

## ENPRO 2.0 – Teilprojekt KoPPonA2.0

Teilvorhaben: CFD-Modellierung von Belagsbildungsvorgängen

Als Teil der Initiative  
des Projektverbundes ENPRO 2.0  
im Rahmen der Förderinitiative „Energieeffizienz in der Industrie“  
des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz

### Abschlussbericht der Covestro-Partner

Förderkennzeichen:	03EN2004H
Zuwendungsempfänger:	Technische Universität Hamburg Institut für Mehrphasenströmungen Eißendorfer Straße 38 21073 Hamburg
Federführende Stelle:	BASF SE Carl-Bosch Str. 38 67063 Ludwigshafen am Rhein
Verantwortlicher Koordinator:	Dr. Oliver Höppchen
Projektleiter Teilvorhaben:	Prof. Dr.-Ing Michael Schlüter
Projektbearbeiter:	Torben Frey, M.Sc.
Berichtszeitraum:	01.10.2019 – 30.09.2022
Fälligkeitsdatum:	31.03.2023
Einreichungsdatum:	29.03.2023

**Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz unter dem Förderkennzeichen 03EN2004H gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.**

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## INHALT

1	Kurze Darstellung des KoPPonA 2.0 Verbundprojekts .....	3
1.0	Kurze Darstellung der Aufgabenstellung .....	3
1.1	Kurze Darstellung zu den Voraussetzungen des Vorhabens .....	4
1.2	Kurze Darstellung zur Planung und Ablauf des Vorhabens.....	7
1.2.1	Meilensteine BASF .....	9
1.2.2	Meilensteine Covestro.....	10
1.2.3	Meilensteine Wacker.....	11
1.2.4	Meilensteine Krohne .....	14
1.3	Kurze Darstellung zum wissenschaftlich-technischen Stand.....	15
	Referenzen .....	18
1.4	Kurze Darstellung zur Zusammenarbeit der Partner .....	20
2	Eingehende Darstellung.....	21
2.1	Eingehende Darstellung des Ergebnisses.....	22
2.1.1	Sensortechnik .....	22
2.1.2	Apparatetechnik .....	40
2.1.3	Modellhafte Beschreibung von Belagsbildungsvorgängen .....	72
2.1.4	Prävention der Belagsbildungsvorgänge durch physikalische / chemische Maßnahmen (AP5) 120	
2.2	Eingehende Darstellung des voraussichtlichen Nutzens.....	124
2.2.1	COVESTRO.....	124
2.2.2	KROHNE .....	124
2.3	Eingehende Darstellung der Veröffentlichung der Ergebnisse .....	126
2.3.1	COVESTRO.....	126
2.3.2	KROHNE .....	126
2.3.3	RUB .....	126
2.3.4	TUHH.....	128



# 1 Kurze Darstellung des KoPPonA 2.0 Verbundprojekts

## 1.0 Kurze Darstellung der Aufgabenstellung

Das KoPPonA 2.0 Verbundvorhaben war das Folgeprojekt des KoPPonA 1.0 Projektes. Das Ziel dieses Vorgängerprojektes war die Entwicklung eines Konzepts zur energieeffizienteren, beschleunigten und in einem Entwicklungsschritt kombinierten gleichzeitigen Produkt- und Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Polymerspezialitäten. Diese erfolgte bereits in skalierfähigen, kontinuierlichen Apparaten unter Nutzung skalierbarer Mischer-Wärmetauscher. Damit wurde im Rahmen des ENPRO-Gesamtprojektes der Grundstein für eine Konversion der batch-to-conti-Produktion bei gleichzeitiger Beschleunigung der Entwicklung (time-to-market) durch eine kombinierte Produkt- und Prozessentwicklung gelegt. Das KoPPonA 2.0 Projekt war die Fortsetzung dieser Arbeiten, dessen Ziele im Folgenden beschrieben werden.

