einmal-Kanüle, $0,40 \times 20 \text{ mm}$) in die Messstrecke eingebracht. Es werden zwei verschiedene Kapillaren mit Durchmessern $D_h = 4,0 \text{ mm}$ und $D_h = 5,0 \text{ mm}$ eingesetzt, um verschiedene fluiddynamische Bedingungen einzustellen. Die Bildbereiche für die bildgebende UV/VIS-Spektroskopie ergeben sich somit zu ca. $4 \times 60 \text{ mm}^2$ für die

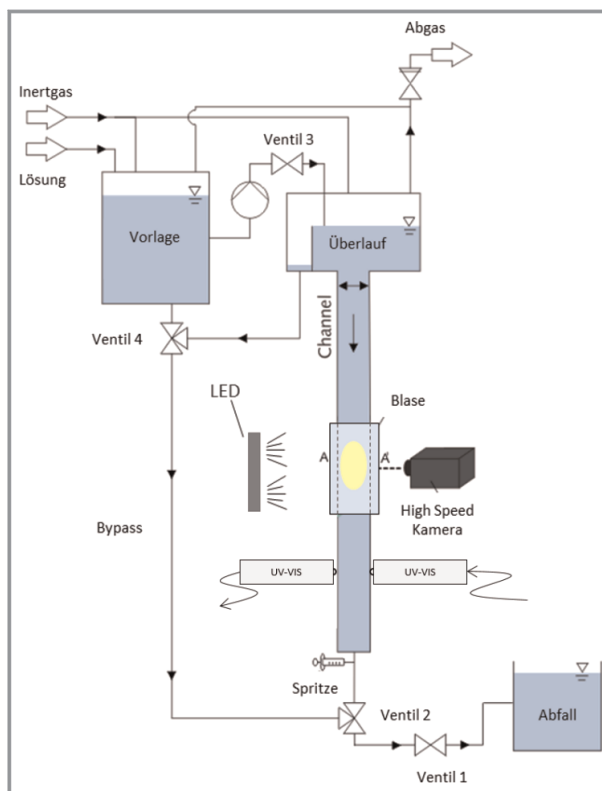


Abbildung 1. Experimenteller Aufbau

schmalere und 5×60 mm² für die breitere Kapillare. Die charakteristischen Fluidgeschwindigkeiten, um die Blasen im Sichtfeld der Kamera zu fixieren, betragen in der 4 mm Kapillare $v = 6,83 \pm 0,16$ mm s⁻¹ und in der 5 mm Kapillare $v = 31,02 \pm 1,45$ mm s⁻¹ (Tab. 2). Um den Brechungsindex zwischen Kapillare und Luft anzupassen ($n = 1,473$ bei 298 ± 1 K), ist die Kapillare mit einer Borosilikatglas-Küvette umgeben. Diese ist mit 97 Gew.-% Dimethylsulf-oxid, DMSO (Roth; CAS: 67-68-5; > 99,5 % Reinheit) und vollentsalztem Wasser gefüllt [16]. Der Vorratsbehälter ist mit einer Vorlage verbunden, in der sich die Reaktionslösung befindet. Der gesamte Aufbau ist gegenüber der Umgebung hermetisch abgeschlossen und wird vor Beginn der Experimente für 30 min mit Argon 5.0 (Westfalen AG, $\geq 99,999$ Vol.-% Reinheit) gespült, um eine sauerstofffreie Atmosphäre zu erzeugen.

Zum Ansetzen der Reaktionslösung wird ein Volumen von $V_{\text{Vorlage}} = 250$ mL Methanol für mindestens 10 min mit Argon begast, um andere in der Lösung befindliche Gase auszutreiben. Für eine Reaktionslösung mit einer Ausgangskonzentration von $c_{\text{vorlage}} = 10$ mM werden $0,497 \pm 0,001$ g Eisen(II)-chlorid und $2,572 \pm 0,001$ g Iodidsalz eingewogen und dem Methanol zugesetzt. Im Anschluss wird die gesamte Reaktionslösung erneut mit Argon gesättigt und auch während der Versuche kontinuierlich mit Argon überlagert. Hierdurch stellt sich eine konstante Temperatur von $T = 288 \pm 1$ K in der Reaktionslösung ein. Für eine weitere Messreihe wird nach demselben Vorgehen eine Lösung angesetzt, in der nur der erste Reaktionsschritt abläuft (nur MNIC wird gebildet). Hierzu wird auf die Zugabe des Iodidsalzes verzichtet. Für die Messungen im Nachlauf der Taylor-Blase wird die Reaktionslösung mit einer zweiten gasdichten Spritze (Hamilton Gastight1025, 25 mL) in die Kapillare überführt und eine Stickstoffmonoxidblase mit einem Startvolumen von $V_B = 200$ μ L injiziert. Das Stickstoffmonoxid wird vor der Anwendung mittels einer 4M-NaOH-Lösung von NO₂ befreit. Die Größenabnahme der Blase und die Reaktion werden im Gegenlicht mit der Highspeed-Kamera erfasst. Hierfür kommt die bildgebende UV/VIS-Spektroskopie zum Einsatz: Als Lichtquelle dient ein LED-Panel mit zwei verschiedenen LEDs, die einen Wellenlängenpeak von $\lambda_1 = 470 \pm 5$ nm (LED 1: Würth Elektronik, WL-TMRC THT LED) und $\lambda_2 = 700 \pm 10$ nm (LED 2: Panasonic, LN21RPX) nahe an den Absorptionsmaxima der beiden Reaktionsprodukte aufweisen. Um eine möglichst hohe zeitliche Auflösung zu erhalten, werden die

