

50280

50280

221

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHIMICA

NOVA SERIES

Tomus

[XIX.]

Supplementum

[1.]

Mészáros Lajos, Sirokmán Ferenc, Schöbel Györgyné

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM ALKALMAZOTT KÉMIAI TANSZÉK SZEGED

VERFAHREN UND APPARATE MIT PNEUMATISCHER ZERSTÄUBUNG
UND FILMREAKTORFEN VON GROSSER OBERFLÄCHE

/Die kontinuierliche Vornahme von periodischen chemi-
schen und physikalischen Vorgängen mittels neuartiger
Intensivierungsmethoden. /

KOMPLETT LABORATÓRIUMOK III.



1976. 11. 11.



UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

KUTESZ, ÉMV et METRIMPEX

HUNGARIA 1976



Praktikum der chemischen zerstäubungstechnischen Verfahren

Dieses Praktikum ist ein Auszug aus der Veröffentlichung
von

Lajos Mészáros, Ferenc Sirokmán und Anna S. Gilde
Universität der Wissenschaften "József Attila"
Institut für Angewandte Chemie, Szeged

Komplette Laboratorien III

Die kontinuierliche Vornahme von periodischen
chemischen und physikalischen Vorgängen mittels
neuartiger Intensivierungsmethoden.

Das Praktikum enthält neben der Theorie des Zerstäubungs-
vorganges die (physikalisch-chemischen) Beispiele für Vor-
gänge, die man mit der Anlage "Pneumatisches Zerstäubungs-
laboratorium" Typ O2-202 - erzeugt durch MTA KUTESZ - vor-
nehmen kann. Die Anlage wird durch das Ungarische Aussen-
handelsunternehmen Metrimpex exportiert.

METRIMPEX-MTA KUTESZ

1976



V o r w o r t

Die chemischen Institute der Universitäten und besonders die Hörer-Laboratorien bieten meist hervorragende Möglichkeiten zu Versuchsarbeiten. Der ideenreiche Laboratoriumsleiter kann im Rahmen der Hörer-Laboratorien alle Einrichtungen und Geräte ausprobieren, die er sich zur Lösung einer Aufgabe ausgedacht hat und kann alle Fehler und Mängel, die in der Praxis über kurz oder lang auftauchen, mit sorgfältiger Arbeit bis zu den Übungen des nächsten Jahres beheben. So etwa sind auch im Institut für Angewandte Chemie der Universität der Wissenschaften Adjunkt. Dr. Lajos Mészáros und seine kleine Arbeitsgruppe verfahren, als sie die zur Furanherstellung mehrere Jahre lang ausprobierte katalytische Anlage nach Abschluss des Themas den Hörern überliessen und ihnen daran die Vornahme interessanter Versuche gestatteten. Im Laufe der Jahre ist aus diesem Experimentieren eine Anlagen- bzw. Gerätegruppe hervorgegangen, die sich dazu eignete, die bei heterogenen katalytischen Untersuchungen wichtigsten Aufgaben - z.B. die Herstellung des Katalysators, einige elementare Katalysatorprüfungsarten, und natürlich als wichtigstes die katalytische Prüfung selbst in einem dazu geeigneten Reaktor - vorzunehmen. Der Leiter der Gruppe hat jedoch nicht nur die Apparate geschickt ausgewählt, sondern er verfügte auch über eine weitere ebenso wichtige Eigenschaft des Forschers; er hat nämlich erkannt, dass die von ihm entwickelte Apparatekollektion nicht nur im Unterricht der Chemiestudenten der Universität Szeged eine wichtige Rolle spielen kann, sondern als Komplettes Katalytisches Laboratorium - falls sich geeignete Hersteller finden sollten - ein wichtiges Handelsprodukt und Exportpro-

dukt werden kann; dieselben Aufgaben können nämlich auch in den benachbarten sozialistischen Ländern die Ausbildung der Chemiestudenten farbiger gestalten.

Vor Jahren hat sich die Aufmerksamkeit dieser kleinen Arbeitsgruppe den pneumatischen Vorgängen und Verfahren zugewandt, hauptsächlich deshalb, weil sie das Zerstäuben als eine einfache Art und die Zerstäuber als einfache Geräte zur Intensivierung einiger physikalischer Vorgänge und chemischer Verfahren betrachteten; einfach ausgedrückt bedeutet das, dass in der Volumeinheit des intensivierten Gerätes oder Apparates in der Zeiteinheit eine grössere Umwandlung verläuft, bzw. mehr Nutzprodukt gewonnen wird.

Bei physikalischen Vorgängen kommt es oft vor, dass zwischen zwei oder mehr Phasen, eventuell zwischen dem Materialgehalt der Operationseinheit und der Umgebung ein Material- oder Wärmeübergang vorkommt. Die Geschwindigkeit des Material- oder Wärmeüberganges ist der Grenzfläche zwischen den einander berührenden Phasen direkt proportional. Man kennt zahlreiche Methoden zur Vergrößerung der Berührungsfläche zwischen den Phasen; man nennt diese mit einem Sammelbegriff Difformieren bzw. Dispergieren. Ohne die Ursachen, die mich in meiner Ansicht bestärken, eingehend zu analysieren, glaube ich, dass das Dispergieren eines der einfachsten und billigsten Verfahren zur Vergrößerung der Grenzfläche darstellt; besonders günstig scheint dabei das Dispergieren durch Zerstäubung. Bei einer ganzen Reihe von physikalischen Vorgängen scheint die Anwendung des Dispergierens durch Zerstäubung ein hoffnungsvolles Beginnen zu sein; um nur die wichtigsten zu erwähnen: es ist eine ideale Möglichkeit zum partiellen Eindampfen von Lösungen und Suspensionen, zur Extraktion, zur Emulsionsbildung usw. Das Zerstäubungstrocknen ist eine seit mehreren Jahrzehnten be-

kannte und in den Einzelheiten entwickelte Technologie. Was die Extraktion betrifft, bedeutet das Zerstäuben von zwei Flüssigkeitsphasen ineinander auch prinzipiell eine neuartige Lösung, auch wenn man auch darüber nachdenken kann, ob sich dadurch die Berührungsfläche zwischen den Phasen tatsächlich stärker vergrößern lässt, als durch einfaches Dispergieren der einen Komponente in der anderen zusammenhängenden Phase. Im letzteren Fall befindet sich nämlich jeder einzelne dispergierte Tropfen auf seiner ganzen Oberfläche garantierterweise in Berührung mit der anderen Phase (wenigstens solange, bis sich der physikalische Zustand des dispersen Systems nicht ändert) während beim gemeinsamen Zerstäuben der beiden Phasen ein bestimmter Tropfen nicht unbedingt einen andersartigen Tropfen berührt (und falls die Emulsion nicht stabilisiert ist, können die gleichartigen Tropfen auch miteinander verschmelzen).

Das Zerstäuben als Dispergierungsvorgang führt zu einem äusserst interessanten Ergebnis, wenn man besondere Stoffe als Dispergiermedium wählt, z.B. geschmolzene Metalle. Mit pneumatischer Zerstäubung oder mit Sonderverfahren, die für Metalle entwickelt wurden (z.B. Erosionszerstäuben oder Zerstäuben einer flüssigen Metallschmelze, die im inhomogenen Magnetfeld von Strom durchflossen wird) kann man Metallpulver mit sehr verschiedenartigen physikalischen Eigenschaften und Erscheinungsarten erzeugen; dies ist ein sehr wichtiger Umstand, weil ja die Anwendung dieser Pulver in solchen Bereichen des praktischen Lebens zu finden ist, wie z.B. die Batterieerzeugung, die Verwirklichung organisch-chemischer Synthesen im Laboratorium, die heterogene Katalyse usw.

Damit sind jedoch die Anwendungsbereiche des Zerstäubungsverfahrens noch bei weitem nicht erschöpft, denn wir ha-

ben die wichtigsten, die chemischen Anwendungen noch nicht erwähnt. Bereits bei den physikalischen Vorgängen war es ein grosser Vorteil, die Berührungsfläche zwischen den beiden Phasen durch Zerstäuben einer oder beider Phasen zu vergrössern; dieser Zug des Zerstäubens ist auch in allen den Fällen von ausserordentlichem Vorteil, wo die in der Zeiteinheit die Grenzfläche übertretende Menge einer Reaktionskomponente die Geschwindigkeit der in heterogenen Phasen ablaufenden Vorgänge bestimmt; mit gebräuchlicher Terminologie: wo die Materialübergabe zwischen den Phasen der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Zu praktischen Anwendungen dieser Art gibt es zahlreiche Beispiele, wie z.B. die wichtigsten organisch-chemischen Vorgänge, das Nitrieren, Sulfonieren, Estern und dessen entgegengesetzter Vorgang, das Hydrolysieren, um nur die wichtigsten zu erwähnen.

In den meisten Fällen handelt es sich nicht nur darum, dass durch die Vergrösserung der Berührungsfläche der chemische Vorgang in intensivierten Bedingungen und - was ebenfalls nicht zu unterschätzen ist - kontinuierlich verläuft, sondern auch darum, dass man bei sukzessiven Vorgängen durch zweckmässige Wahl der Kontaktdauer einen gewissen Teilschritt zum bestimmenden einsetzen kann. (Ein schönes Beispiel hierzu liefert das Estern von Alkoholen mit den Chloriden von zweibasigen Säuren, z.B. mit Phosgen. Wenn man das Alkohol mit gasförmigen Phosgen zerstäubt, kann man z.B. den Chlor-Ameisensäure-Methylester mit mehr als 90 %-iger Ausbeute - auf umgewandelten Alkohol berechnet - darstellen, d.h. neben dem Halbester erfolgt praktisch keine Esterbildung).

Die aufgezählten Beispiele von Operationen und Verfahren haben Jahre lang als Themen für die Hörer-Übungen in dem Institut für Angewandte Chemie der Universität der

Wissenschaften József Attila gedient und im Laufe der Jahre wurden die Einzelheiten vielfältig verbessert. Der internationale Erfolg des Kompletten Katalytischen Laboratoriums berechtigt uns zu der Annahme, dass eine Gerätefamilie, die zur Verwirklichung der wichtigsten Zerstäubungsvorgänge und -verfahren dient, auch an anderen, Universitäten eine nützliche Unterstützung der Ausbildung der Studenten in den Fächern für Technologie, Organische Chemie und Physikalische Chemie bilden kann. Diese Annahme wird auch durch den Entschluss des Unternehmens zur Erzeugung von Forschungsgeräten der Ungarischen Akademie der Wissenschaften unterstützt, die wichtigsten Geräteelemente - vor allem für Exportzwecke - serienweise herzustellen und mit einigen Geräten bzw. Anlagenelementen zu ergänzen, die vorteilhaft bei der Betätigung der erwähnten Geräteelemente dienen können.

Dem Verfasser des Vorwortes bleibt nur noch die Aufgabe, zu diesem interessanten und wertvollen Unternehmen viel Erfolg zu wünschen.

Dr. Pál Fejes
Universitätsprofessor

I.

Der Vorgang des pneumatischen Zerstäubens und
Beispiele zu dessen Nutzung

1. Die Technik des pneumatischen Zerstäubens

In diesem Abschnitt beschreiben wir die physikalischen Vorgänge des Zerstäubens und die Aspekte, unter denen die Einheiten der zur Ausführung der pneumatischen Zerstäubungstechnik nötigen Anlage projektiert werden.

1.1. Theorie des Zerstäubungsvorganges

In der chemischen Industrie ist die Anwendung der Zerstäubungsverfahren recht weit verbreitet. Die ausführliche Theorie dieses einfachen Dispergiervorganges ist jedoch noch heute nicht ausgearbeitet worden; zur Beschreibung von exakt definierten Systemen (z.B. konkreten Zerstäuberanlagen) stehen uns nur empirische Formeln zur Verfügung und diese geben das Wesen der physikalischen Vorgänge des Zerstäubens nur annähernd wieder. Im folgenden werden wir - ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben - vor allem auf Grund der Arbeiten von J. Turba und J. Németh /1.1.1./ einige theoretische und praktische Fragen des Zerstäubens behandeln.

Fast immer ist es (direkt oder indirekt) Ziel der Zerstäubung, aus der zerstäubten Flüssigkeit in einem (gasförmigen oder flüssigen) Medium Tropfen zu bilden und damit die Berührungsfläche der beiden Phasen zu vergrössern. Diese Flächenvergrösserung, als notwendige Begleiterscheinung der Zerstäubung, kann als Grundlage der theoretischen Untersuchung des Zerstäubens dienen. Beim Zerstäuben eines bestimmten Fluidums wird die Dimension (die Tropfengrössenverteilung) des entstandenen Produktes in erster Annäherung durch die Grösse der Zerstäubungsenergie und die Art der Energiemitteilung bestimmt. Wenn man in einer gewünschten Tropfengrösse den Wert der Oberflächenspannung kennt, kann man den minimalen Energiebedarf des Zerstäubens einfach berechnen.

Bei konkreten Bemessungen ist leider diese theoretische Grösse wenig wert, weil der wahre Energieverbrauch diesen um ein Mehrfaches übertritt. Aus dem tatsächlichen Energieverbrauch und dem minimalen Energiebedarf kann man einen Wirkungsgrad berechnen, der für den gegebenen Zerstäuber kennzeichnend ist, später werden wir noch sehen, wie bei einer bestimmten Zerstäubungsaufgabe der relative Energiebedarf der verschiedenen Zerstäuberverfahren aussieht.

Wenn man die verschiedenen Zerstäuberverfahren nach der Art der Energiemitteilung unterscheiden will, muss man daran denken, dass als mitgeteilte Energie mechanische, elektrische und thermische Energie, oder deren beliebige Kombinationen in Frage kommen kann. (Für die letzteren dienen die zahlreichen gut oder weniger gut bekannten Arten des Metallzerstäubens als Beispiel.)

Falls man die Frage nur auf die Mitteilung von rein mechanischer Energie begrenzt, findet man zahlreiche gut bewährte technische Lösungen. Auf Grund eines klassischen theoretischen Modells kann man versuchen, sich in der in den vergangenen Jahrzehnten entstandenen Vielfalt der Zerstäuberanlagen zu orientieren.