Das KoPPonA 2.0 Projekt beschäftigte sich mit der Übertragung des Konzeptes auf weitere Polymerisationsarten. Ein Schwerpunkt der Arbeiten war die Untersuchung der Bildung von Gelpartikel und Belägen, welche ein Haupthindernis bei der Umstellung von Batch- auf eine kontinuierliche Betriebsweise darstellt. Die Gelpartikel formen vor allem in unzureichend durchströmten Bereichen Polymerbeläge, was zu einem Blocken des Reaktors führt. Die Gründe für das Auftreten von Belägen in kontinuierlich betriebenen Reaktoren sind bisher wenig verstanden, daher sollte ein allgemeiner Ansatz zum näheren, detaillierten Verständnis der Vorgänge sowie Modellvorstellungen zu deren Entstehen und zeitlichen Entwicklung entstehen. Ebenso fehlte eine allgemein nutzbare Sensorik zur Belagserkennung und zur Quantifizierung in Abhängigkeit von der Zeit.

Konkreter war das Projekt in zwei Teile unterteilt. Im ersten praxisorientierten Projektteil war die Entwicklung kontinuierlicher Verfahren für unterschiedliche Spezialpolymere und die Demonstration der Tauglichkeit im Miniplant/Pilotmaßstab im Abschlussjahr des Projektes vorgesehen. Hierbei wurden für die jeweiligen Stoffsysteme Reaktionskinetiken erarbeitet, welche auch eine Beschreibung einer möglichen Gelbildung z. B. durch Nebenreaktionen beinhalten. Im zweiten Projektteil wurden das Auftreten von Belagsproblematiken in Abhängigkeit von Chemie, Rezeptur, Reaktor, Reaktorgeometrie und gewählter Prozessparameter untersucht, um ein Verständnis über die Belagsbildungsvorgänge zu schaffen. Hierzu ist eine mehr akademisch orientierte Herangehensweise erforderlich. Zum zweiten Teil gehörte auch die Entwicklung bzw. Adaption einer innovativen Messtechnik zur Lokalisierung und Aufklärung der Belagsbildung in Polymerreaktoren. Ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis von Belagsbildungsvorgängen ist deren modellhaften Erfassung, sodass belagsbildungsfreie Betriebszustände vorhergesagt werden können. Es wurden spektroskopische Methoden, Ultraschallsensorik und Körperschallmessungen zur Belagserkennung und Quantifizierung eingesetzt und erprobt. Beide Projektteile sind durch eine enge Zusammenarbeit der Chemieindustriepartner, Apparate- und Messtechnikhersteller sowie den Universitäten geprägt.



## 1.1 Kurze Darstellung zu den Voraussetzungen des Vorhabens

Grundlage des KoPPonA 2.0 Verbundprojektes war das Vorgängerprojekt KoPPonA 1.0. Ziel des Vorgängerprojektes der ENPRO-I Initiative war die Entwicklung eines Konzepts zur energieeffizienten, beschleunigten und in einem Entwicklungsschritt kombinierten gleichzeitigen Produkt- und Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Polymerspezialitäten. Im Gegensatz zur bisherigen Verfahrensweise erfolgte die Produktentwicklung bereits in skalierfähigen, kontinuierlich betriebenen Apparaten. Hierzu wurde ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren für wässrige Lösungspolymerisate unter Nutzung skalierbarer Mischer-Wärmetauscher entwickelt, wobei die Entwicklung auch die Produktaufarbeitung umfasste. Dies wurde anhand von zwei verschiedenen Produktbeispielen aus dem Bereich der wässrigen Lösungspolymerisate gezeigt. Im Rahmen des ENPRO-Gesamtprojektes wäre damit der Grundstein gelegt, für eine Konversion der batch-to-conti-Produktion bei gleichzeitiger Beschleunigung der Entwicklung (time-to-market) durch eine kombinierte Produkt- und Prozessentwicklung für Lösungspolymerisate. Inwieweit sich dies auch auf andere Polymerisationsarten, abweichend von Lösungspolymerisationen, übertragen lässt, sollte im Rahmen dieses Folgeprojektes KoPPonA 2.0 untersucht werden.