LEDs abwechselnd mit einer Frequenz von 90 Hz angesteuert, sodass sich insgesamt eine Aufnahme Frequenz von 180 Hz ergibt. Die resultierenden Grauwertbilder sind in Abb. 2 dargestellt.

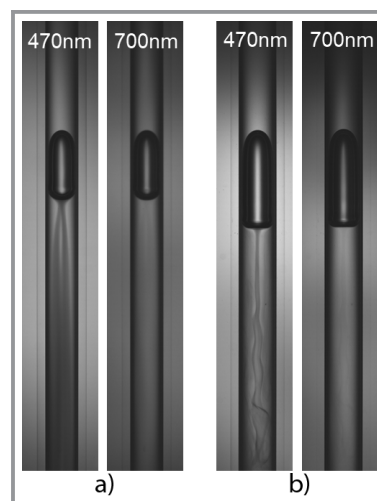


Abbildung 2. Grauwertbilder der reaktiven Taylor-Blasen in Kapillaren mit einem Durchmesser von $D_h = 4,0$ mm (a) und $5,0$ mm (b) bei einer Beleuchtung mit Wellenlängenpeaks von $\lambda_1 = 470$ nm und $\lambda_2 = 700$ nm.

Zur Validierung der bildgebenden UV/VIS-Spektroskopie wird der Reaktionsfortschritt direkt unterhalb des Kamerabildes mit einer faseroptischen Transmissionssonde, die in ein Agilent Cary 60 UV/VIS-Spektrometer eingekoppelt wird, in einem Wellenlängenbereich von $\lambda_{\text{scan}} = 900$ nm bis $\lambda_{\text{scan}} = 400$ nm vermessen. Die faseroptische Messsonde wird so angebracht, dass die Linsen der Messköpfe an der Kapillare anliegen und der Innendurchmesser der Kapillare dem Messspalt entspricht.

3 Methodenentwicklung zur Auswertung

Um aus den aufgenommenen Grauwerten die Konzentrationsfelder im Nachlauf der Blase berechnen zu können, erfolgt analog zum Messprinzip eines UV/VIS-Spektrometers eine Umrechnung über das Gesetz von Beer und Lambert (Gl. (7)).

$$E_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda dc \quad (7)$$

E_λ stellt die Extinktion dar, I_0 entspricht der Lichtintensität ohne Absorption durch Reaktant, I der Lichtintensität nach Absorption hinter der Probe, ε ist der Extinktionskoeffizient, d ist die Schichtdicke der Flüssigkeit und c die gesuchte Konzentration. Da die Produkte MNIC und DNIC

Tabelle 2. Charakteristische Kenngrößen der Taylor-Blasen in den verschiedenen Kapillaren.

Innendurchmesser D_h [mm]	4	5
Mittlere Gegenstromgeschwindigkeit v [mm s ⁻¹]	$6,83 \pm 0,16$	$31,02 \pm 1,45$
Eötvös-Zahl E_o	5,48	8,56
Reynoldszahl Re	36	207
Nachlaufströmung	laminar	turbulente Wirbelstrukturen

eine Absorption in beiden Wellenlängenbereichen der LED-Beleuchtung aufweisen, lassen sich die Extinktionen gemäß Gln. (8) und (9) addieren.

$$E_{470} = \log\left(\frac{I_{0,470}}{I_{470}}\right) = d(c_{\text{MNIC}}\varepsilon_{\text{MNIC},470} + c_{\text{DNIC}}\varepsilon_{\text{DNIC},470}) \quad (8)$$

$$E_{700} = \log\left(\frac{I_{0,700}}{I_{700}}\right) = d(c_{\text{MNIC}}\varepsilon_{\text{MNIC},700} + c_{\text{DNIC}}\varepsilon_{\text{DNIC},700}) \quad (9)$$

Die für die Auswertung notwendigen Extinktionskoeffizienten der beiden Produkte sind in Tab. 1 gegeben. Diese Werte werden mithilfe einer Konzentrationsreihe für die verwendeten Wellenlängen von $\lambda_1 = 470$ nm und $\lambda_2 = 700$ nm direkt im Messaufbau bestimmt. Der sich ergebende lineare Zusammenhang zwischen der Extinktion sowie der Konzentration gilt nach Kortüm [17] zufolge auch bei geringen Konzentrationen kleiner $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, womit das Lambert-Beer'sche Gesetz auch bei den geringen Konzentrationen in dem betrachteten Fall angewendet werden kann.