Das Zerstäuben als Dispergierverfahren kann man sich am einfachsten so vorstellen, dass ein durch eine enge Öffnung vom Durchmesser d_0 austretender Flüssigkeitsstrahl in Tropfen zerfällt. Diesen sogenannten Strahlenzerfall hat als erster Rayleigh für den Fall von nichtviskosen Flüssigkeiten und geringen Strömungsgeschwindigkeiten untersucht. (Die allgemeine mathematische Formulierung des viskosen Strahlenzerfalls ist mit dem Namen von Weber verbunden.)

Bei sehr langsamer laminarer Strömung wird der Flüssigkeitsstrahl im allgemeinen unter dem Einfluss der

Oberflächenspannung "eingeschnürt" und zerfällt in einzelne Tropfen, sonst erfolgt dieser Zerfall nur unter der Einwirkung einer äusseren Kraft. Bei turbulenter Strömung hingegen verschieben sich die infinitesimalen Flüssigkeitsvolumina auch in Richtungen, die von der Strömungsrichtung abweichen und dieser Wirbel führt zu einer Explosion des aus der Kapillare austretenden Strahles. Bei laminarer Strömung entstehen meist Tropfen mit Durchmessern über d_0 , bei turbulenter Strömung sind sie jedoch - auf Kosten der kinetischen Strömungsenergie - viel kleiner.

Die durchschnittliche Tropfengrösse \bar{x} ist - ausser von d_0 - noch abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit μ , deren Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und linearer Geschwindigkeit v :

$$\bar{x} = \bar{x}(d_0, \mu, \rho, \sigma, v)$$

Einer empirischen Formel zufolge ist

$$x = k d_0^a Re^{-b}$$

wo k , a und b positive, experimentell messbare Konstanten sind; $Re = d_0 \rho v / \mu$: die Reynoldszahl. Für turbulente Strömung ist $a \approx 1$.

Diese wären die wichtigsten Parameter, welche die Grösse der beim Zerstäuben gebildeten Tropfen bestimmen.

Das Operationsprinzip der erstem sog. Flüssigkeitsdruck-Zerstäuber ist gleich dem oben erwähnten Modell: im sog. Zerstäuberkopf wird die zu zerstäubende Flüssigkeit mit hohem Druck durch eine enge Öffnung hindurchgepresst. Infolge der turbulenten Strömung fliegen die elementaren Teilchen (Tropfen) des Flüssigkeitsstrahles nach Verlassen des Zerstäuberkopfes in verschiedenen Richtungen auseinander.

Nach der Einführung der Flüssigkeitsdruck-Zerstäubern sind zahlreiche prinzipielle Varianten und vielerlei technische Ausführungen (Zerstäuberköpfe) erschienen.

In den Flüssigkeitsdruck-Zerstäubern wird der Strahlenzerfall verstärkt, wenn eine zur Strömungsrichtung nahezu senkrechte Kraft auf den Strahl einwirkt. Solche Kräfte werden ohne besonderen Energieaufwand erregt, wenn im Zerstäuber der Strahl an eine Wand aufprallt, bevor er ins Freie austritt. Das ist kennzeichnend für das Drallkammer-Verfahren.

An dem Zerstäuberkopf mit Nutkern wird der Strahl mit verschiedenen Nuten abgelenkt.

Diese beiden Typen (als Flüssigkeitsdruck-Zerstäuber) liefern nach praktischen Erfahrungen die folgenden durchschnittlichen Tropfendurchmesser:

$$\bar{x} = k, d_0^{1,5} \cdot w^{0,5} \cdot G^{0,6} \cdot \mu^{0,1}$$

wo w die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit (die volumetrische Geschwindigkeit) darstellt.

Man kann den Effekt des Zerstäubers noch steigern, indem man den Flüssigkeitsstrom im Zerstäuberkopf zerteilt und vor dem Austritt ins Freie die beiden Zweige unter geeignetem Winkel aufeinander auftreffen lässt. Ein ähnliches Prinzip wird im pneumatischen Zerstäuber verwertet, wo man in einen mit relativ nicht hoher Geschwindigkeit strömenden Flüssigkeitsstrahl ein komprimiertes Gas einbläst. (Die Gasgeschwindigkeit ist um eine Größenordnung höher, als die der Flüssigkeit.) Es wurde mit einem photographischen Verfahren bewiesen, dass der erhöhte Zerstäubereffekt dadurch zustandekommt, dass das mit hoher Geschwindigkeit auftreffende Gas Blasenmembrane aus den Flüssigkeitstropfen

bläst; beim Austritt zerreißen diese Membrane zu feinen Tröpfchen. In diesem Fall handelt sich um eine andere Art der Energieübertragung, weil ja nicht der Flüssigkeitsstrom, sondern der Gasstrom die Zerstäubungsenergie liefert. Nach theoretischen Schätzungen und praktischen Erfahrungen braucht man beim pneumatischen Verfahren zur Erzeugung derselben durchschnittlichen Tropfengrösse etwa sechsmal soviel Energie, als beim Flüssigkeitsdruck-Zerstäuben. Zum Abschätzen des wahrscheinlichen Tropfendurchmessers dient die empirische Formel

$$\bar{x} = k \cdot d \cdot \frac{0,4}{0}, /w_g - w /^{-0,16}$$

wo w_g die Strömungsgeschwindigkeit (volumetrische Geschwindigkeit) des Gases bedeutet.

Man kann die Kompression als Art der Übergabe von mechanischer Energie, gänzlich vernachlässigen, wenn man das Drehscheiben-Zerstäuben verwendet. Der relativ langsam fließende Flüssigkeitsstrahl, der auf die Mitte der Scheibe auftritt, wird radial beschleunigt. In der Scheibenebene (eventuell entlang der Rinnen) bilden sich viele Strahlen mit kleinem Durchmesser oder es entsteht ein dünner Flüssigkeitsfilm, der am Rand der Scheibe auf Kosten der kinetischen Energie zu Tropfen zerfällt. Der Energiebedarf des Verfahrens beträgt etwa ein Siebentel des Energiebedarfes beim Flüssigkeitsdruck-Zerstäuben und demnach nur ein Vierzigstel des Energiebedarfes der pneumatischen Zerstäuber. Die durchschnittliche Grösse der gebildeten Tropfen ergibt sich aus der empirischen Formel

$$\bar{x} \approx k \cdot /w \cdot \delta \cdot \mu /^a \cdot N \cdot r \cdot \rho /^{-b}$$

wo N die Drehzahl und r den Scheibenradius bedeutet. Es gibt

viele Varianten dieser Beziehung und die Exponenten der einzelnen Faktoren können verschieden sein. Der Exponent des Zählers a ist etwa 0,2, der des Nenners b liegt etwa bei 1. Die Drehbürsten-Zerstäuber bilden eine Abart der Drehscheiben-Zerstäuber.

Von den übrigen Arten der Energiemitteilung zum Zerstäuben sei noch das elektromagnetische Zerstäuben erwähnt, wobei die Strahlen der elektrisch leitenden Flüssigkeit oder Schmelze in einem elektromagnetischen Feld durch Lorentz'sche Kräfte zu Tropfen zerrissen werden. Zum Metallzerstäuben hat man auch Verfahren auf anderen Grundlagen entwickelt (z.B. elektrische Erosion).

1.2. Durchführung der Zerstäubung

Die folgenden Kapitel behandeln die zu Zerstäubungsoperationen nötigen Einrichtungen und deren Wirkungsweise.

1.2.1. Zerstäuberköpfe

Es gibt "Schlitzzerstäuber" mit parallel angeordneten Schlitzten (Bild I.1.1.) oder Ringschlitzzerstäuber mit Schlitzten in konzentrischer Ringform (Bild I.1.2.). Die Schlitzbreite ist bei beiden Typen gegeben oder einstellbar (Bild I.1.2. und Bild I.1.3.).

Die Leistung der Zerstäubern wird durch die geometrischen Daten des Zerstäuberschlitzes bestimmt für den verwendeten Betriebsdruck, bei sonst gleichem Material.

Den Anwendungsbereichen gemäss werden Zerstäuberköpfe in zweierlei Ausführung - je nach der Zerstäubungsrichtung - geliefert und zwar liegt diese Richtung in der Ebene der Mittelachse des Zerstäuberkopfes bzw. senkrecht

dazu (Bild I.1.3.). Zu chemischen Aufgaben verwendet man meist Zerstäuberköpfe mit Axialrichtung (Bild I.1.4.).

Bei der Ausbildung der Zerstäuberköpfe muss man auch darauf achten, wieviele flüssige Komponenten (bzw. Schmelzen) gleichzeitig zerstäubt werden sollen. Je nach dem Zweck des Zerstäubens kann man die Zerstäuberköpfe zum Dispergieren von zwei (Bild I.1.2.), drei (Bild I.1.5.) oder vier Komponenten ausbilden. Wenn man das Zusammentreffen der zu zerstäubenden Komponenten im Zerstäuberkopf vermeiden will, kann man einen Zerstäuberkopf mit getrennten Räumen verwenden. In diesem Fall leitet man die Komponenten gesondert zum Zerstäuberschlitze (Bild I.1.6.). Es ist auch möglich, die einzelnen Komponenten mit getrennten Zerstäubern zusammen zu zerstäuben (Bild I.1.7.). Die Zerstäuber besitzen eine geeignete Anzahl von Anschlussstutzen zum Einführen des Zerstäubermittels und des zu zerstäubenden Stoffes.

Der Werkstoff des Zerstäuberkopfes ist den chemischen Eigenschaften der zu dispergierenden Stoffe angepasst. Als Werkstoff dient Glas (Bild I.1.2.), Metall (Bild I.1.3.) oder eine Glas-Metall-Kombination (Bild I.1.8.). Ausserdem kann man noch Keramik, Quarz, Korund und Kunststoffe als Werkstoff verwenden.

Zum Zerstäuben von Schmelzen braucht man heizbare Zerstäuberköpfe (Bild I.1.9.). Heizbare Zerstäuberköpfe werden meist aus den Werkstoffen Metall, Keramik, oder Quarz hergestellt. Die heizbaren Zerstäuberköpfe werden besonders beim Zerstäuben von Metallen verwendet. Alle oben angeführten Typen sind auch in heizbarer Ausführung vorhanden.

Die genaue Bearbeitung ist die wichtigste Anforderung an Zerstäuberköpfe, weil das gleichmässige Dispergieren nur damit gesichert wird.

1.2.2. Zerstäubermittel zum pneumatischen Zerstäuben

Bei der Behandlung des Prinzips des pneumatischen Zerstäubens sahen wir, dass die zum Zerstäuben nötige Energie bei Einsatz dieses Verfahrens durch Komprimieren des Zerstäubermittels dem System mitgeteilt wird. Das Zerstäubermittel wird je nach der vorzunehmenden Operation verschieden sein. Z.B. kann es inert sein und nur zum Dispergieren dienen oder auch eine Reaktionskomponente darstellen. Die Wahl des Zerstäubermittels hängt immer von der konkreten Aufgabe ab.

1.2.3. Reaktor zu den mit Zerstäubung ausgeführten Operationen

Einer der im Punkt 1.2.1. beschriebenen Zerstäuberköpfe - je nach der vorzunehmenden Operation - wird an einen geeigneten Reaktor angeschlossen. Der Reaktor sichert den Ablauf der gewünschten Umwandlung im dispergierten System. Demgemäss muss man seine Form, Grösse und seinen Werkstoff wählen. An den Reaktor wird zweckmässigerweise das zum Gewinnen des Produktes nötige Geräteelement (Kollektor, Absetzer, Trenngerät, eventuell Zentrifuge usw.) angeschlossen.

Als Reaktor können Rohre verschiedener Länge und Dicke (Bild I.1.10.), Zylinder, Kugeln aus Glas oder anderen Werkstoffen dienen.

Bei langsamen Vorgängen kann man in dem Reaktor eine Füllung unterbringen (Raschigringe, Glaswolle usw.) um die Verweilzeit zu verlängern. Zum guten Wärmeaustausch kann der Reaktor in doppelwandiger Ausführung verwendet werden oder im Reaktor wird eine Netz- oder Kühlschlange untergebracht, um den Wärmeaustausch zu sichern.

Hier sei erwähnt, dass der Wärmeaustausch bei den einzelnen Operationen auch mit geeignet gewählten Arten und Mengen von Dispergiermittel gewährleistet wird.

1.2.4. Ergänzungseinheiten zur Durchführung des pneumatischen Zerstäubens

Ein ausreichendes Dispergieren wird erzielt, wenn die Dosierung des (oder der) zu zerstäubenden Stoffe und des Zerstäubermittels gleichmässig und regelbar erfolgt.

Zur Dosierung des Zerstäubergases verwendet man eines der bekannten Gasdosiersysteme. Der gewünschte Druck, der bei Zerstäubern meist nicht hoch ist (0,1-2 atü) wird durch ein Stabilisierungs-Reduzierventil erzeugt und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases misst man mit einem Differentialmanometer oder einem Rotameter.

Zum Dosieren der zu zerstäubenden Stoffe verwendet man verschiedene Flüssigkeitsdosierer (Bild I.1.11.). Die Dosiergeschwindigkeiten sollen innerhalb von bestimmten Fehlergrenzen - unabhängig von Systemdruck, und von der im Zerstäuberkopf fallweise auftretenden Saugwirkung konstant sein. Die Flüssigkeit wird immer unter Überdruck dosiert, um den Einfluss der Druckschwankungen im Reaktionsraum auf die Dosiergeschwindigkeit auszuschalten. Der Werkstoff des Dosiergerätes ist ebenfalls zweckmässig zu wählen bzw. soll - falls nötig - eine Heizung vorgesehen werden (z.B. bei der Dosierung von Schmelzen).

2. Anwendung der pneumatischen Zerstäubung bei physikalischen und chemischen Operationen

Das pneumatische Zerstäuben eignet sich zur Erzeugung von dispersen Systemen /I.2.1./, in denen die dispergierte

Phase eine Flüssigkeit und die dispergierende Phase ein Gas oder ebenfalls eine Flüssigkeit ist. Das Erhöhen der Berührungsfäche der verschiedenartigen Phasen ist immer dann von Vorteil, wenn die Geschwindigkeit der Übergabe einer oder mehrerer Komponenten die Geschwindigkeit der physikalischen Operationen oder chemischen Umwandlung bestimmt oder durch die Grenzfläche, welche die Phasen trennt, beeinflusst. Die Zerstäubungstechnik schafft meist potentielle Möglichkeiten zur kontinuierlichen Gestaltung der erwähnten physikalischen Operationen bzw. chemischen Reaktionen.