Während der Arbeiten zu den gewählten Demonstrationsbeispielen für Spezialpolymere aus dem Bereich der wässrigen Lösungspolymerisation zeigte sich, dass die Bildung von Gelpartikeln und Belägen ein Haupthindernis bei der Umstellung der bisherigen Batch- auf eine kontinuierliche Betriebsweise darstellt. Die sich ausbildenden Gelpartikel formen Polymerbeläge, die insbesondere im Schatten der eingesetzten statischen Mischelemente sowie in wandnahen Zonen, damit in unzureichend durchströmten Bereichen, entstehen und zu einem Blocken des eingesetzten Reaktors führen. Die Gründe für das Auftreten von Belägen bei Polymerisationsreaktionen in kontinuierlich betriebenen Reaktoren sind bisher wenig verstanden, in der wissenschaftlichen Literatur sind bislang nur wenige Einzelfälle aufgearbeitet. Ein allgemeiner Ansatz zum näheren, detaillierten Verständnis der Vorgänge der Belagsbildung durch Reaktionsfouling sowie Modellvorstellungen zu dessen Entstehen und zeitlicher Entwicklung war nicht vorhanden. Ebenso fehlte eine allgemein nutzbare Sensorik zur Belagserkennung und zu dessen Quantifizierung in Abhängigkeit von der Zeit und den Umgebungsbedingungen. Im Gegensatz hierzu ist das Phänomen der medienseitigen Belagsbildung (Scaling und Biofouling) in Wärmeaustauschapparaten breit untersucht.

Im KoPPonA 2.0 Verbundvorhaben sollte die Anwendungsbasis des Konzepts einer energie- / ressourceneffizienten, beschleunigten, kombinierten Produkt- und Verfahrensentwicklung auf eine breitere Basis für unterschiedliche Polymerisationssysteme gestellt werden. Letztlich sollte somit ein stabiles verfahrenstechnische Fundament für die Umstellung einer Vielzahl unterschiedlicher Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Spezialpolymeren geschaffen werden.

Die Beteiligung der Covestro Deutschland AG und der Wacker AG mit jeweils spezifischen Polymerisations-Beispielen neben der BASF SE, die bisher Chemiepartner im Rahmen von KoPPonA 1.0 war, zeigt auch die Wichtigkeit der Thematik bei der in vielen Chemieunternehmen angedachten kontinuierlichen Verfahrensweise zur Herstellung von Spezialpolymeren.

Als assoziierter Partner war die Schweizer Firma „Fluitec mixing and reaction solution AG“ an dem KoPPonA 2.0 Verbundprojekt beteiligt. Eine direkte Förderung deren Aktivitäten war nicht vorgesehen. Der Beitrag von Fluitec durch eigene Arbeiten im Rahmen des Projekts