Die Schichtdicke wird vereinfacht als konstant angenommen und entspricht dem jeweiligen Kapillardurchmesser von $D_h = 4,0$ mm bzw. $D_h = 5,0$ mm. Die einfallende Lichtintensität I_0 ohne Reaktant wird für beide Wellenlängen bestimmt. Hierzu wird die mit der Reaktionslösung gefüllte Kapillare ohne Blase aufgenommen und ein Mittelwert aus jeweils 10 Grauwertbildern ermittelt. Mit allen notwendigen Informationen und Werten können die Gln. (8) und (9) miteinander verrechnet und so umgestellt werden, dass sich die Konzentrationen der beiden Produkte ergeben. Die Gleichungen werden dann für jeden Pixel einzeln gelöst. Die daraus resultierenden Konzentrationsfelder sind in Abb. 5 dargestellt und zeigen die Bildung der beiden Pro-

dukte MNIC und DNIC im Nachlauf der Blase. Mittels der eingesetzten Methodik ist es somit möglich, Rückschlüsse auf die lokale Bildung eines Haupt- und Nebenproduktes in der untersuchten Modellreaktion zu ziehen. Um die Qualität sowie die Fehler der Messung abschätzen zu können, werden aus den räumlichen sowie zeitlichen Schwankungen der Mittelwertbilder Rückschlüsse auf die Sensitivität der Messungen abgeleitet. Es zeigt sich, dass die Schwankung der Werte zeitlich und räumlich sehr ähnlich ausfällt. Aus der Schwankungsbreite der Messergebnisse bei Lichtintensität ohne Absorption durch den Reaktanten, also I_0 , ergibt sich somit eine untere Grenze für die Sensitivität der Konzentrationsbestimmung, die für das Hauptprodukt MNIC bei etwa $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ und beim Nebenprodukt DNIC bei etwa $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ liegt. Änderungen der Konzentration unterhalb dieser Werte können also nicht detektiert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur quantitativen Validierung der bildgebenden UV/VIS-Spektroskopie wird die übergetretene Stoffmenge in der Lösung bilanziert und mit der Volumenabnahme der Gasblase verglichen. Unter der Annahme, dass das über die Phasengrenzfläche übergetretene Stickstoffmonoxid direkt mit dem Eisenkomplex zu MNIC reagiert, muss der stöchiometrischen Berechnung nach Gl. (4) folgend, die Bildung von MNIC linear mit der Abnahme des Blasenvolumens korrelieren. Für die Validierung wird daher die MNIC-Stoffbilanz innerhalb eines Kontrollvolumens über den zeitlichen Verlauf aufgestellt und mit dem zur Verfügung stehenden Gasvolumen an NO aus der Blasen-schrumpfung verglichen. Hierfür wird allein der erste Reaktionsschritt zum Produkt MNIC betrachtet, indem für diese Versuche kein Iodidsalz zur Reaktionslösung hinzugegeben wird. Die gebildete Konzentration von MNIC wird über ein festgelegtes Kontrollvolumen V hinter der Blase über die Zeit von $t_{\text{obs}} = 4,2$ s (entspricht $n = 749$ Bildern sowie der Dauer des kürzesten Experiments) aufsummiert, so dass sich im Kontrollvolumen zu einem Zeitpunkt t eine Gesamtkonzentration $c(t) = \sum_{i,j} c_{i,j}(t)$ aus der Summe der gemessenen Konzentrationen in jedem Pixel (i,j) ergibt. Das Kontrollvolumen (s. roter Rahmen in Abb. 3) hat eine Höhe von 3 Pixelreihen oder eine Höhe von umgerechnet $h_{\text{KV}} = 0,067$ mm. Die Höhe des Kontrollvolumens wurde so gewählt, dass basierend auf der mittleren Strömungsgeschwindigkeit $v_g = 6,83 \text{ mm s}^{-1}$ sowie der Aufnahme-frequenz von $f_{\text{Aufnahme}} = 180 \text{ Hz}$ zwischen der Erfassung jedes blau beleuchteten Bildes im Mittel ein vollständiger Austausch des Volumens stattfindet. Die entsprechende Bilanzgleichung für die gesamte übergegangene Menge an NO aus der Konzentrationsbestimmung ΔN_{MNIC} in dem Kontrollvolumen V lautet:

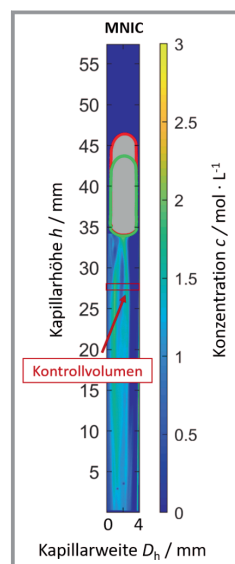


Abbildung 3. Konzentrationsfeld von MNIC im Nachlaufgebiet einer fixierten Stickstoffmonoxid-Blase in einer 4-mm-Kapillare mit Kontrollvolumen zur Validierung, Blasenstartvolumen (rot) und Endvolumen (grün).