Im folgenden werden wir kurz einige der wichtigeren Operationen beschreiben /I.2.2., I.2.3., I.2.4./.

2.1. Die Anwendung des pneumatischen Zerstäubens bei physikalischen Operationen

2.1.1. Das Emulgieren

Aus zwei nicht oder nur teilweise miteinander mischbaren Flüssigkeiten kann man unter Anwendung eines inerten Gases (Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd, Edelgas usw.) mit einem Zerstäuberkopf für drei Komponenten eine Emulsion mit sehr feiner Tropfengrösse erzeugen. Falls eine der Flüssigkeiten eine bedeutende Dampfspannung aufweist, kann man das Dispergieren auch durch Zerstäuben mit dessen Dampf vornehmen.

2.1.2. Erzeugung einer Suspension

Die zu suspendierende Substanz wird also Schmelze mit der anderen Komponente bei geeigneter Temperatur zusammen zerstäubt oder in diese Komponente hineinzerstäubt. Durch Abkühlung des erhaltenen dispersen Systems entsteht die Suspension.

Wenn man die Komponenten einer zu einem Niederschlag führenden chemischen Reaktion zusammen zerstäubt, erhält man ebenfalls eine Suspension. Die Methode eignet sich zur Darstellung des Grundstoffes gewisser Katalysatorarten bzw. oxydkeramischer Stoffe, weil auf diese Weise ein Niederschlag mit reproduzierbaren physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung gebildet wird.

2.1.3. Die Erzeugung von Metallpulver

Aus Metallen mit einem Schmelzpunkt unter 800°C kann man ein Pulver mit $10\text{-}100\ \mu\text{m}$ Korngrösse erzeugen. Das Metallpulver dient als Katalysator, Pigment, oder zur Darstellung von organischen Metallverbindungen.

Metallpulver wird folgendermassen hergestellt: das geschmolzene Metall wird mit einem inerten Gas zerstäubt, das gleichzeitig als Oxydationsschutz dient und der entstandene Metallnebel bzw. -rauch wird in einer gekühlten neutralen Flüssigkeit verfestigt. Das Zerstäuben mit Schutzgas findet vorteilhaft Anwendung zur Erzeugung von Metallpulvern mit pyrophoren Eigenschaften. (Bild I 3.3, I 3.4.)

2.1.4. Solventextraktion

Das Zerstäubungsverfahren lässt sich günstig bei der Ausführung der Solventextraktion verwenden. Bei den bekannten Extraktionsverfahren wurde immer die eine Flüssigkeit (meist das Lösungsmittel) in der anderen Flüssigkeit dispergiert (meist in der zu extrahierenden Phase), im vorliegenden Fall werden jedoch beide Flüssigkeiten gleichmässig ineinander und im verwendeten inerten Gas dispergiert. Diese doppelte Dispergierung beschleunigt das Eintreten des Verteilungsgleichgewichtes zwischen den beiden Flüssigkeits-

phasen sehr stark. Bei konstanter Dosierungsgeschwindigkeit der zu extrahierenden Lösung und des Lösungsmittels kann man durch Aendern des Zerstäubergasdruckes (seiner Geschwindigkeit) das Dispergiermass leicht ändern und den Grenzwert einstellen, bei dem sich die entstandene Emulsion noch trennt.

Das "Brechen" des dispersen Systems wird durch die im Gerät vorhandene Füllung unterstützt; die kondensierenden Tropfen fliessen an der Füllung nach unten, bilden einen Film und agglomerieren; in der Absetzeinheit trennen sie sich nach dem spezifischen Gewicht. Die Zerstäubungstechnik der Extraktion ist besonders vorteilhaft bei empfindlichen (z.B. zur Oxidation neigenden) Stoffen zu verwenden, weil man durch geeignete Wahl des Zerstäubergases die Operation in einem Schutzgas vornehmen kann. Notfalls kann man die Operation wiederholen (Mehrstufen-Extraktion) und in den in Serie geschalteten Einheiten wird die Mutterlösung und der Solvent gemeinsam in der Strömungsrichtung oder auch im Gegenstrom bewegt.

2.1.5. Anwendung des pneumatischen Zerstäubens bei Teil- und Volltrocknungsoperationen

Man verwendet das pneumatische Zerstäuben vielfach in der Industrie zum Eindampfen und Trocknen. Mit diesem Verfahren kann man Lösungen geeigneter Konzentration, Suspensionen, Emulsionen kontinuierlich, rasch und schonend teilweise oder vollkommen eindampfen. Das Verfahren spielt besonders beim Trocknen von wärmeempfindlichen Stoffen eine grosse Rolle. Wenn man den pneumatischen Zerstäuberkopf in bekannte Trockeneinrichtungen einbaut, kann man durch geeignete Wahl der Weglänge der Sedimentierung, der Temperatur und des Druckes den gewünschten Eindampfgrad erzielen.

Teilverdampfen

Wenn das Lösungsmittel einen niedrigen Siedepunkt und eine hohe Tension aufweist, kann man ein schonendes Eindampfen vornehmen, in dem man das Zerstäuben mit einem Gas, welches das Lösungsmittel fortführt, im Niederdruckgerät durchführt; in diesem Gerät sind Vorhänge aus Glaswolle angebracht, an denen der kondensierte Nebel als Flüssigkeitsfilm herabrieselt. Das Zerstäubergas "belüftet" die Lösung und tritt mit Lösungsmittel gesättigt aus, während die Lösung konzentriert gewonnen wird. Das mit dem Zerstäubergas abgeführte Lösungsmittel wird im Kühler kondensiert oder durch Adsorption zurückgewonnen. Manchmal wird das Teilverdampfen vorgenommen, um die gelöste Substanz aus der konzentrierten Lösung leichter zu kristallisieren.

Volleindampfen

Zusätzlich zur Anwendung der pneumatischen Zerstäuberanlage mit Teiltrocknung ist auch die Volltrocknung mittels geeigneter Dimensionierung möglich. Die pneumatischen Zerstäuber haben den grossen Vorteil, dass man durch Druckänderung trotz der verschiedenen Viskositäten die Tropfengrösse regeln kann.

Die Zerstäuberköpfe werden in Trockenanlagen geeigneter Grösse eingebaut. Deren Wirkungsweise ist den Teileindampfern ähnlich, nur die Masse sind verschieden. Ein vollkommen trockenes Material erfordert nämlich eine grosse Weglänge der Sedimentierung und eine entsprechend grosse Menge an Trockenmedium, sowie eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels. Die austretenden Lösungsmitteldämpfe werden durch Kondensierung zurückgewonnen.

2.2. Die Durchführung chemischer Reaktionen mit pneumatischem Zerstäuben

Mit pneumatischer Zerstäubung kann man zahlreiche chemische Reaktionen in heterogener Phase vornehmen. Ein Ergebnis ist beiden folgenden Haupttypen von Reaktionen zu erwarten:

- a./ Reaktionen zwischen flüssigen Reaktionspartnern
- b./ Reaktionen an der Grenzfläche der flüssigen und gasförmigen Reaktionskomponenten.

In Analogie unserer Feststellungen bezüglich der Solventextraktion ist es leicht einzusehen, welcher Vorteil aus dem gemeinsamen Dispergieren der beiden flüssigen Reaktionspartner ineinander erwächst. Dieser stammt nicht nur aus der Vergrößerung der einander berührenden Grenzflächen, sondern auch infolge der verringerten Tropfengröße aus der Abkürzung des Diffusionsweges in die Grenzschicht. Mit dieser Operation kann man Reaktionen nicht nur zwischen flüssigen reinen Reaktionspartnern, sondern auch zwischen Lösungen vornehmen. Auch die Reaktion zwischen flüssigen und bei Zimmertemperatur festen Stoffen ist möglich, wenn man den festen Stoff schmilzt und den geheizten Zerstäuber verwendet, um die Schmelze mit dem flüssigen Reaktionspartner zusammen zu zerstäuben.

In Abhängigkeit vom exothermischen oder endothermischen Charakter der Reaktion kann man die Dosiergeräte, den Zerstäuber, den Reaktor und den Kollektor kühlen oder heizen und im Reaktor eine Füllung (Raschigringe, Glasgewebe oder andere Gewebe) verwenden. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit kann man auf diese Weise die folgenden Reaktionen vornehmen: Sulfonieren, Chlorsulfonieren, Nitrieren, Verestern, Verseifen, Kondensieren.

Bei der anderen grossen Gruppe der Reaktionen in heterogener Phase, bei den Umwandlungen an der flüssig-fest Grenzfläche sind die Zerstäubungsverfahren vorteilhaft zu verwenden, weil man den flüssigen Reaktionspartner (eine Lösung oder Schmelze) meist mit dem gasförmigen Reaktionspartner dispergiert. Wenn man den Dispersitätsgrad des flüssigen Reaktionspartners erhöhen oder die Reaktionstemperatur regeln will, kann man den gasförmigen Reaktionspartner mit einem inerten Gas verdünnt verwenden.

Als gasförmige Reaktionspartner kommen vor allem Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Aethylen, Kohlenoxyd, Phosgen, Schwefeldioxyd usw., als flüssige Reaktionspartner organische oder anorganische Verbindungen, Alkohole, Ester Salpetersäure, Schwefelsäure usw. in Frage. Bei der Intensivierung der heterogenen chemischen Reaktion in der Nebelphase, kann man, falls es die Reaktion erwünscht, als Füllung einen Katalysator auf porösem Träger verwenden oder den Katalysator porös ausbilden.

c./ Vorherige Untersuchung der mit pneumatischem Zerstäuben durchgeführten chemischen Reaktionen

Bei der Vornahme der chemischen Reaktionen mittels Zerstäubung dienen die im Laboratorium diskontinuierlich ausgeführten Reaktionen als Ausgangsgrundlage. Zum kontinuierlichen Durchführen der diskontinuierlichen chemischen Vorgänge mittels des Zerstäubungsverfahrens muss man die Produktion in Abhängigkeit von folgenden Parametern untersuchen, um die optimalen Reaktionsbedingungen anzugeben:

- 1./ Aenderung der Grösse des Zerstäuberspalt
- 2./ Aenderung des Druckes vom Zerstäuberdampf bzw.- gas.
- 3./ Aenderung der Geschwindigkeit des einzuführenden Flüssigkeitsstromes zum Einstellen der Tropfengrösse

- 4./ Aenderung der Raugeschwindigkeit
- 5./ Aenderung der Temperatur der Reaktionskomponenten und des Reaktionsraumes
- 6./ Aenderung der Konzentration der an der Reaktion teilnehmenden Komponenten
- 7./ Aenderung des Molverhältnisses
- 8./ Aenderung der Aufenthaltsbedingungen, der Zeit und Temperatur des Stoffes in den Vorwärmern und im Nachreaktor
- 9./ Untersuchung der die Produktion ungünstig beeinflussenden Faktoren.

Ausserdem muss man noch die Rückgewinnung der Nutzstoffe aus dem Zerstäubergas durch Adsorption, Absorption, Kühlen, Komprimieren oder andere Kondensationsverfahren verwirklichen (z.B. Einführen des austretenden Gases oder Dampfes in einem Zyklon um den Staub oder Nebel abzuscheiden). Man muss die zweckmässigen Formen und Masse des Reaktionsraumes und des Nachreaktors entwickeln (ungeheiztes oder beheiztes Rohr, heizbares-kühlbares Rohrbündel, mit aktivem oder inaktivem Grossflächen-Träger gefüllter Raum bzw. ein Mitglied der zu diesem Zweck entwickelten Filmreaktorfamilie). Es besteht auch die Möglichkeit, die Reaktion rasch einzufrieren.

3. Einige Beispiele zur praktischen Anwendung der mittels Zerstäubung vorgenommenen physikalischen und chemischen Operationen

Im Institut für Angewandte Chemie der JATE werden seit mehreren Jahren Versuche zur Anwendung pneumatischer Zerstäuber in physikalischen und chemischen Operationen durchgeführt. Im Laufe dieser Versuche hat man teils die Einrichtungen der Zerstäubungstechnik vervollkommenet und

auch relativ neuartige physikalische und chemische Vorgänge verwirklicht. Die nach den Versuchsergebnissen entwickelten Verfahren wurden in einigen Fällen auch in der Industrie eingesetzt.

In den folgenden Kapiteln die mit dem pneumatischen Zerstäubungslaboratorium ausführbare physikalisch-chemische Operationsbeispiele (Typ Metr. OL-202) werden dargelegt.

3.1.1. Flüssigkeitsextraktion /1.3.1./

/F. Mogyoródi, L. Mészáros, L. Rózsa, É. Hajdu/

Die Solventextraktion als Verfahren ist seit langem bekannt und wird in zahlreichen Bereichen der chemischen Industrie (in der Ölindustrie, pharmazeutischen Industrie, in der Erzeugung von kosmetischen und Haushaltschemikalien-Präparaten, in der Lebensmittelindustrie) ausgedehnt eingesetzt.

Die Verteilung einer (oder mehrerer) Komponenten zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten kann zur Reinigung der ursprünglichen Lösung - also zur möglichst vollständigen Entfernung der verteilten Komponente - oder zum Anreichern bzw. Gewinnen eines wertvollen Stoffes dienen.

Die Geschwindigkeit der Stoffübergabe zwischen den beiden nicht oder nur lückenhaft mischbaren Lösungsmitteln ist stark abhängig von der Grösse der Berührungsfläche. Das Dispergieren einer Flüssigkeit in den anderen kann die Grenzfläche vergrössern.

Das gemeinsame Zerstäuben oder Zusammenstäuben der zu extrahierenden Lösung und des Lösungsmittels bietet sehr günstige Möglichkeiten zur Gewinnung eines dispersen flüssig-flüssig-Systems, das zur Durchführung der Solventextraktion günstig ist. Die kurze Verfahrensdauer des Zerstäubens hat den Vorteil, dass man das Verfahren auch bei Temperaturen

unter oder über der Zimmertemperatur durchführen kann. Es ist leicht, gegen Oxidation empfindliche Stoffe mit einem inerten Gas, z.B. Stickstoff oder Kohlendioxyd zu zerstäuben.