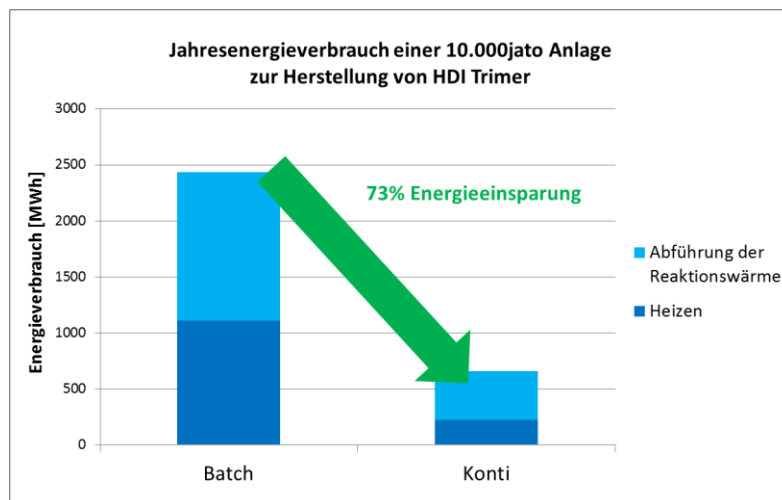


wurde nach Firmenangaben auf ca. 0,5 Mio. Schweizer Franken taxiert. Fluitec entwickelte im Rahmen der Beteiligung Strömungseinbauten, deren Fertigung und Lieferung über Unteraufträge abgewickelt wurde. Eine vollständige Übersicht über alle Projektpartner ist in Kapitel 1.4 dargestellt.

Um einen Eindruck der möglichen Energieersparnisse bei den untersuchten Stoffsystemen zu bekommen, wurden Beispielrechnungen an repräsentativen Modellanlagen durchgeführt. Die Covestro steuerte als Stoffsystem eine katalytische Oligomerisation von Isocyanaten bei, die auf einen kontinuierlichen Prozess umgestellt werden sollte. Dabei handelt es sich um die Trimerisierung von Hexamethyldiisocyanat (HDI). Dieses Produkt ist Teil einer Produktgruppe, die wichtige Ausgangsstoffe für Lacke und Klebstoffe beinhaltet.

Bei der Verfahrensentwicklung einer kontinuierlichen Darstellung von modifizierten Isocyanaten stehen folgende Aspekte im Fokus:

- Gleichbleibende Produktqualität.
- Energieeinsparung bei der betrachteten Reaktion von ca. 73% für ein 10.000 jato-Anlage



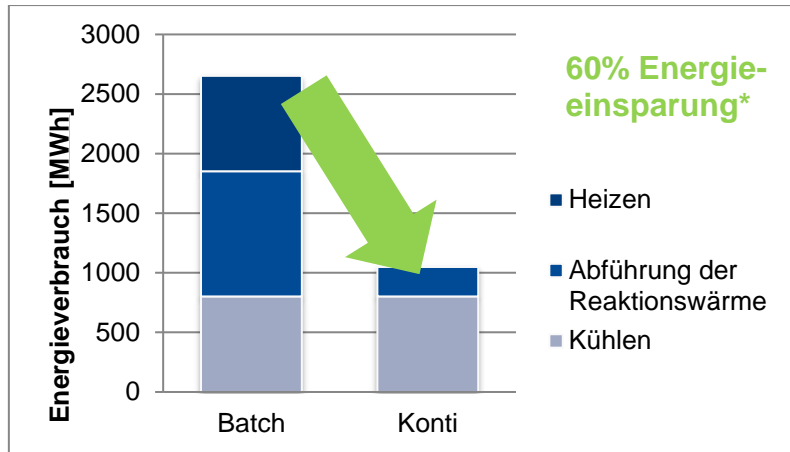
**Abbildung 1** Energie-Einsparpotential bei einer Umstellung von batch auf conti für eine 10.000 jato Anlage zur Darstellung eines Lack-Vorprodukts.

Die in Abbildung 1 gezeigte Rechnung bezieht sich auf eine Modellanlage für ein spezielles Covestro-Produkt, die repräsentativ für einen ersten Realisierungsschritt ist. Realistisch ist der Bau einer 10 kt/a -Anlage, die in Deutschland verortet ist. Sollte sich diese Anlage in der Praxis bewähren (d.h. keine störenden Fouling-Probleme), kann die betrachtete Verfahrenstechnik auf denkbar viele andere Prozesse übertragen werden. V.a. wenn es allen Anwendern in KoPPonA 2.0 gelingt, einen stabilen Fahrprozess zu etablieren, sollte diese Technik für andere Polymerspezialitäten übertragbar sein.