$$\Delta N_{\text{MNIC}} = \int_0^t \dot{N}_{\text{MNIC}}(t) dt = \int_0^t (V \dot{C}(t) + C(t) \dot{V}) dt \quad (10)$$

$$\approx \sum_{t_i=1}^n \left(\frac{V \Delta C}{\Delta t} \Delta t + \frac{C(t) \Delta V}{\Delta t} \Delta t \right) \approx \sum_{t_i=1}^n C(t) \Delta V$$

Bei der Herleitung kann die Annahme getroffen werden, dass der Term $\sum_{t_i=1}^n ((V \Delta C / \Delta t) \Delta t)$ im Verhältnis klein ist, da die Änderung der Konzentration $c(t)$ im Kontrollvolumen klein und von wechselndem Vorzeichen ist. Eine Integration der Stoffmenge über das Kontrollvolumen zweier unabhängiger Messungen bei gleichbleibenden fluiddynamischen Randbedingungen ergibt jeweils, Gl. (10) folgend, eine übergegangene Stoffmenge von $\Delta N_{\text{MNIC}} = 4,197 \cdot 10^{-4}$ mol und $\Delta N_{\text{MNIC}} = 2,748 \cdot 10^{-4}$ mol.

Bei beiden Messungen nimmt das gesamte Blasenvolumen während des Beobachtungszeitraums näherungsweise linear ab. Das Anfangsvolumen der Blasen und die gesamte übergegangene Stoffmenge variieren zwischen den Messungen, da es teilweise zu unterschiedlichen Zeitverzögerungen kommt bis die Blase erfolgreich im Gegenstrom fixiert wurde. Die Bestimmung der Volumenabnahme V_B erfolgt über eine automatische Blasenerkennung. Diese basiert auf einem Matlab®-Code, der die zweite Ableitung der Grauwerte sowie einen Filter zur Kantendetektion der Blase nutzt. Das Blasenvolumen wird über deren geometrische Eigenschaften in jedem einzelnen Bild der Hochgeschwindigkeitsaufnahme bestimmt, um daraus den Koeffizienten $\Delta V_B / \Delta t$ zu bestimmen.

$$\Delta N_{\text{NO}} = V_m \int_0^t \dot{V}_B(t) dt \approx V_m \sum_{t_i=1}^n \frac{\Delta V_B}{\Delta t} \Delta t \quad (11)$$

V_m ist hier das molare Normvolumen. Für die zwei Messungen an einer fixierten Stickstoffmonoxid-Blase ergibt sich unter Vernachlässigung der Gegendiffusion anderer Gase aus der umgebenden Flüssigkeit jeweils eine übergegangene Stoffmenge von $\Delta N_{\text{NO}} = 4,654 \cdot 10^{-4}$ mol und $\Delta N_{\text{NO}} = 2,993 \cdot 10^{-4}$ mol (Gl. (11)). Die aus der Volumenabnahme und Stöchiometrie (Gl. (11)) berechneten Werte liegen mit einer Abweichung von ca. 10 % in der gleichen Größenordnung wie die aus der bildgebenden UV/VIS-Spektroskopie ermittelten Konzentrationswerte, Gl. (10), womit die Messmethode als validiert angesehen werden kann. Die gemäß Volumenabnahme übergetretene Stoffmenge ist etwas größer als die abreagierte Menge. Dies scheint plausibel, da unter Umständen nicht das gesamte Stickstoffmonoxid im Messbereich abreagiert und weiterhin gelöst bleibt, was in der Konzentrationsschleife mittels UV/VIS dann nicht detektierbar ist.

Eine besondere Herausforderung beim experimentellen Nachweis von Produkten und Folge-

produkten im Nachlauf einer Gasblase mittels bildgebender UV/VIS-Spektroskopie besteht in der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionsschritte. Bei der konkurrierenden konsekutiven Reaktion von Eisen(II)-chlorid und Iodidsalz mit Stickstoffmonoxid ist insbesondere der zweite Reaktionsschritt zum DNIC relevant ($k_{\text{obs}} = 0,04 \text{ s}^{-1}$), da dieser einer deutlich langsameren Kinetik unterliegt. Aus diesem Grund werden zunächst zuverlässige Labordaten der LMU München mit den Messungen der eingesetzten UV/VIS-Sonde im Taylor-Blase-Versuchsaufbau verglichen (Abb. 4). Es ist deutlich zu erkennen, dass im ersten Versuch ohne Iodidsalz ein charakteristischer Peak bei etwa $\lambda_1 = 470 \text{ nm}$ messbar ist, was auf das Produkt MNIC deutet. Erst wenn Iodidsalz hinzugegeben wird, tritt das charakteristische Spektrum der zweiten langsameren Reaktion auf, zu erkennen am Peak, der bei $\lambda_2 = 700 \text{ nm}$ beginnt anzusteigen. Das Auftreten dieses charakteristischen Verlaufs im UV/VIS-Spektrum zeigt, dass das Folgeprodukt DNIC im Blasenachlauf nachweisbar ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die angepasste Reaktion bei einer Ausgangskonzentration von $c_{\text{Vorlage}} = 10 \text{ mM}$ auch optisch gut sichtbar und somit verfügbar ist.