Ein disperses flüssig-flüssig-System wird nicht nur mit Luft und Inertgas, sondern auch mit einem Lösungsmittel mit hoher Dampf-Tensiondruck als Zerstäubergas erzeugt.

Man kann Zerstäuberköpfe zum Erzeugen eines dispersen Systems in Extraktionskolonnen ohne Füllung oder in Kolonnen mit Füllung (Glasgewebe), die eine grosse Berührungsfläche sichert, einbauen. Die doppelwandige Ausführung der Extraktionskolonne sichert das Einstellen der günstigen Extraktionstemperatur.

Es besteht die Möglichkeit, durch Verbinden von mehreren Extraktionskolonnen eine Mehrstufen-Extraktion vorzunehmen. Eine solche Mehrstufenanlage kann im Gegenstrom oder Gleichstrom des Flüssigkeitspaares arbeiten.

Bei unserer Versuchsanlage diente Glas als Werkstoff (Bild I.3.5.). Um eine kurze Verfahrensdauer zu erzielen, sind die Masse des Gerätes relativ klein; es handelt sich um eine Extraktionskolonne mit 120 mm Aussen- und 95 mm Innendurchmesser und 1000 mm Länge, doppelwandig, mit einer Raschigring-Füllung (bis 600 mm). An die Extraktionskolonne war eine gleich grosse Trennsäule angeschlossen. (Glas-Zerstäuberkopf Bild I.1.4.)

Zur Darlegung der Anwendbarkeit des Verfahrens dient folgendes Beispiel.

Bei der Erzeugung des Chlor-Ameisensäure-Methylesters mit herkömmlichen chemisch-technologischen Methoden arbeitet man mit einem Alkoholüberschuss und das gewonnene Rohrprodukt enthält deshalb etwa 40 % nicht umgewandeltes Methylalkohol.

Das Methanol wurde früher durch Waschen mit Wasser entiernt und da der Chlor-Ameisensäure-Methylester zur Hydrolyse neigt, betrug der Waschverlust etwa 10-15 %.

Bei Anwendung des Zerstäuberverfahrens wurde in die Extraktionskolonne der im Bild I.3.5. gezeigten Anlage 4000 g je Stunde eines Chlor-Ameisensäure-Methylesters mit 39,6 Gew. % Methylalkoholgehalt und 4000 g Wasser mit Luft von 0,2 atü eingeblasen. Die zerstäubten Stoffe verweilen bei 14°C 1,5 Minuten lang in der Extraktionskolonne und 30 Minuten lang in der Trennsäule. Der aus der Trennsäule austretende Chlor-Ameisensäure-Methylester enthielt 0,6 Gew. % Methanol.

Wenn man den Ester wiederholt wäscht, gewinnt man einen Chlor-Ameisensäure-Methylester mit 99,98 Gew. % Wirkstoffgehalt.

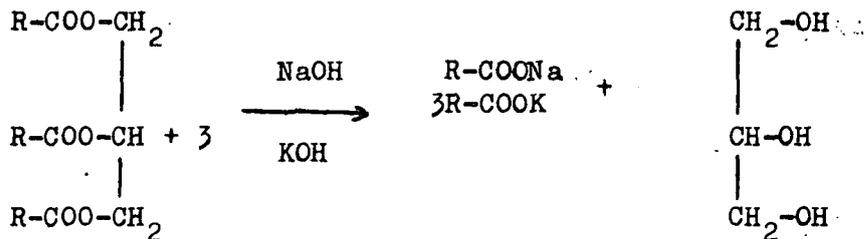
Bei dem Zweistufen-Waschvorgang beträgt der Materialverlust 3,7 Gew. % Chlor-Ameisensäure-Methylester.

3.2. Praktische Anwendung des pneumatischen Zerstäubens bei der Durchführung chemischer Reaktionen

3.2.1. Herstellung von Seife

/L. Mészáros, M. Szabó, I. Kiricsi, J. Halász/

Die Wäschseife ist das Natrium- oder Kaliumsalz der Fett- und Ölsäuren. Die Fette und Öle sind die Ausgangsstoffe der Seifenerzeugung; sie werden mit einer Natrium- oder Kaliumhydroxydlösung verseift und zwar bei relativ hoher Temperatur (nicht selten unter Druck):



Durch Zusatz von Kochsalz nach dem Verseifen wird die Seife aus dem Reaktionsgemisch gefällt und man erhält Reinseife.

Auf Grund der Reaktionsgleichung benötigt man zum Verseifen von 1 Mol Öl wenigstens 3 Mol NaOH, obwohl die Hydrolyse bei Zusatz von etwas mehr Lauge rascher verläuft.

Der Reaktionsverlauf

Man verseift Rapsöl mit 5n NaOH oder 5n KOH. Der Druck der Zerstäubungsluft wird von 0,1 bis 1 Atm in Stufen von 0,05 Atm verändert. Die Temperaturen der beiden Komponenten in den Dosierern und des Reaktors werden mit Hilfe eines Thermostats zwischen 30 und 100°C eingestellt. Zweckmässigerweise wird das Volumverhältnis der 5n Lauge (NaOH oder KOH) zum Rapsöl auf 2:1 eingestellt, weil dann die Hydrolyse am raschesten verläuft. Die Dosiergeschwindigkeit der 5n Lauge ist deshalb 80 ml/Stunde und die des Rapsöles 40 ml/Stunde. In der durch Zerstäuben gewonnenen Emulsion wird das Verseifungsmass durch Analyse festgestellt.

Man füllt beide Komponenten in die Dosierer, im Kühlsystem wird Wasser von geeigneter Temperatur zirkuliert, um die gewünschte Temperatur einzustellen. Mit Hilfe der Speiseeinheit erfolgt das Einstellen des gewünschten Druckes der Zerstäubungsluft.

Mit einer entsprechenden Anzahl von Versuchen kann man die optimalen Parameter einstellen. Diese Zerstäubungs-

art bietet den Hörern eine Möglichkeit die gestellte Aufgabe zu optimieren.

Dann wurden aus den Emulsionen nach verschiedenen Standzeiten Proben entnommen und auf Grund des Öl- bzw. Fettsäuregehaltes wurde der Verseifungsgrad bestimmt.

Bestimmung des Ölgehaltes:

Wir haben 5 g der Emulsion mit 3x10 Benzin extrahiert. Die Benzinfraktionen wurden vereint. Die wässrige Phase wurde zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes beiseitegestellt. Vom Extrakt wurde das Benzin abdestilliert und der Rückstand ergibt den Ölgehalt der Probe.

Bestimmung des Fettsäuregehaltes:

Die mit Benzin extrahierte wässrige Phase wurde (nach Zugabe von 50 ml heissem Wasser und einigen Tropfen Methylorange-Indikator) mit 25 %-iger Salzsäure angesäuert. Dann wurden die Fettsäuren mit 2x15 ml Aether extrahiert. Die ätherige Lösung wurde mit 10%igern NaCl-Lösung säurefrei gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Aether wurde im Wasserbad abdestilliert und der Rückstand ergibt den Fettsäuregehalt der Probe.

3.2.2. Das Sulfonieren von Dodezylbenzol mittels des Zerstäubungsverfahrens

/A.S. Gilde, Gy. Schöbel, L. Mészáros, É. Hajdu/

Die oberflächenaktiven Stoffe sind wichtige Produkte der modernen Chemie und spielen als Waschmittel eine grosse Rolle. Die Natriumsalze der Aryl-Alkylsulfonate sind weit verbreitete Produkte. Das Dodezylbenzol-Natriumsulfonat, der Wirkstoff zahlreicher Waschmittel, ist ein bekanntes Glied dieser Gruppe von oberflächenaktiven Stoffen.

Wir haben das Sulfonieren von Dodezylbenzol mit Oleum (spez. Gew. 1,88, Gesamt-SO₃-Gehalt 8,49 %) vorgenommen, indem wir beide Komponenten gleichzeitig zerstäubten. Das erhaltene Gemisch von Sulfonsäure, Schwefelsäure und Wasser trennt sich nach Zugabe von 20 % Wasser (auf die Oleumzugabe berechnet) in zwei Phasen. Es lässt sich also die Dodezylbenzolsulfonsäure von der Abfallsäure trennen. Die Dodezylbenzolsulfonsäure wurde unter Umrühren mit 36%-iger NaOH-Lösung neutralisiert (beide Vorgänge sind stark exotherm). Es wurde der Trockenstoffgehalt und der Gehalt an waschaktivem Stoff bestimmt.

Zum Sulfonieren diente ein Versuchs-Zerstäubergerät. Bild I.3.6. zeigt das Prinzipschema der Anlage.

Der Zerstäuberkopf bestand aus Glas und eignet sich - infolge seiner Ausbildung - zum gleichzeitigen Zerstäuben von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Bild I.1.4.).

Nach dem Einstellen des Druckes der Zerstäuberluft wird die Dosiergeschwindigkeit der Flüssigkeiten eingestellt.

Die zerstäubten Stoffe gelangen in das Reaktionsrohr, dessen unteres Drittel mit einem Glasrohrbündel gefüllt ist und wo sich die Reaktion abspielt.

In der an das Reaktionsrohr angeschlossenen Vorlage wird die Dodezylbenzolsulfonsäure und die Abfallsäure aufgefangen. Nach dem Trennen wird das Natriumsalz der Dodezylbenzolsulfonsäure als Endprodukt dargestellt.

Bei den Versuchen wurde der Druck der Zerstäuberluft und das Dodezylbenzol: Oleum-Molverhältnis geändert.

a/ Versuche zur Bestimmung des optimalen Zerstäuberdruckes

Bei konstantem Dodezylbenzol-Oleum-Verhältnis wurde mit Luft bei verschiedenem Druck zerstäubt. Nach der

Neutralisierung der erhaltenen Sulfonsäure wurde der Gehalt in waschaktivem Stoff im Produkt bestimmt.

Der Gang der Bestimmung des waschaktiven Stoffes ist wie folgt:

Die genau eingewogene Paste wird in 20 ml destillierten Wasser bei 60°C gelöst und mit 10%-iger HCl auf pH = 5 eingestellt. Man versetzt die angesäuerte Lösung mit 10,0 ml einer 10%-igen wässrigen Lösung von p-Toluidin HCl und extrahiert mit 20 ml Aether. Die ätherige Phase wird mit Methanol versetzt, dass mit 0,1 N NaOH in Abwesenheit von Kresolrot als Indikator neutralisiert wurde und mit 0,1 N NaOH titriert.

Die Tabelle I.3.I. enthält die Messergebnisse.

Tabelle I.3.I.

Änderung des waschaktiven Stoffgehaltes im Endprodukt in Abhängigkeit vom Druck der Zerstäuberluft.

Dosiergeschwindigkeit des Oleums: $40 \text{ cm}^3/\text{Stunde} = 0,8 \text{ Mol SO}_3/\text{Stunde}$

Dosiergeschwindigkeit des Dodezylbenzols: $80 \text{ cm}^3/\text{Stunde} = 0,3 \text{ Mol/Stunde}$

$\text{SO}_3/\text{mol}/:$ Dodezylbenzol /mol/ = 2,7 : 1.

Druck der Zerstäuberluft atü	Waschaktiver Stoffgehalt bezogen auf die Trockensubstanz des Produktes %
0,1	24,3
0,2	25,9
0,3	25,3
0,4	29,7
0,5	32,3
0,6	32,4
0,7	36,1
0,8	36,1
0,9	33,0
1,0	30,4

b/ Versuche mit veränderten Verhältnissen von Oleum zu Dodezylbenzol

Bei diesen Versuchen wurde der Druck der Zerstäubertluft konstant gehalten (und zwar bei 0,7 atü, wobei in der ersten Versuchsreihe die besten Ergebnisse erzielt wurden) und bei nahezu gleicher Dosiergeschwindigkeit für Dodezylbenzol wurde das Verhältnis Oleum:Dodezylbenzol geändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I.3.II. zusammengefasst.

Tabelle I.3.II.

Änderung des waschaktiven Stoffgehaltes im Endprodukt bei verschiedenen Verhältnissen von Oleum zu Dodezylbenzol /DB/

Dosiergeschwindigkeit Dodezylbenzol cm ³ /Stunde	Oleum cm ³ /Stunde	SO ₃ /mol/ DB /mol/	Waschaktiver Stoffgehalt im Produkt %
84,5	54,5	4,4	43,0
87,0	63,0	4,9	46,0
87,0	74,0	5,8	52,1
84,5	84,5	6,8	68,5
87,0	108,0	8,4	74,3

Die Erhöhung des Molverhältnisses des zu den Versuchen eingesetzten Oleums mit einem spezifischen Gewicht von 1,88 hat den erwarteten Anstieg im waschaktiven Stoffgehalt verursacht. Das zeigt, dass man beim Sulfonieren durch Erhöhen der SO₃-Konzentration die Produktmenge erhöhen bzw. die zum gleichen Produktionswert erforderliche Reaktionsdauer vermindern kann.

I. Schrifttumverzeichnis

- 1.1.1. Turba J. - Németh J.: Theorie des Zerstäubens und dessen Anwendung in der chemischen Industrie.
Ingenieurs-Weiterbildungsinstitut, Budapest 1962.
- 1.2.1./a/ Mészáros L.: Verfahren und Einrichtung zur Intensivierung von organisch-chemischen Reaktionen in heterogener Phase. ME-574. Hung.P. 153, 189 /1963/
Ausländische Patente der Erfindung:
Brit.Pat. 1,115.041
Deutsches Patent P 15 42,066.3.
Inhaber der Erfindung: Nordungarische Chemiewerke.
- b/ Mészáros L.:
Ein modernes Zerstäubungslaboratorium und dessen Einsatzmöglichkeiten.
Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1970.
- c/ Mészáros L.:
Über neue Zerstäubungsmethoden und deren Anwendungsmöglichkeiten
Fette, Seifen, Anstrichmittel, 72 860 /1970/
- d/ Mészáros L.:
Wirkung der spezifischen Oberflächenerhöhung auf kontinuierliche chemische Umwandlungen. Institut für Angewandte Chemie der JATE, Szeged. 1970.
Komplette katalytische Laboratorien II.
Acta Chim. et Phys. Szeged, 16 Suppl. 1. /1970/
- e/ Mészáros L. - Varga K.:
Möglichkeiten einer Intensivierung von mehrphasigen chemischen Vorgängen und Verfahren
"Neuere Ergebnisse der Chemie. Akademie-Verlag,
1975 (im Druck).