Sollten alle Produkte vergleichbarer Art in kontinuierlicher Weise produzierbar sein, ergebe sich ein Einsparpotential von ca. 30 GWh/a für den gesamten Markt in Deutschland.

Für das BASF-Stoffsystem der Acrylsäurepolymerisation ergibt sich ein ähnliches Energieeinsparpotential. Eine Modellanlage von 10.000 jato kann bei der Umstellung von einem diskontinuierlichen Rührkessel-Verfahren zu einem kontinuierlichen Verfahren ca. 60 % der zum Heizen/Kühlen eingesetzten Energie einsparen (vgl. Abbildung 2). Dies entspricht nur für eine einzige Anlage einem Energiebedarf von etwa 140 Haushalten. Am Standort Ludwigshafen der BASF befinden sich eine Vielzahl vergleichbarer Anlagen, welche bei ähnlichem Einsparpotential auf eine kontinuierliche Produktion umgerüstet werden

können. Auch diese Betrachtung setzt voraus, dass die Produktion im kontinuierlichen Verfahren nicht durch eine Fouling-Problematik behindert wird und eine gleichbleibende Produktqualität erreicht wird.



**Abbildung 2** Jahres-Energieverbrauch zum Heizen und Kühlen einer 10.000 t/a Anlage zur Herstellung von Polyacrylsäure

Auch für das Modellsystem der Emulsionspolymerisation, dem von WACKER untersuchten Stoffsystem, ergeben sich durch die Übertragung eines Batch-Prozesses auf eine kontinuierlich betriebene mit Mischer-Wärmetauscher-Modulen ausgestattete Polymerisationsanlage Energieeinsparungen. Die betrachtete Modellanlage mit einer 10 kt Jahresproduktion für mehrerer Polymerspezialitäten muss die Reaktionswärme aus Vinylacetat Emulsionscopolymerisationen von 290 – 310 kW sicher abführen und nach Möglichkeit wenig anfällig für Belagsbildung sein. Mit Reduzierung der Belagsbildung im Polymerisationsprozess lässt sich die Anzahl chemischer Reinigungen und Standzeiten der Anlage deutlich reduzieren allein aufgrund der Reaktorgröße das Volumen an eingesetzten Hilfsstoffen und Lösungsmitteln für chemische Reinigungen um einen Faktor von 2-3 reduzieren. Im Vergleich mit einem Batch-Prozess kann mit weitgehend belagsfreiem kontinuierlichen Betrieb von Energieeinsparungen von ca. 320 MWh/a ausgegangen werden, wovon 220 MWh auf das Abführen von Reaktionswärme und 100 MWh auf prozessseitige Einsparungen entfallen. Hochgerechnet auf den Markt ergeben sich bei Übertragbarkeit Einsparpotenziale von 6-7 GWh/a.



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Abbildung 4 Zeitplanung aller Arbeitspakete KoPPonA 2.0

## 1.2.1 Meilensteine BASF

In Tabelle 1 sind die Meilensteine, an denen BASF beteiligt war, näher beschrieben.

**Tabelle 1** Beschreibung der Meilensteine unter Beteiligung der BASF

MS	Beschreibung	Erreicht nach Projektmonat
1.1	Lastenheft inklusive einer Prozessbeschreibung als Anforderungsspezifikation / -katalog für die Sensorentwicklung in Zusammenarbeit mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) unter Einbeziehung der Anlagenbauer (EHRFELD, FLUITEC) erstellt.	3
2	Konzept für die Ultraschall-, Spektroskopie-, Druckverlust-, Körperschall-basierte zusammen mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) erstellt.	6
3	Versuchsaufbau zur zeitlichen Verfolgung der Belagsbildung für die beiden BASF Stoffsysteme in Stuttgart und Ludwigshafen zusammen mit den Partnern entwickelt und aufgebaut, Bau und Implementierung eines Sensors gestartet und nach weiteren drei Monaten abgeschlossen.	12
4	Reaktionskinetik der Acrylsäure- und NVP-Polymerisation weiterentwickelt, Modellierung der bei der Belagsbildung resultierenden Strukturen abgeschlossen.	18
5	Entscheidung für den Umbau der Containerpilotanlage in Ludwigshafen und für Pilotversuche zu einer der Modellpolymerisationen (PVP oder PAac).	30