Um die Konzentrationsfelder im Nachlauf der Blase in einen fluiddynamischen Kontext einordnen zu können, werden zunächst die in beiden Kapillaren von $D_h = 4 \text{ mm}$ und $D_h = 5 \text{ mm}$ Durchmesser vorherrschenden und in Tab. 2 aufgelisteten charakteristischen Kenngrößen bestimmt. Hierzu werden die in Gln. (1) und (2) bereits eingeführte Eötvös-Zahl sowie die Reynolds-Zahl betrachtet. In den Grauwertbildern in Abb. 2 sowie in den zusätzlich zu diesem Artikel online verfügbaren Filmen (F1 und F2) ist

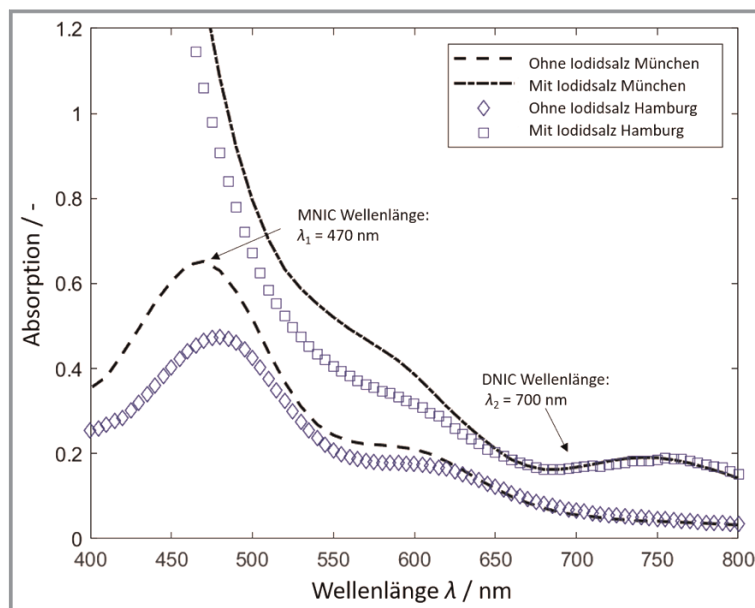


Abbildung 4. UV/VIS-Spektren für die MNIC-DNIC-Reaktion. Dargestellt ist der Vergleich von Labordaten aus München (gestrichelt) mit Messungen am Versuchsaufbau in Hamburg (Symbole) für die Reaktionsprodukte ohne Iodidsalz (Raute) und mit Iodidsalz (Quadrat).

zudem bereits deutlich erkennbar, dass sich in der Kapillare mit einem Durchmesser von 4 mm (Abb. 2a) eine stationäre, geordnete Nachlaufströmung an der Taylor-Blase einstellt, wohingegen es in der 5-mm-Kapillare (Abb. 2b) zu einer instationären, ungeordneten Nachlaufströmung mit dreidimensionaler Vermischung kommt. Beide Strömungsbilder zeigen keinen Hinweis auf eine zeitlich persistente Rückströmung hinter der Blase. Die Bewertung der Vermischungsstrukturen in der Wirbelschlepe erfolgt anhand der charakteristischen Eötvös- und Reynoldszahlen gemäß Kastens et al. [6]. Anhand der visualisierten Ergebnisse erkennt man die nahezu laminare Abströmung ohne Wirbelstrukturen in der kleineren Kapillare und die Abströmung mit turbulenten Wirbelstrukturen in der größeren Kapillare deutlich (siehe online verfügbare Filme).

Diese unterschiedliche Vermischung im Nachlauf der Taylor-Blase wirkt sich unmittelbar auf die Bildung der Produkte und Nebenprodukte aus, wie anhand von Abb. 5 deutlich wird.

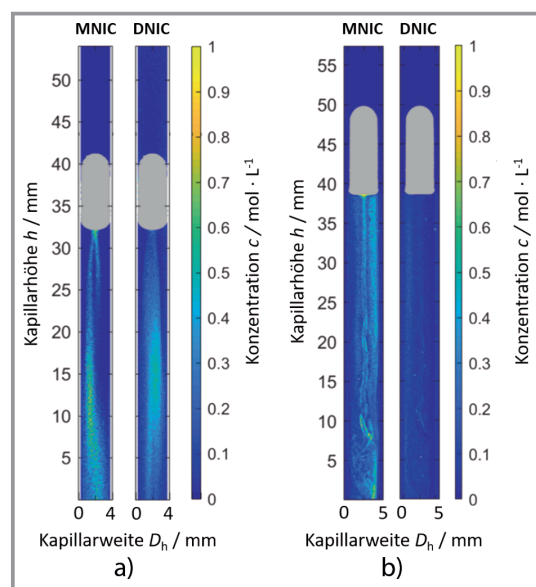


Abbildung 5. Konzentrationssfelder von MNIC und DNIC im Nachlaufgebiet einer Stickstoffmonoxid-Blase in einer 4-mm-Kapillare (a) und einer 5-mm-Kapillare (b).