1.2.2. Rózsa L., Mészáros L., Mogyoródi F.: Verfahren und
Einrichtung zur Herstellung von Isozyanaten
ME-1207. Ungarische Patentanmeldung: 2, März 1970.

Inhaber des Patentbesitzes: Nordungarische Chemiewerke.

1.2.3. Rózsa L., Mészáros L., Mogyoródi F.: Verfahren und
Einrichtung zur Herstellung von organischen Karbona-
ten. ME-1206. Ung.P. 161,699.

Inhaber des Patentbesitzes: Nordungarische Chemiewerke.

1.2.4 Laczkó J., Kocsis S., Bán M., Mészáros L.,
Mindszenty L.: Verfahren zur Herstellung von
Phosphor-Phosphon- bzw. Thionophosphorsäureestern.
Ung.P. 158 369 (Anmeldung 8. März 1968)

1.3.1. Mogyoródi F., Mészáros L., Rózsa L.: Verfahren und
Einrichtung zur Flüssigkeitsextraktion.

Ung.P. 163 014

Ausländische Patentanmeldungen der Erfindung (1972):

Grossbritannien	Anmeldung Nr. 51 017
Dänemark	Nr. 5 508
Frankreich	Nr. 72 40 674
DDR	Nr. 100185
BRD	Nr. P 22 56 111
Italien	Nr. 32 038
Schweiz	Nr. 16 227
Schweden	Nr. 14 471
Sowjetunion	Nr. 1 855 796
USA	Nr. 306 059

Inhaber des Patentbesitzes: Nordungarische Chemiewerke.

1. Flüssigkeitsleitung
2. Flüssigkeitsleitung
3. Gasregler
4. Flüssigkeitsbehälter
5. Schlitzregler

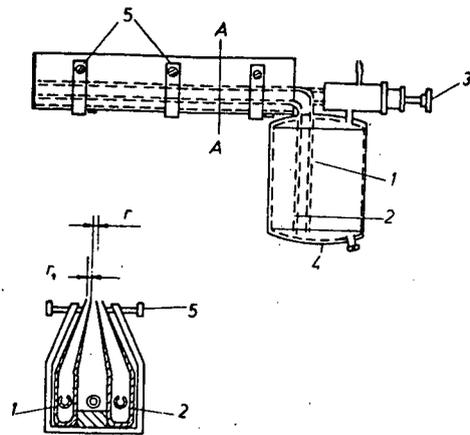


Abbildung I.1.1.
Schlitzzerstäuber mit regelbarer
Schlitzdistanz

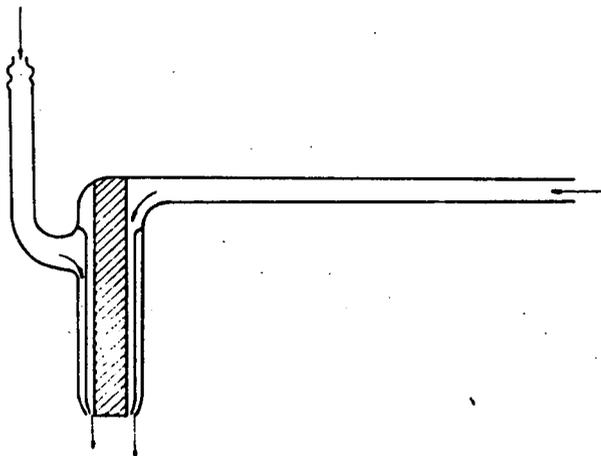


Abbildung I.1.2.
Ringschlitzzerstäuber aus Glas

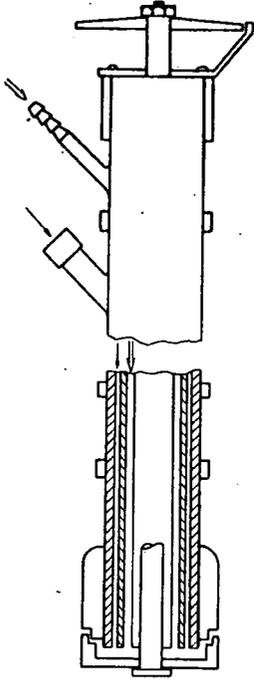


Abbildung I.1.3.
Skizze eines Zerstäubers
aus Metall

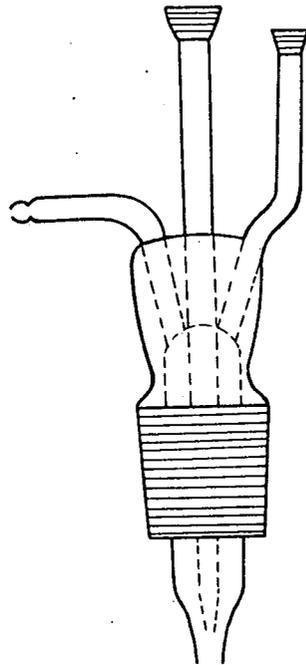


Abbildung I.1.4.
Zerstäuberkopf in
Axialrichtung

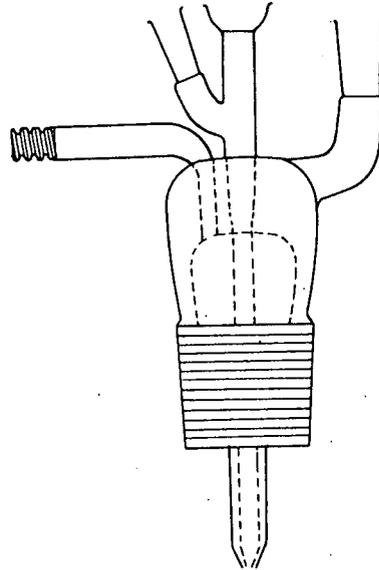


Abbildung I.1.5.
Zerstäuber zum Zerstäuben
von drei Komponenten

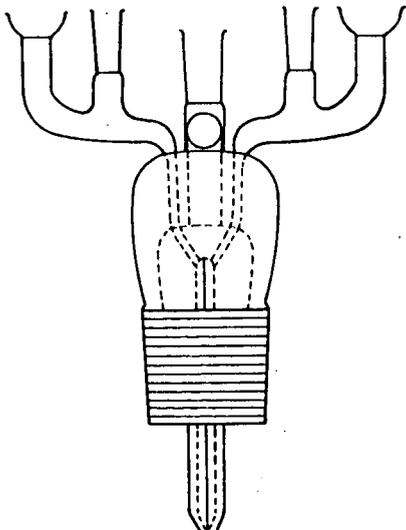


Abbildung I.1.6.
Zerstäuber mit getrenntem
Flüssigkeitszerstäuberschlitze

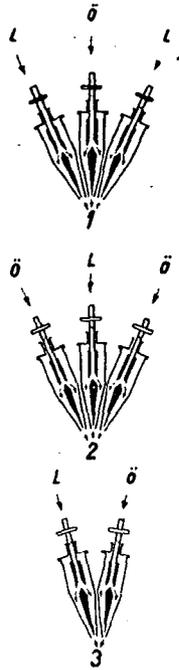


Abbildung I.1.7.
 Beispiel für das Zusammen-
 stäuben von mehreren Komponenten

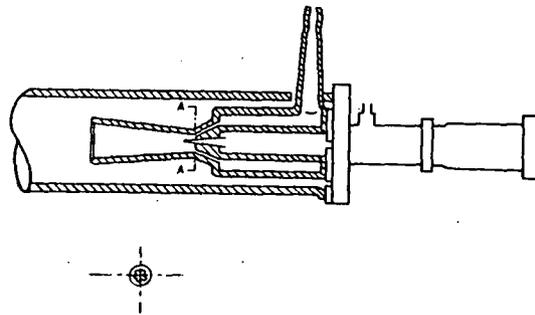


Abbildung I.1.8.
 Zerstäuber zum Zerstäuben von zwei Komponenten

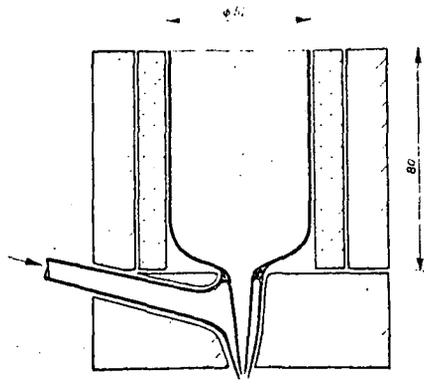


Abbildung I.1.9.
Heizbarer Zerstäuberkopf

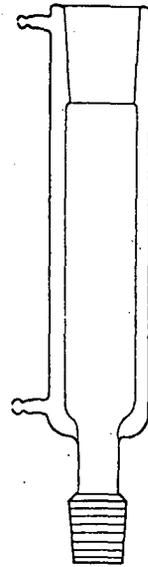


Abbildung I.1.10.
Reaktorrohr

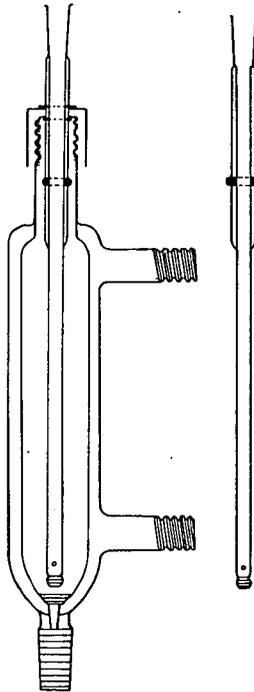
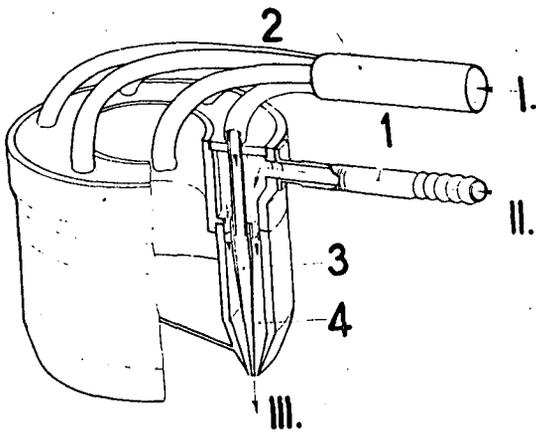


Abbildung I.1.11.
Flüssigkeitsdosierer aus Glas



I. Gas
 II. Flüssigkeit
 III. Nebel.

1. Flüssigkeitseinleitung
 2. Gaseinleitung
 3. Gasraum
 4. Flüssigkeitsraum

Abbildung I.3.1.
 Hochleistungs-Ringschlitz-
 zerstäuber aus Metall

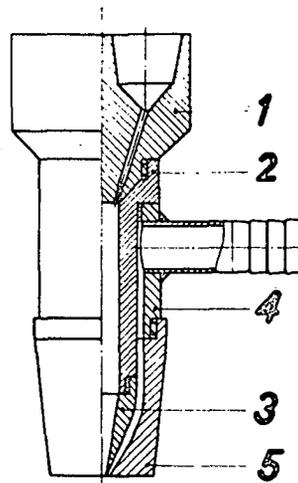


Abbildung I.3.2.
 Metallzerstäuber zum Zerstäuben von drei Komponenten

1. Schmelzbehälter
2. Zerstäuberschlitze regler
3. Gaseinleitung
4. Heizmantel
5. Thermoelement
6. Lenkplatte
7. Kontrollfenster
8. Montieröffnung
9. Gestell
10. Ablassöffnung

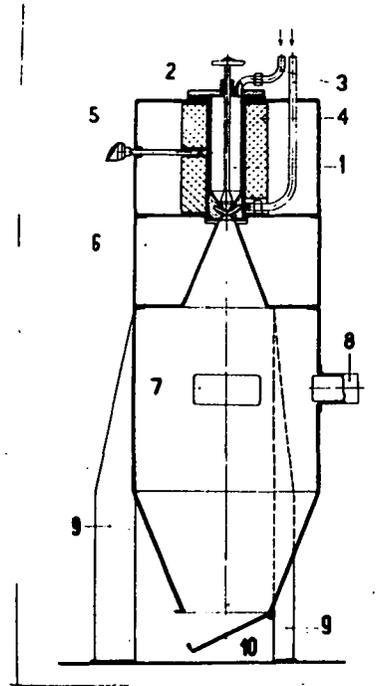


Abbildung I.3.3.
Einrichtung zum Zerstäuben
von Metall

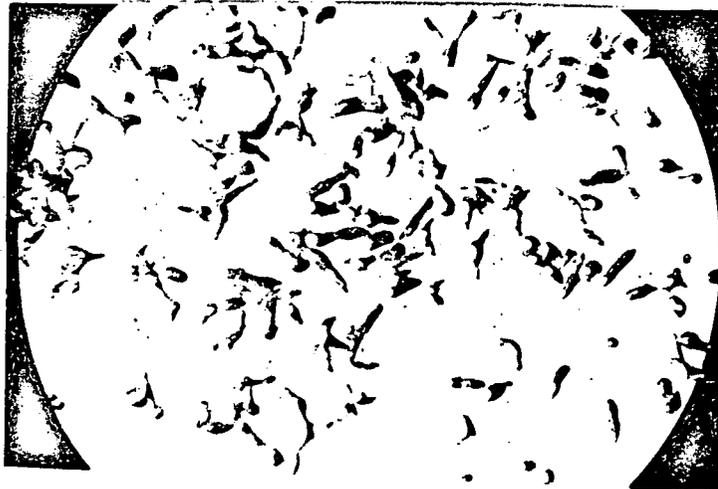


Abbildung I.3.4.
Elektronenmikroskopische Aufnahme von pneumatisch zerstäubtem
Bleipulver

1. Luftzuführung
2. Lösungsmittelzuführung
3. Zuführung der zu extrahierenden Lösung
4. Zerstäuberkopf
5. Extraktionskolonne (mit Raschigring-Füllung)
6. Flüssigkeitstrenngefäß
7. Lösungsabführung
8. Lösungsabführung
9. Tropfenfänger
10. Luftableitung

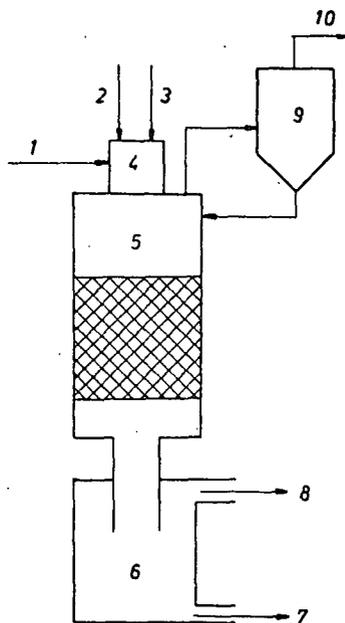


Abbildung I.3.5.
Prinzipschema der Extraktionsanlage

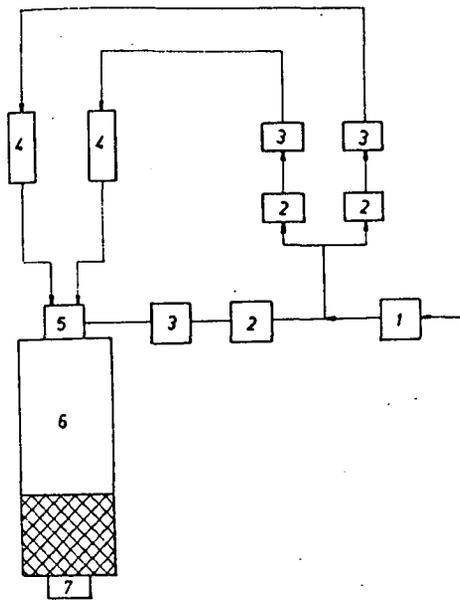


Abbildung I.3.6.
Prinzipschema der Sulfonieranlage

1. Druckluft
2. Pneumatischer Stabilisator
3. Differentialmanometer
4. Flüssigkeitsdosierer
5. Zerstäuberkopf
6. Reaktorrohr (mit Glasrohrbündel-Füllung)
7. Vorlage

II.