Die Meilensteine MS 1.1, 2 und 3 unter Beteiligung der BASF wurden fristgerecht erreicht. MS 4 konnte nicht vollständig erreicht werden, da zwar die UNIS ein kinetisches Modell für die NVP-Polymerisation entwickeln konnte. Allerdings stellt sich die Modellierung der Acrylsäurepolymerisation komplexer dar als angenommen, sodass diese Kinetik nicht vollständig erarbeitet werden konnte. Ausgangspunkt für die Entwicklung des kinetischen Modells für die Acrylsäurepolymerisation war ein von Wittenberg et al.<sup>1</sup> publizierter Artikel. Quantenchemische Berechnungen zeigten jedoch, dass der darin enthaltene Reaktionsschritt der Radikalübertragung auf das Monomer nur mit einer sehr viel geringeren Wahrscheinlichkeit auftreten kann. Da dieser Reaktionsschritt die Molmassenverteilungen jedoch maßgeblich beeinflusst, müssen alternative Reaktionen ablaufen. Daraufhin wurde der Einfluss von Nebenkomponenten, welche im Modell nach Wittenberg nicht enthalten sind, untersucht. Dies waren zum einen die Reaktion mit dem zugesetzten Stabilisator Hydrochinonmonomethylether (MeHQ), zum anderen die Reaktion mit der inhärent in Acrylsäure vorkommenden Diacrylsäure (DiAA). Beide Reaktionen zeigten nur geringen Einfluss auf die Umsatz-Zeit-Verläufe und die Molmassenentwicklung. Auch die Verwendung

<sup>1</sup> Wittenberg, N.F.G.; Preusser, C.; Kattner, H. et al.: Modeling Acrylic Acid Radical Polymerization in Aqueous Solution. In: Macromolecular Reaction Engineering 10 (2016), Heft 2, S. 95-107.



weiterer Nebenreaktionen, sowie der Anpassung der kinetischen Parameter konnte die Radikalübertragung auf das Monomer nicht ersetzen.

Für den Meilenstein MS 5 sollte für eines der beiden Modellpolymerisationen (NVP oder Acrylsäure) Versuche in einer Pilotanlage durchgeführt werden, um das System in einer industriell relevanten Umgebung zu demonstrieren. Dieser Meilenstein wurde nicht erreicht, da zum einen die dafür geplante Anlage nicht mehr existierte, zum anderen gab es keine geeignete Messtechnik für einen zuverlässigen Betrieb. Weiterhin standen zu diesem Zeitpunkt noch Versuche mit beschichteten Mischelementen und einer optimierten Mischergeometrie aus. In einer gemeinsamen Entscheidung von BASF, Projektleiter und weiteren Projektpartnern wurde am 12. April 2022 entschieden, dass kein Scale-Up im Projekt durchgeführt wird. Stattdessen sollte bis Projektende weiter im Labormaßstab gearbeitet werden, um die Messtechnik weiterzuentwickeln, längere Versuchslaufzeiten zu erreichen, Maßnahmen zur Belagsvermeidung zu untersuchen.

Das auf drei Jahre befristete Projekt hatte eine offizielle Laufzeit bis zum 30. September. In Abstimmung mit dem Projektträger Jülich wurde die Laufzeit für die Partner BASF, UNIS und UPB um ein halbes Jahr, bis zum 30. März 2023, verlängert. Die restlichen Partner beendeten das Projekt fristgerecht.