In der Kapillare mit 4 mm Durchmesser (Abb. 5a), bildet sich zunächst erwartungsgemäß das Intermediat MNIC mit dem aus der Blase übergetretenen NO. Aufgrund der geordneten Blasenumströmung und geringen Quervermischung kann jedoch nicht jedes übergetretene NO-Molekül mit dem Eisen(II)-Edukt reagieren, sondern es verbleibt im Bereich hoher MNIC-Konzentration. Auch eine Folgereaktion zu DNIC erfolgt zunächst nicht, weil hierfür die Kontaktzeit unmittelbar hinter der Taylor-Blase zu kurz ist. Erst wenn die Kontaktzeit zwischen MNIC und NO in den Bereich der Reaktionszeit für die Folgereaktion kommt, erfolgt die Bildung von DNIC – und damit im Abstrombereich der Taylor-Blase in größerem Abstand zur Phasengrenzfläche

und im unteren Bereich der Kapillare (Maximum erst ca. 18 mm hinter der Blase).

In der Kapillare mit 5 mm Durchmesser wird das übergetretene Stickstoffmonoxid hingegen aufgrund der instationären und ungeordneten Wirbelschlepe intensiv mit dem Eisen(II)-Edukt vermischt, wodurch nahezu jedes NO-Molekül unmittelbar zu MNIC abreagiert. Im weiteren Verlauf der Abströmung ist somit kaum freies Stickstoffmonoxid mehr verfügbar, sodass die Folgereaktion nahezu ausbleibt. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Bildung des Hauptproduktes bei dieser Modellreaktion stark von der Durchmischung und deren Zeitskala im Blasennachlauf abhängt. Ist die Zeit für die Vermischung kürzer als die für den zweiten Reaktionsschritt erforderliche Reaktionszeit, wird eine Weiterreaktion unwahrscheinlicher. Ist die Zeit der Vermischung hingegen länger als die Reaktionszeit für die Folgereaktion, kommt es zur Bildung von Folgeprodukten.

Üblicherweise wird zur Analyse des Einflusses der Strömung auf die Produkt- und Nebenproduktbildung die Damköhler(I)-Zahl betrachtet, welche die konvektive Zeitskala zu der Zeitskala der Reaktion gemäß Gl. (12) ins Verhältnis setzt.

$$Da_I = \frac{\tau_{\text{conv}}}{\tau_r} \quad (12)$$

Die konvektive Zeitskala wird für Rohr- und Kapillareaktoren in der Reaktionstechnik meist mit der Reaktorlänge L und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit v_g gemäß $\tau_{\text{conv}} = L/v_g$ berechnet, d. h. es wird von einer homogenen Vermischung bei einem kolbenförmigen Strömungsprofil ausgegangen. Der Einfluss auf die Nebenproduktbildung wird in der Regel mithilfe der Selektivität bezüglich des Hauptproduktes MNIC gemäß Gl. (13) beschrieben, wobei hier die stöchiometrischen Koeffizienten jeweils mit $\nu_{\text{MNIC}} = 1$ angenommen werden können.

$$S_{\text{MNIC}} = \frac{\text{gebildete Menge}}{\text{umgesetzte Menge}} = \frac{N_{\text{MNIC}}}{N_{\text{DNIC}} + N_{\text{MNIC}}} \frac{\nu_{\text{MNIC}}}{\nu_{\text{NO}}} \quad (13)$$

Sofern die Strömungsstrukturen im Blasennachlauf keinen Einfluss auf die Selektivität haben, sollte die Selektivität bei konstanter Damköhler(I)-Zahl gemäß Gl. (12) für beide Kapillardurchmesser vergleichbar sein. Da die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der größeren Kapillare ca. viermal schneller ist als in der kleineren Kapillare, liegt eine vergleichbare Damköhler(I)-Zahl bei einem ca. viermal so großen Abstand von der Taylor-Blase vor. Abb. 6 zeigt die über den Querschnitt gemittelten Selektivitäten in der $D_h = 4$ mm Kapillare (Dreieck) in einem Abstand von 5 mm zur Taylor-Blase (Position 1) im Vergleich zu den Selektivitäten in der $D_h = 5$ mm Kapillare (Quadrat) in einem Abstand von 20 mm zur Taylor-Blase (Position 2) in Abhängigkeit der Zeit t . Es wird deutlich, dass die Selektivität bezüglich des Hauptproduktes MNIC in der 5-mm-Kapillare deutlich höher ist, als für die 4-mm-Kapillare, obwohl die