Grossflächen-Filmreaktoren und
ihre Anwendung

1. Filmreaktoren

Es gibt viele physikalische und chemische Vorgänge, die in mehrphasigen (heterogenen) Systemen vorgenommen werden müssen. Zu diesem Zweck eignen sich Einrichtungen, die eine gute Berührung - eine grosse Berührungsfläche - zwischen den Komponenten sichern und den Diffusionswiderstand bei der Materialüberführung auf einen Mindestwert senken. Bei einem Verfahren, das diese Voraussetzungen erfüllt, führt man die Operationen in dünnen Filmschichten aus. Zur Verwirklichung dieses Prinzips dienen die Filmreaktoren, die in mehreren Abarten bekannt sind.

1.1. Überblick der Filmreaktoren

Zuerst hat man die Riesel-Filmreaktoren entwickelt. Bei diesen wird der Flüssigkeitsfilm an der Innenfläche eines senkrechten Rohres gebildet. Die Fortbewegung des Films erfolgt ohne mechanische Einwirkung unter dem Einfluss der Schwerkraft. Diese Reaktoren erwiesen sich industriell nur wirtschaftlich und verbreiteten sich nur, als man durch mechanisches Bewegen des Flüssigkeitsfilmes eine turbulente Strömung hervorrief. So entstanden die Rotations-Filmreaktoren. Diese liefern eine gleichmässigeren Filmdicke und eine höhere Leistung. In diesen Einrichtungen wird mittels eines Wischelementes ein gleichmässiger Flüssigkeitsfilm gebildet und dieser befindet sich in der ganzen Gerätelänge - entlang der Erzeugungslinie - in Zwangsströmung. Man kennt drei Typen dieser Rotations-Filmreaktoren: den Filmreaktor mit festen Flügeln, mit Pendelflügeln bzw. mit Rollen-Wischern /II.1.1./.

1.2. Grossflächen-Filmreaktoren

Im Laufe der verfahrenstechnischen Forschungen im Institut gelang es, neuartige Grossflächen-Filmreaktoren zu entwickeln. Sie repräsentieren neue Typen der Riesel- und Rotations-Filmreaktoren.

Bei den Grossflächen-Filmreaktoren wird der Film nicht an einer glatten Fläche, sondern an einem porösen Stoff mit hoher spezifischer Oberfläche gebildet. Als weitere Vorteile wären noch zu erwähnen: ihr einfacher Bau, sowie die lineare Vergrösserbarkeit der Masse bis zur Betriebsgrösse. Auf Grund ihres kennzeichnendsten Zuges, der äusseren Erscheinungsform kann man die Grossflächen-Filmreaktoren zu Faden-, Band- und Kolonnenreaktoren zählen.

1.2.1. Der Fadenreaktor

Der Fadenreaktor ist der Grundtyp der Grossflächen-Filmreaktorfamilie. Wenn man zwei Glasfäden Y-förmig zusammendrehet und an den beiden Fäden Reaktionskomponenten hinablaufen lässt, so treffen sie an der Abzweigung aufeinander und die chemische Reaktion kann sich am Faden abspielen.

Mit mikroskopischen Untersuchungen ist es gelungen, festzustellen, dass am Rand eine laminare Strömung auftritt /II.1.2./. Das lässt sich damit erklären, dass die 100-150 Elementarfäden infolge des Dralls einander überlagert sind und die bewegliche Phase deshalb nicht tief genug zwischen die einzelnen Fäden eindringen kann. Die "innere" Strömung auf einer grösseren Weglänge ist demnach im Vergleich zur "äusseren" Oberflächenströmung nur geringfügig. Das bei einer Flüssigkeit mit geringer Viskosität und einem lose gedrehten Faden beobachtete "Einströmen" steht in gutem Einklang mit den Erfahrungen von Brauer /II.1.3./ und Dressler

/II.1.4./ Die mikroskopische Untersuchung kann jedoch allein kein vollständiges Bild der am Glasfaden auftretenden Strömungsbedingungen bieten; dazu ist es sehr hilfreich, die Verweilzeit und die Verteilung der auf den Faden aufgetragenen Flüssigkeit bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und bei verschiedenartiger Benetzung des Fadens experimentell zu untersuchen.

Der Fadenreaktor (Bild II.1.1.) ist als ein kontinuierlicher, eindimensionaler Rieselfilmreaktor anzusehen /II.1.5., II.1.6./.

Im Fadenreaktor spielt der Faden selbst eine ausgezeichnete Rolle, deshalb sollte man zweckmässigerweise folgende Eigenschaften konstanthalten, um reproduzierbare Reaktionen zu erzielen:

a./ Die chemische Zusammensetzung des Fadenwerkstoffes, da ja von dieser die Benetzbarkeit und demnach alle Strömungseigenschaften abhängen;

b./ Die physikalischen und geometrischen Eigenschaften des Fadens (Festigkeit, Drall, Fadenlänge, Dicke, Oberflächenrauigkeit), die mit Bezug auf die Verweilzeit, den Diffusionsquerschnitt sowie die konstante Vermischung von Wichtigkeit sind.

Man wählt den Fadenwerkstoff immer je nach der gegebenen chemischen Reaktion. Als Fadenwerkstoff kommen in Betracht: Glas, Textilfäden, impregnierte Glasfäden, Quarz, Keramik, Metall usw.

Der Reaktor (Bild II.1.1.) besteht aus zwei Y-förmig zusammengedrehten Fäden /3/; der vereinte Faden ist in der Achse eines Glasrohres /4/ mit Doppelwand, geeigneter Länge und Innendurchmesser angeordnet. Ein Glasring dient

zum Spannen des Fadens. Die Reaktionskomponenten werden von den in einer Kapillare auslaufenden Dosiergeräten /1/ auf den Faden aufgebracht. Das Reaktionsprodukt sammelt sich in dem Auffanggefäss mit Ablasshahn. Mit einer Kapillare erfolgt die Probenahme aus dem Reaktionsprodukt. Die Leitung /2/ dient zum Abführen der im Reaktionsraum gebildeten Gase.

Wir haben eine kontinuierlich und gleichmässig arbeitende Mikrodosierbürette zur quantitativen Untersuchung der Reaktion entwickelt. An der Oberfläche der Flüssigkeit in der Mikrobürette wird mit Luft oder einem Inertgas unter Anwendung eines vorher eingestellten Reduzierventils ein Druck von 0,1-2 atü eingestellt. Unten läuft die Mikrobürette in einer Kapillare aus, die auf den Y-förmigen Faden dosiert. Auf diese Art kann man stündlich 1-4 cm³ Flüssigkeit gleichmässig dosieren. Die gewünschte Dosiergeschwindigkeit lässt sich durch gleichzeitiges oder getrenntes Verändern des Druckes, der Kapillarenlänge oder des Querschnittes reproduzierbar einstellen. Die Aenderung des hydrostatischen Druckes hat keinen spürbaren Einfluss auf die gleichmässige Dosierung.

Wenn man den Reaktionsablauf in voller Fadenlänge prüfen will, kann man sich des Reaktors mit Probenahmekapillaren (Bild II.1.2.) bedienen. Die Reaktionskomponenten gelangen aus den Dosiergeräten /1/ auf den Faden /2/. Zur Probenahme dienen die in verschiedenen Höhen den Faden berührenden Kapillaren /3/. Die bei der Reaktion entwickelten Gase werden durch das Rohr /4/ abgeführt.

Der Fadenreaktor eignet sich zur Durchführung von flüssiggasphasigen oder flüssig-flüssigphasigen Reaktionen. Stündlich kann man im Reaktor 0,5-4 g Stoff herstellen.

Bild II.1.3. zeigt einen Fadenreaktor für flüssig-gas-phasige Reaktionen; hier wird ein flüssiger Reaktionspartner im Medium seines gasförmigen Reaktionspartners herabgeführt.

1.2.2. Bandreaktor

Durch Vereinigen vieler Fäden kann man aus dem Fadenreaktor einen sog. Bandreaktor /II.1.7./ erhalten, der alle Kennzeichen des Fadenreaktors aufweist.

Das Band /6/ mit grosser Oberfläche, das in der Achse eines doppelwandigen Glasrohres /5/ mit geeigneter Länge und lichter Weite aufgehängt ist, bildet das Hauptelement des Reaktors (Bild II.1.4.). Der Werkstoff des Bandes wird je nach den Anforderungen gewählt; man kann Glas, Baumwolle, Quarz, Keramik, zwischen Glasplatten gepresste Glaswolle usw. verwenden. Das Band wird auf einem Glasrahmen /4/ angebracht und mit einem Glashaken /2/ befestigt.

An den Reaktorkörper sind oben die Dosiergeräte /1/ und unten der Auffangkolben angeschlossen /3/. Die eventuell entwickelten Gase werden seitwärts /7/ abgeführt und dieser Stutzen dient auch zum Einführen der Gaskomponente im Gegenstrom.

Die mittels der Dosiergeräte eingeführten Komponenten werden nach Massgabe der Eigenschaften der Reaktionspartner auf das Band aufgebracht. Sie können aus den Dosiergeräten mittels kleiner Glasstutzen /3/ einfach auf das Band fliessen oder durch Zerstäuben aufgegeben werden. Bei Stoffen mit hoher Dampftension verwendet man zweckmässigerweise das Auffliessenlassen, um die Zerstäubungsverluste zu vermeiden. Wenn der Wärmeaustausch im Aussenmantel des Reaktors nicht ausreicht, wird das Band auf dem doppelwandigen Glasrohr im Reaktor angeordnet (Bild II.1.5.).

Die Menge des erzeugten Stoffes steigt mit der Bandbreite. In Langsrichtung ist die lineare Berechnung natürlich nicht anwendbar. In Kenntnis der zum Reaktionsablauf nötigen Verweildauer kann man die optimale Bandlänge leicht berechnen oder empirisch bestimmen.

Durch Steigern der Bandbreite entsteht der Vorhangreaktor bzw. durch parallele Anordnung der einzelnen Elemente nebeneinander der aus Vorhangsystemen gebildete Reaktor (Bild II.1.6.). Im Fall einer exothermischen Reaktion wird die Wärme einfach durch Einblasen eines von unten und seitwärts nach oben strömenden Gases /3/ abgeführt. Der Gasstrom wird mit Ventilatoren /4/ bewegt. Am einfachsten werden die Reaktanten durch Zerstäuben auf den oberen Vorhangabschnitt aufgebracht.

1.2.3. Kolonnenreaktor mit mischbarer Füllung

In der Industrie verwendet man die verschiedenen gefüllten Kolonnen vielseitig zu Rieselfilm-Verfahren /II.1.8./. Hier wird die Phase mit höherer Dichte gleichmäßig durch Berieseln auf die inerte Füllung mit grosser Oberfläche aufgebracht; der Stoff zerteilt sich hier und gerät im Gleich- oder Gegenstrom in Kontakt mit der anderen Phase, worauf die Materialübergabe zwischen den beiden Phasen verläuft /II.1.9./.

Der Kolonnenreaktor mit mischbarer Füllung (Bild II.1.7.), /II.1.10., II.1.11./ ist ein "dreidimensionales" Mitglied der im Institut entwickelten Filmreaktorfamilie. An der Füllung verläuft ein ähnlicher Dispergierungsvorgang, wie am Glasgewebe im Bandreaktor. Der Reaktor besteht aus einem kolbenförmigen Teil /4/ und einer Kolonne mit geeigneter lichten Weite und Länge. Der obere, mit Rühren

versehene Reaktorteil wird zu $1/3$ mit dem Füllstoff (z.B. Sand /6/) gefüllt, der mit dem Rührer zusammen der Mischung eine genügende Dispergierung sichert. Die durch die Dosiergeräte /2/ eingeführten Komponenten treten infolge der intensiven Dispergierung in Reaktion und die Umwandlung beginnt; während die Mischung die gefüllte Kolonne durchläuft, ist die Reaktion beendet. Der Reaktor ist doppelwandig, um notfalls ein Heizen oder Kühlen des Systems zu ermöglichen. Das Reaktionsprodukt wird in Kolben mit Ablasshahn gesammelt /1/.

Dieser Reaktor bildet einen gewissen Übergang zwischen den rein rieselnden Filmreaktoren und den Rotations-Filmreaktoren. Bei diesem Reaktor werden die Reaktionen vor allem durch die Drehzahl des Rührers, die Kolonnenlänge, die Menge und Korngrösse der verwendeten Füllung (die hauptsächlich auf die Durchflussgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches in der Kolonne einwirkt), sowie durch den Druckabfall längs der Kolonne beeinflusst. Der Reaktor ist vor allem im Laboratorium zu gebrauchen; bei Masserhöhung wird zweckmässig eine Kühlschlange in die Kolonne eingebaut. Dieselben Grenzen gelten für eine Durchmessererhöhung des Reaktors, wie beim Rohrreaktor mit Füllung.