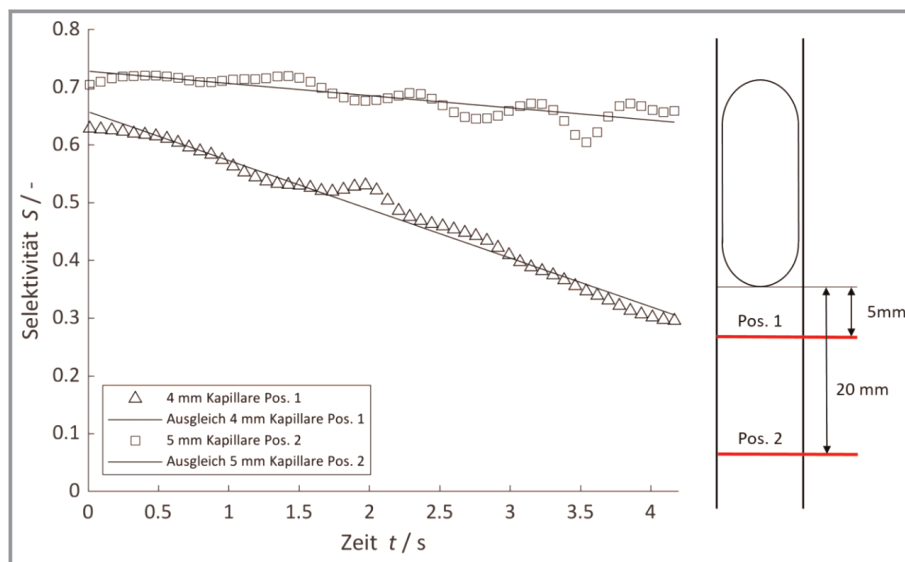


Abbildung 6. Selektivität im Blasennachlauf in der $D_h = 4$ mm Kapillare (Dreieck) und $D_h = 5$ mm Kapillare (Quadrat) an unterschiedlichen Positionen.

fluiddynamische Verweilzeit τ_{conv} und damit die Damköhler(I)-Zahlen an den betrachteten Positionen näherungsweise gleich sind. Dieser Verlauf verdeutlicht, dass die Selektivität nicht allein mithilfe der mittleren Verweilzeit beschrieben werden kann, sondern vielmehr die lokale Vermischungsstruktur berücksichtigt werden muss. Die schnellere Vermischung des gelösten NO führt dazu, dass das NO häufiger mit der frischen Reaktionslösung als mit einem bereits ebildeten MNIC reagieren kann und sich die Selektivität bezüglich des Hauptproduktes (MNIC) verbessert.

Die obige Definition der Damköhler(I)-Zahl berücksichtigt weder den Einfluss lokaler Vermischung im Blasennachlauf noch die lokale Einmischung von gelöstem NO. Beides ist im Falle der betrachteten Taylor-Blasen jedoch von entscheidender Bedeutung und macht eine detaillierte Betrachtung der Vermischungsstrukturen und deren Zeitskalen für eine Vorhersage der Selektivitäten notwendig [10].

5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der bildgebenden UV/VIS-Spektroskopie steht erstmals eine Messtechnik zur Verfügung, die eine simultane Erfassung von Reaktionsprodukten erlaubt und somit die Visualisierung eines Reaktionsverlaufes unter Bildung von Produkten und Nebenprodukten mit hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung ermöglicht. Hieraus ergeben sich vielfältige neue Möglichkeiten für eine maßgeschneiderte Reaktionsführung. Anhand einer konkurrierenden konsekutiven Reaktion an einer Taylor-Blase kann exemplarisch gezeigt werden, dass die Entstehung von Haupt- und Nebenprodukt maßgeblich durch die Vermischung in der Wirbelschleife der Gasblase bestimmt wird. Durch die Auswahl geeigneter fluiddynamischer Bedingungen gelingt es, die

Nebenreaktion fast vollständig zu unterdrücken. Das hier verwendete $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{NO}$ -Reaktionssystem wurde hinsichtlich der reaktionskinetischen Konstanten so angepasst, dass das Wechselspiel zwischen Fluiddynamik und Nebenproduktbildung optimal untersucht werden kann. Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1740 „Reaktive Blasenströmungen“ wurden viele weitere Reaktionssysteme für unterschiedliche Anwendungen (wässrig, organisch, UV/VIS-Spektroskopie, Fluoreszenz etc.) entwickelt. Mithilfe der hier beschriebenen Methoden stehen nunmehr erstmals Werkzeuge zur Verfügung, um chemische Reaktionen hinsichtlich der Entstehung eines Haupt- und Nebenproduktes zu optimieren, indem die Zeitskalen des Stofftransportes und der Vermischung gezielt an die Zeitskalen der Reaktion angepasst werden können. In Zukunft sollen die Vermischungsstrukturen in organischen Lösemitteln mithilfe von 3D-PTV und modernen Lagrange'schen Analysemethoden identifiziert werden [10], so dass Bereiche unterschiedlicher Vermischung bestimmt werden können. Moderne „SMARTE“ Reaktionsapparate zur Nutzung dieser neuen Erkenntnisse sollen künftig an der TU Hamburg entwickelt werden.

Supporting Information

Weiterführende Informationen zu diesem Artikel (Supporting Information) finden Sie unter DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202000159>.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1740 „Einfluss lokaler Transportprozesse auf chemische Reaktionen in Blasenströmungen“ (SCHL 617/12-2, KL 624/18-2). Wir danken Frau Janina Tenhaus für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und der anschließenden Datenauswertung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Formelzeichen

A	$[\text{m}^2]$	Fläche
c	$[\text{mol m}^{-3}]$	Konzentration
D	$[\text{m}]$	Durchmesser
Da_1	$[-]$	Damköhler(I)-Zahl
d	$[\text{cm}]$	Schichtdicke
E	$[-]$	Extinktion
E_o	$[-]$	Eötvös-Zahl
h	$[\text{m}]$	Höhe
I	$[\text{cd}]$	Lichtstärke
k	$[\text{s}^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante (Reaktion 1. Ordnung)
L	$[\text{m}]$	Länge
n	$[-]$	Brechungsindex
N	$[\text{mol}]$	Stoffmenge
Re	$[-]$	Reynolds-Zahl
S	$[-]$	Selektivität
T	$[\text{K}]$	Temperatur
t	$[\text{s}]$	Zeit
v	$[\text{m s}^{-1}]$	Strömungsgeschwindigkeit
V	$[\text{m}^3]$	Volumen

Griechische Symbole

ε	$[\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$	Extinktionskoeffizient
η	$[\text{Pa s}]$	dynamische Viskosität
λ	$[\text{m}]$	Wellenlänge
ρ	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte
σ	$[\text{N m}^{-1}]$	Oberflächenspannung
τ	$[\text{s}]$	Verweilzeit

Indizes

0	Ausgangsstärke
B	Blase
cap	Kapillare
conv	Konvektiv
crit	kritischer Wert
F	Flüssigkeit
g	Gegenstrom
G	Gas

h	hydraulisch
m	Molares Volumen
obs	beobachteter Wert
r	Reaktion
Vorlage	Vorlage

Abkürzungen

DNIC	Dinitrosyl-Verbindung
LED	light emitting diode
LIF	laser induced fluorescence
MNIC	Mononitrosyl-Verbindung

Literatur

- [1] E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, 4. Aufl., Springer, Berlin **1995**.
- [2] J. Baldyga, J. R. Bourne, *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*, Wiley, New York **1999**.
- [3] S. Schlüter, A. Steiff, P.-M. Weinspach, *Chem. Eng. Process.* **1992**, 31 (2), 97–117. DOI: [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(92\)85004-L](https://doi.org/10.1016/0255-2701(92)85004-L)
- [4] A. Weiner, J. Timmermann, C. Pesci, J. Grewe, M. Hoffmann, M. Schlüter, D. Bothe, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, 1, 100007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100007>
- [5] M. Paul, F. Strassl, A. Hoffmann, M. Hoffmann, M. Schlüter, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018 (20–21), 2101–2124. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201800146>
- [6] S. Kastens, J. Timmermann, F. Strassl, R. F. Rampmaier, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, M. Schlüter, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, 40 (8), 1494–1501. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201700047>
- [7] S. Kastens, S. Hosoda, M. Schlüter, A. Tomiyama, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, 38 (11), 1925–1932. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201500065>
- [8] E. T. White, R. H. Beardmore, *Chem. Eng. Sci.* **1962**, 17 (5), 351–361. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)80036-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)80036-0)
- [9] A. H. Gibson, *Philos. Mag.* **1913**, 26 (156), 952–965. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786441308635043>
- [10] A. v. Kameke, S. Kastens, S. Rüttinger, S. Herres-Pawlis, M. Schlüter, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, 207, 317–326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.033>
- [11] C. G. Llamas, C. Spille, S. Kastens, D. G. Paz, M. Schlüter, A. Kameke, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, 92 (5), 540–553. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900147>
- [12] A. In-Iam, M. Wolf, C. Wilfer, D. Schaniel, T. Woike, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25 (5), 1304–1325. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201804565>
- [13] C. E. Schiewer, C. S. Müller, S. Dechert, M. Bergner, J. A. Wolny, V. Schünemann, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (1), 769–784. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02927>
- [14] M.-L. Tsai, C.-C. Tsou, W.-F. Liaw, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (4), 1184–1193. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar500459j>
- [15] P. Specht, M. Oßberger, P. Klüfers, S. Schindler, *Dalton Trans.* **2020**, 94, 9480–9486. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0DT01764G>
- [16] R. G. LeBel, D. A. I. Goring, *J. Chem. Eng. Data.* **1962**, 7 (1), 100–101. DOI: <https://doi.org/10.1021/jc60012a032>
- [17] G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie: eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Emissions-, Fluoreszenz-, Streuungs-, Trübungs- und Reflexionsmessungen*, 4. Aufl., Springer, Berlin **1962**.