Bei stark exothermen Reaktionen mit grosser Geschwindigkeit kann man binnen gewisser Grenzen den Durchtritt des Stoffes durch die Kolonne durch grobkörnigere Füllungen beschleunigen. Oft ist es jedoch zweckmässiger, von unten (Bild II.1.7.) /9/ eine Saugwirkung oder von oben einen Druck auszuüben.

Bei langsamen Reaktionen muss man im Interesse der erwünschten Umwandlung die Verweilzeit des Stoffes im Reaktor verlängern. Dazu dient eine geringere Korngrösse der Füllung oder ein Kreislaufstrom.

Die geeignete Strömungsgeschwindigkeit kann man nicht nur mit hydrostatischem oder pneumatischem Druck, sondern auch mit Zentrifugalkraft sichern.

Wenn man die Füllung des Kolonnenreaktors in dessen ganzer Länge entsprechend bewegt (Vibriieren, Rühren) erreicht man ein intensiveres Vermischen des Reaktionsgemisches.

1.3. Anwendungsmöglichkeiten der Filmreaktoren

Infolge ihrer vorteilhaften Eigenschaften sind die Filmreaktoren sehr vielseitig zu physikalischen und chemischen Vorgängen zu verwenden.

In der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie /II.1.1./ eignen sich die Filmreaktoren besonders zum Eindampfen.

Folgende chemische Reaktionstypen können in Filmreaktoren kontinuierlich ausgeführt werden:

a/ Reaktionen zwischen zwei oder mehr miteinander teilweise oder überhaupt nicht mischbaren Flüssigkeiten;

b/ Reaktionen zwischen Flüssigkeiten und Gases bzw. Dämpfen im Gleich- oder Gegenstrom;

c/ Reaktionen zwischen einem als Suspension anwesenden Feststoff und Flüssigkeiten bzw. Gasen;

d/ Durchführung von zwei oder mehr sehr raschen Reaktionen nacheinander im selben Gerät. Man kann nämlich ein bei der Reaktion gebildetes Intermediärprodukt ohne weitere Reinigung kontinuierlich weiter verwenden und damit die Verluste des Isolierens und der teilweisen Zersetzung vermeiden. Bei ähnlichen Fällen von Mehrstufenreaktionen ist der

Filmreaktor auch unabhängig von der Heterogenität des Systems nützlich.

Die Komponenten werden über ein Dosiergerät auf den Film gegossen oder mittels eines entsprechend gewählten Zerstäubers eingeführt.

2. Versuche mit Grossflächen-Filmreaktoren

2.1. Nitrieren von Chlorbenzol am Fadenreaktor

/M. Szabó, L. Mészáros/

Bei der Nitrierungsreaktion von Chlorbenzol haben wir von den Einflussparametern der Nitrierung den Einfluss der Dosiergeschwindigkeit, des HNO_3 /Chlorbenzol-Molverhältnisses und der Temperaturänderung auf die Erzeugung, sowie im Nitrochlorbenzol die Menge der Ortho- und Para-Isomeren untersucht. Nach Schrifttumsangaben beeinflussen nämlich die Reaktionsbedingungen das Verhältnis der Isomeren im gebildeten Nitro-Chlorbenzol /II.2.1./ . Die Zusammensetzung der zum Nitrieren von aromatischen Verbindungen geeigneten Säuremischungen /II.2.2., II.2.3., II.2.4./ ist im allgemeinen abhängig von der Reaktionsfähigkeit der zu nitrierenden Verbindung in der Nitrierungsreaktion (bei unseren Versuchen wurde eine Mischung 1:1,2 aus HNO_3 /sp. Gew. 1,54/ und konz. Schwefelsäure verwendet).

Die Nitrierungsreaktion wurde in dem in Bild II.1.1. gezeigten Reaktor an einem Glasfaden vorgenommen, und zwar bei der verschiedenen Temperaturen (25, 40 und 60°C) mit verschiedenen Dosiergeschwindigkeiten und zwei verschiedenen HNO_3 (Chlorbenzol-Molverhältnissen/1,3:1, 2,5:1). Das Dosieren erfolgte mit einer Mikrobürette, welche die Komponenten unmittelbar auf den Faden aufbringt. Die Fäden wurden Y-för-

1
mig zusammengedreht und im doppelwandigen Reaktorrohr aus-
spannt. Ein jeder Faden enthielt 100-150 Elementarfasern, die
Durchmesser von 20-30 μ m hatten. Die Fadenlänge betrug
44 cm.

Das Reaktionsprodukt wurde in einem Eis enthaltenden
Auffanggerät gesammelt und daraus wurde nach dem Entsäuern
das Gemisch von Ortho- und Para-Nitrochlorbenzol gewonnen.
Die Ergebnisse sind in den Tabellen II.2.I. und II.2.II.
enthalten. Die Menge der Isomeren wurde mit Infrarotspektro-
skopie-Messungen /II.2.5./ bestimmt (Tabelle II.2.II.).

Die Versuche zeigen eindeutig, dass die Nitrierdauer
der Erzeugung direkt proportional ist. Die Steigerung der
Dosiergeschwindigkeit führt zu einem Abfall der Produktion.
Mit steigender Temperatur steigt das prozentuelle Ausbringen
der nitrierten Produkte, das Verhältnis der isolierten Men-
gen von o-, und p-Nitro-Chlorbenzol schwankt geringfügig,
ohne jedoch die Fehlergrenze der Isolierung zu überschrei-
ten, ist also praktisch konstant.

Tabelle II.2.I.

Produktion bei verschiedenen Dosiergeschwindigkeiten und Reaktionstemperaturen, mit einem HNO_3 /Chlorbenzol-Molverhältnis = 1,3.

Reaktionstemperatur °C	Dosiergeschwindigkeit von Chlorbenzol $\text{cm}^3/\text{Stunde}$	Dosiergeschwindigkeit der Nitriermischung $\text{cm}^3/\text{Stunde}$	Nitrochlorbenzol- erzeugung %
25	2,0	2,4	40,7
	1,7	2,0	41,9
	1,5	1,8	43,1
	1,3	1,6	43,4
	1,2	1,2	44,1
60	2,0	2,4	48,5
	1,7	2,0	49,7
	1,2	1,4	50,7
	2,0	2,4	55,0
	1,5	1,8	56,4
	1,2	1,4	57,1

Tabelle II.2.II.

Produktion bei verschiedenen Temperaturen und Dosiergeschwindigkeiten, mit einem Molverhältnis
 $\text{HNO}_3/\text{Chlorbenzol} = 2,5$.

Reaktions- temperatur °C	Chlorbenzol Dosiergeschwin- digkeit cm ³ /Stunde	Nitriersäure- Dosiergeschwin- digkeit cm ³ /Stunde	Nitrochlor- benzolpro- duktion %	o-Nitrochlor Benzolgehalt % im Produkt	p-Nitrochlor Benzolgehalt % im Produkt
25	2,0	4,4	51,3	20,6	75,5
	1,3	2,9	55,8	21,5	74,6
	1,2	2,6	58,1	-	-
40	2,0	4,4	60,1	21,6	74,5
	1,7	3,8	62,3	22,1	75,0
	1,5	3,3	64,8	-	-
	1,7	3,8	75,2	21,5	75,2
	1,5	3,3	76,2	22,1	74,0
	1,2	2,6	81,6	-	-

2.2. Nitrieren von Benzol und Toluol im Bandreaktor

/M. Szabó, L. Mészáros/

Die kontinuierlich ausgeführten Nitrierreaktionen wurden bereits sowohl im Riesel-Reaktor und im Rotations-Filmreaktor untersucht /II.1.1./, /II.2.6./.

Wir haben im Laufe unserer Versuche am Beispiel der Nitrierung von Toluol und Benzol den Einfluss der Dosiergeschwindigkeit und der Bandlänge auf die Erzeugung untersucht.

Im Versuch, wurde der in Bild II.1.4. gezeigte Reaktor verwendet. Die Breite des Glasgewebes betrug 4,5 cm, es enthielt 6 Lang- und 8 Quersfäden je cm^2 .

Das im Auffanggefäß gesammelte Produkt wurde entsäuert und getrocknet. Beim Nitrieren von Benzol wurde vom erhaltenen Rohprodukt zuerst das nicht umgewandelte Benzol abdestilliert und dann wurde bei 210°C das Nitrobenzol vom Dinitrobenzol getrennt. Bei der Verarbeitung von Toluol wurde das zurückgebliebene Toluol durch Destillation vom Nitrotoluol getrennt.

Die Erzeugungswerte wurden immer mit Bezug auf das zu nitrierende Produkt berechnet. Bei der Wahl der zum Versuch erforderlichen Benzol-Nitriersäure- bzw. Toluol-Nitriersäure-Verhältnisse wurde von den Verhältnissen der periodischen Arbeitsweise ausgegangen /II.2.7./.

Die Tabellen II.2.III. und II.2.IV. zeigen zusammenfassend für das Nitrieren von Benzol bzw. Toluol die Beziehung zwischen der gebildeten Produktmenge und der Bandlänge.

Tabelle II.2.III.

Aenderung der Nitrobenzol-Produktion mit der Bandlänge bei einer Benzol-Dosiergeschwindigkeit von $57,5 \text{ cm}^3/\text{Stunde}$

Mengen Verhältnis $\text{HNO}_3/\text{Benzol}$	Benzol- dosierge- schwindig- keit $\text{cm}^3/\text{Stunde}$	Nitriersäure- dosierge- schwindigkeit $\text{cm}^3/\text{Stunde}$	Band- länge cm	Nitro- benzol- erzeu- gung %	Dinitro- benzol- gehalt des Pro- duktes %
1,2	57,5	120	50	29,8	1,2
			70	36,0	1,7
			80	46,6	2,5
			90	64,7	2,5
			100	77,6	2,7
			120	78,0	2,8

65%-ige HNO_3 : konz. Schwefelsäure

Volumenverhältnis 11:13

Mengenverhältnis 2:3

Tabelle II.2.IV.

Aenderung der Nitrotoluolerzeugung mit der Bandlänge für eine Toluoldosiergeschwindigkeit von $58 \text{ cm}^3/\text{Stunde}$

$\text{HNO}_3/\text{Toluol}$ Mengenver- hältnis	Toluol- dosierge- schwindig- keit $\text{cm}^3/\text{Stunde}$	Nitriersäure- dosierge- schwindig- keit $\text{cm}^3/\text{Stunde}$	Band- länge cm	Nitro- toluol- ausbringen %
0,9	58	75,5	40	31,6
			60	33,3
			80	48,1
			100	75,2
			120	76,2

65%-ige HNO_3 : konz. Schwefelsäure

Volumenverhältnis 11:13

Mengenverhältnis 2:3

Die Daten in den Tabellen II.2.III. und II.2.IV. zeigen dass der Umwandlungsgrad von 100 cm Bandlänge ab unverändert bleibt. Der Dinitrobenzolgehalt schwankt von 1,2 bis 1,8 %; das ist bedeutend weniger, als beim periodischen Nitrieren entsteht (7,2 %).

Aus der Fachliteratur geht hervor, dass in homogener Phase die Geschwindigkeit der Toluolnitrierung ein Mehrfaches der Geschwindigkeit der Benzolnitrierung beträgt. Im Rieselfilmreaktor, beim Nitrieren in heterogener Phase ist ein solcher Unterschied nicht festzustellen, weil hier wahrscheinlich die Geschwindigkeit der Stoffübergabe des Nitrierungsreagens die Geschwindigkeit der Nitrierung bestimmt /II.2.8., II.2.9./.

In einer zweiten Versuchsreihe mit einem 100 cm langen Band wurde der Einfluss der veränderten Dosiergeschwindigkeit auf die Erzeugung untersucht. Die Messergebnisse sind in der Tabelle II.2.V. enthalten. Bei Aendern der Dosiergeschwindigkeit des Benzols wurde natürlich auch die Dosiergeschwindigkeit der Nitriersäure entsprechend verändert, um das HNO_3 /Benzol-Mengenverhältnis konstant zu halten.

Tabelle II.2.V.

Abhängigkeit der Nitrobenzolerzeugung von der Dosiergeschwindigkeit bei 100 cm Bandlänge

HNO ₃ /Benzol Mengenver- hältnis	Dosiergeschwindigkeit cm ³ /Stunde		Nitrobenzol- ausbringen %
	Benzol	Nitriersäure	
1,2	50	101,5	85,1
	60	125,0	74,9
	70	146,0	54,2
	90	186,0	50,5
	120	249,0	40,8
	140	292,0	37,1

Wie man sieht, sinkt die Erzeugung mit steigender Dosiergeschwindigkeit im verwendeten Intervall der Dosiergeschwindigkeit von 50 bis 140 cm³ Benzol je Stunde. Das hat seinen Grund darin, dass an einer gegebenen Bandoberfläche eine höhere Dosiergeschwindigkeit einen dickeren Film und eine grössere Bewegungsgeschwindigkeit ergibt. Das Mass der Vermischung und die Verweilzeit des Stoffes am Band nehmen ab und die Umwandlung erfolgt in geringerer Masse.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass der Bandreaktor zu Nitrierreaktionen gut geeignet ist, nur muss man die optimale Bandlänge und Dosiergeschwindigkeit finden, die eine maximale Umwandlung liefert.

Die bei den Nitrierversuchen gesammelten Ergebnisse können dazu dienen, später chemische Reaktionen von ähnlichem Charakter leicht und in relativ kurzer Zeit mit den vorliegenden Geräten auszuführen.

2.3. Nitrierversuche im Kolonnenreaktor mit rührbarer Füllung

/L. Mészáros, M. Szabó, G. Horváth/

Wir verwendeten den im Bild II.1.7. gezeigten Reaktor zu unseren Versuchen. Als Modellreaktion diente - ähnlich wie im Bandreaktor - das Nitrieren. Am Beispiel der Benzolnitrierung wurde im Gerät die Parameter untersucht, welche die Umwandlung beeinflussen: nämlich die Wirkung der Menge der Füllung und der Dosiergeschwindigkeit.

Die Komponentenverhältnisse wurden ähnlich gewählt wie beim Bandreaktor und auch die Verarbeitung des Produktes erfolgte auf ähnliche Weise.

Als Rührer diente ein zweiarmiger Propeller-Rührer mit 2,6 cm Durchmesser.

Die Temperatur des oberen unrührbaren Reaktorraumes wurde mit Wasser von 25°C, das im Kühlsystem des Reaktors zirkulierte, auf 40°C eingestellt.

Zuerst wurde untersucht, in welchem Masse der im ungerührten Reaktorraum anwesende Sand die Umwandlung beeinflusst. Zu den Versuchen wurde Seesand mit 0,1 mm Korngrösse verwendet. Zuerst wurde der Sand nur in die Kolonne und dann in ein Drittel des ungerührten Raumes eingefüllt. Die Drehzahl des Rührers betrug 1000/Minute. Die Benzoldosiergeschwindigkeit betrug 57,5 cm³/Stunde, die der Nitriersäure 120 cm³/Stunde. (Zusammensetzung der Nitriersäure: 65%-ige HNO₃: konz. Schwefelsäure in Verhältnis 11:13.)

Der Nitrobenzolgehalt des Produktes stieg von 39,1 % auf 80,4 %, als der ungerührte Raum zu ein Drittel mit Sand gefüllt wurde.

Wir untersuchten den Einfluss der Änderung der Dosiergeschwindigkeit auf die Umwandlung. Die Benzoldosiergeschwindigkeit wurde von 45 cm³/Stunde bis 80 cm³/Stunde geändert, natürlich mit proportionaler Steigerung der Dosiergeschwindigkeit der Nitriersäure. Um im ungerührten Teil des Reaktors das Verhältnis von Sand zur Flüssigkeitsphase trotz der erhöhten Dosiergeschwindigkeit konstant zu halten, wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe am Boden der Kolonne eine Saugwirkung ausgeübt. Mit der ansteigenden Dosiergeschwindigkeit nahm dabei die Verweilzeit des Stoffes im Reaktor ab. Die Drehzahl des Rührers war 1000/Minute. Die Messergebnisse sind in der Tabelle II.2.VI. enthalten.

Tabelle II.2.VI.

Änderung des Nitrobenzolgehaltes im Produkt in Abhängigkeit
von der Dosiergeschwindigkeit

Nitrier- temperatur °C	Dosiergeschwindigkeit		Nitrobenzol- gehalt im Produkt %
	Benzol cm ³ /Stunde	Nitriersäure cm ³ /Stunde	
40	32,7	54,5	92,0
40	45,0	86,0	90,8
40	57,5	120,0	90,4
40	68,0	145,0	80,4

Wie man sieht, sinkt der Nitrobenzolgehalt im Produkt mit steigender Dosiergeschwindigkeit.

II. Schrifttumverzeichnis

- II.1.1. Ujhidy A., Babos B.: Filmreaktorok, filmbepárlók. Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1967.
- II.1.2. Mészáros L.: Versuche mit Fadenreaktoren und Fadenchromatographen. Doktordissertation, Szeged, 1968.
- II.1.3. Brauer H.: VDI Forsch. Heft, 22 457 /1965/
- II.1.4. Bressler H.: Forschungsberichte des Landes, Nordrhein, Westfalen, Nr. 770 /1960/
- II.1.5. Mészáros L.: S.A. Gilde: Fette, Seifen, Anstrichmittel 70 559 /1969/
- II.1.6. Mészáros L., Mészáros I.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 70 940 /1968/
- II.1.7. Mészáros L.: Chemische Reaktoren. Ung.P. 150 551 (3. Februar 1961).
- II.1.8. Perry J.H.: Vegymésszámérnökök Kézikönyve. Műszaki Könyvkiadó Bp., 1969.
- II.1.9. Fejes P.: Vegyipari Műveletek és eljárások fizikai-kémiai alapjai. (Manuscript) Szeged 1972.
- II.1.10. Mészáros L.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 70 870 /1970/
- II.1.11. Mészáros L., S.A. Gilde: Sandgefüllte Kolonnenreaktoren. Vortrag, XXXVIIeme Congres International de Chimie Industrielle, Madrid, 4-11. November 1967.
- II.2.1. Bieber H., Schuring F.: Ind. Eng. Chem. 49 832 /1957/

- II.2.2. Gerecs Á.: Bevezetés a kémiai technológiába.
Tankönyvkiadó, Bp. 1968. S.284-285.
- II.2.3. Othmer D.F., Jakobs J.J., Levy J.F.: Ind, Eng.
Chem. 34 280 /1942/
- II.2.4. Fodor G.: Szerves kémia, I. Tankönyvkiadó, Bp. 1960.
S.312.
- II.2.5. Holly S., Sohár F.: Infravörös spektroszkópia.
Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1968.
- II.2.6. Dahman E.A.M.: Chem. Weekblad. 38 275 /1941/
- II.2.7. Bognár R.: Szerves kémiai praktikum. Tankönyvkiadó
Bp., 1952. S.119-124.
- II.2.8. Brennecke H.M., Kobe K.A.: Ind. Eng. Chem. 48 1298
/1956/
- II.2.9. Ingold C.H., Lapworth A., Rothstein W., Ward D.:
J. Chem. Soc. 1931 1959

1. Flüssigkeitsdosiergerät
2. Gasabführung
3. Faden
4. doppelwandiges Reaktorrohr

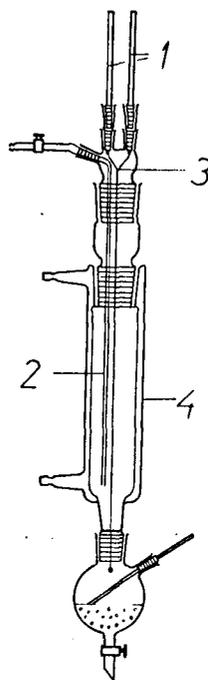
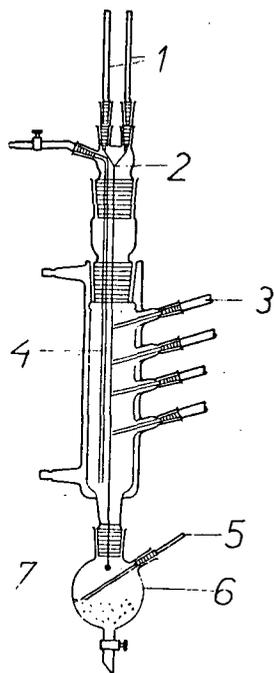


Abbildung II.1.1.
Fadenreaktor



1. Flüssigkeitsdosier-
gerät
2. Faden
3. Probenahmekapillare
4. Gasabführung
5. Probenahmekapillare
6. Auffanggefäß

Abbildung II.1.2.
Fadenreaktor mit Probenahme-Kapillare

1. Flüssigkeitsdosiergerät
2. Gasabführung
3. Faden
4. Reaktorrohr
5. Gaseinführung
6. Auffanggefäss

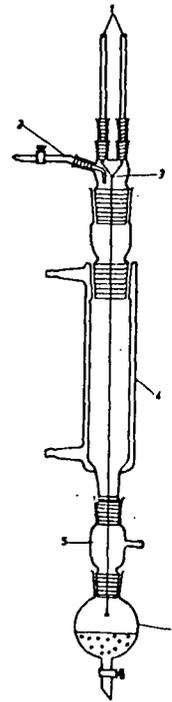
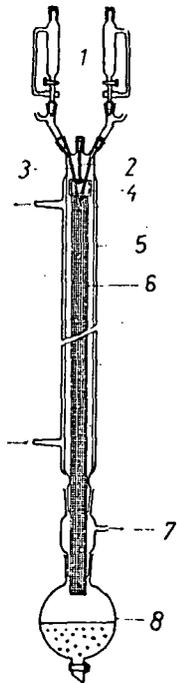


Abbildung II.1.3.
Fadenreaktor zu Re-
aktionen in der
Flüssigkeits- und
Gasphase



1. Flüssigkeitsdosier-
gerät
2. aufhängbares Band
3. Flüssigkeitsleitung
4. Glasrahmen
5. doppelwandiges Re-
aktorrohr
6. Band
7. Gasabführung
8. Auffanggefäss

Abbildung II.1.4.
Bandreaktor

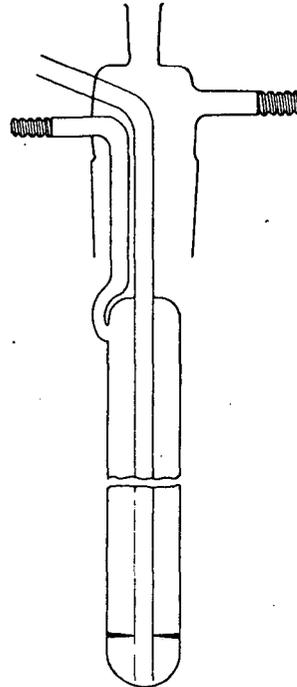
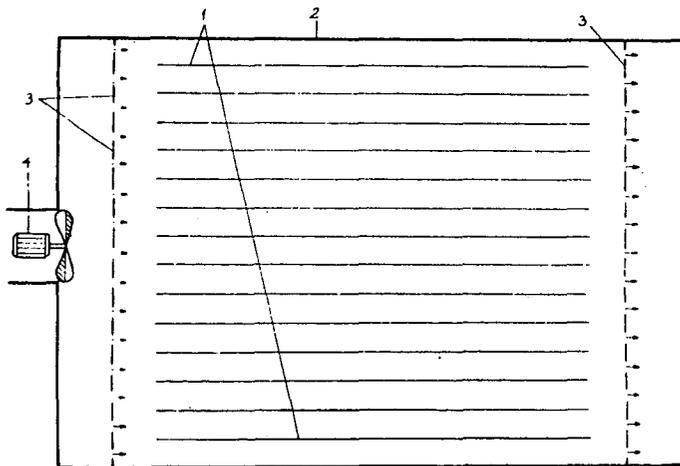


Abbildung II.1.5.
Doppelwandiger Reak-
toreinsatz zum Band-
reaktor



1. Vorhang
2. Reaktorwand
3. Gasverteiler
4. Gaseinführung

Abbildung II.1.6.
Reaktor mit Vorhangsystem

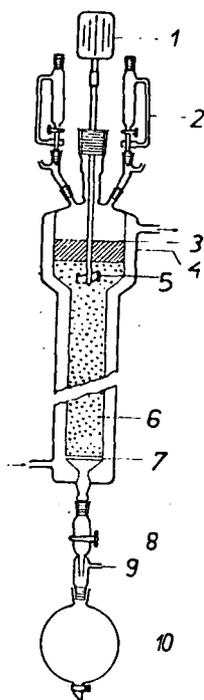


Abbildung II.1.7.
Reaktor mit umrührbarer Füllung

1. Rührmotor
2. Flüssigkeitsdosiergerät
3. Wärmeaustauscher Ausführung
4. Mischraum
5. Mischkopf
6. Reaktorfüllung
7. Sinter
8. Hahn
9. Entlüftungsstutzen
10. Auffanggefäß

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort!.....	3
I. Der Vorgang des pneumatischen Zerstäubens und Beispiele zu dessen Nutzung	9
1. Die Technik des pneumatischen Zerstäubens	11
1.1. Theorie des Zerstäubungsvorganges	11
1.2. Durchführung der Zerstäubung	16
1.2.1. Zerstäuberköpfe	16
1.2.2. Zerstäubermittel zum pneumatischen Zerstäuben	18
1.2.3. Reaktor zu den mit Zerstäubung aus- geführten Operationen	18
1.2.4. Ergänzungseinheiten zur Durch- führung des pneumatischen Zerstäu- bens	19
2. Anwendung der pneumatischen Zerstäubung bei physikalischen und chemischen Operationen	19
2.1. Die Anwendung des pneumatischen Zerstäu- bens bei physikalischen Operationen	20
2.1.1. Das Emulgieren	20
2.1.2. Erzeugung einer Suspension	20
2.1.3. Die Erzeugung von Metallpulver	21
2.1.4. Solventextraktion	21
2.1.5. Anwendung des pneumatischen Zer- stäubens bei Teil- und Volltrock- nungsoperationen	22
2.2. Die Durchführung chemischer Reaktionen mit pneumatischem Zerstäuben	24

	Seite
3. Einige Beispiele zur praktischen Anwendung der mittels Zerstäubung vorgenommenen physikali- schen und chemischen Operationen	26
3.1. Die praktische Anwendung des pneumatischen Zerstäubens bei physikalischen Operationen	26
3.1.1. Flüssigkeitsextraktion /F.Mogyoródi, L.Mészáros, L.Rózsa, É.Hajdu/	27
3.2. Praktische Anwendung des pneumatischen Zerstäubens bei der Durchführung von che- mischen Reaktionen	29
3.2.1. Darstellung von Seife mit einem Kreisschlitz-Zerstäuber /L.Mészáros, M.Szabó, I.Kiricsi, H.Halász/	29
3.2.2. Das Sulfonieren von Dodezylbenzol mittels des Zerstäubungsverfahrens /A.S.Gilde, Gy.Schöbel, L.Mészáros, É.Hajdu/	31
Schrifttumverzeichnis zum I. Kapitel	35
Abbildungen zum I. Kapitel	37
 II. Grossflächen-Filmreaktoren und ihre Anwendung..	 47
1. Filmreaktoren	49
1.1. Überblick der Filmreaktoren	49
1.2. Grossfläche-Filmreaktoren	50
1.2.1. Der Fadenreaktor	50
1.2.2. Der Bandreaktor	53
1.2.3. Kolonnenreaktor mit mischbarer Füllung	54
1.3 Anwendungsmöglichkeiten der Filmreaktoren..	56

	Seite
2. Versuche mit Grossflächen-Filmreaktoren	57
2.1. Nitrieren von Chlorbenzol am Fadenreaktor /M.Szabó, L.Mészáros/	57
2.2. Nitrieren von Benzol und Toluol im Band- reaktor /Szabó M., L.Mészáros/	61
2.3. Nitrierversuche im Kolonnenreaktor mit rührbarer Füllung /L.Mészáros, M.Szabó, G.Horváth/	64
Schrifttumverzeichnis zum II. Kapitel	67
Abbildungen zum II. Kapitel	69