## 1.2.2 Meilensteine Covestro

In Tabelle 2 sind die Meilensteine, an denen die Covestro Deutschland AG beteiligt war, näher beschrieben.

**Tabelle 2** Beschreibung der Meilensteine unter Beteiligung der Covestro Deutschland AG.

MS	Beschreibung	Erreicht nach Projektmonat
1.1	Lastenheft inklusive einer Prozessbeschreibung als Anforderungsspezifikation / -katalog für die Sensorentwicklung in Zusammenarbeit mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) unter Einbeziehung der Anlagenbauer (EHRFELD, FLUITEC) erstellt.	3
1.2	Konzept für die unterschiedlichen Sensoren wurde von den Messtechnik-Providern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) erarbeitet und von den Messtechnik-Providern schriftlich dokumentiert und den weiteren Partnern zu Verfügung gestellt.	6
2	Labora Aufbau zur Verfolgung der zeitlichen Verfolgung der Belagsbildung einsatzbereit & ein Messprinzip für Covestro-Stoffsystem getestet.	12
3	Bewertung der unterschiedlichen Messprinzipien; Auswahl der geeignetsten Messmethode sowie Bau und Implementierung der geeigneten Sensoren in die Laboranlage in Leverkusen; Validierung der kinetischen Daten für die katalytische Oligomerisierung.	18
4	Entwicklung & Einbau optimierter Apparateeinbauten im Labor auf Basis der Modellierungs-ergebnisse.	24



5	Entscheidung für den Umbau der Pilotanlage in Leverkusen und die einsetzbare Messtechnik.	30
---	---	----

Die Meilensteine MS1.1 - MS1.3 sowie MS2 wurden fristgerecht den Vorgaben entsprechend erreicht.

Die Arbeiten zur Validierung der Kinetik in MS3 konnten innerhalb der Projektlaufzeit abgeschlossen werden, etwas später als ursprünglich geplant. In Bezug auf den zweiten Punkt von MS 3, der Bewertung von unterschiedlichen Messprinzipien, wurde im Projekt die Vereinbarung getroffen, dass nach abgeschlossener Charakterisierung der jeweiligen Stoffsysteme, zunächst Tandems bestehend aus Sensorhersteller und Industriepartner gebildet werden, beginnend mit der Kombination der besten Erfolgsaussichten. Daher arbeitete die Covestro Deutschland AG zunächst mit KROHNE und RUB-EST zusammen, die zusammen den ultraschall-basierten Sensortyp entwickelten. In Kooperation mit Ehrfeld Mikrotechnik wurde die Verwendung eines Sensors zum Foulingmonitoring, der eigentlich zur Dichte- und Viskositätsbestimmung vermarktet wird, geprüft. Eine Eignung war nicht gegeben. Das Testen der beiden weiteren Sensortypen wurde auf später verschoben und sollte erfolgen, wenn eindeutige Ergebnisse beim jeweiligen Bezugspartner vorlagen.

Von Meilenstein 4 wurde am wenigsten umgesetzt, weil die Simulationsarbeiten länger andauerten als gedacht und wenig Zeit blieb, um darauf aufbauend optimierte Apparatebauten zu entwickeln.

Die Entscheidung zum Meilenstein 5 wurde fristgerecht eingehalten. Die Pilotanlage in Leverkusen wird nicht umgebaut und für Testläufe genutzt, weil weder eine autonom arbeitende Messtechnik für diesen Maßstab vorliegt, noch Laborversuche mit einer ausreichenden Standzeit der Versuchsanlage realisiert werden konnten. Damit fehlen die notwendigen Argumente, um eine Pilotierung umzusetzen.

Das Projekt endete fristgerecht zum 30. September 2022 für die Covestro Deutschland AG.

### 1.2.3 Meilensteine Wacker

Als weiteres, für eine breite industrielle Nutzung repräsentatives Stoffsystem wurde von der WACKER Chemie AG die Emulsionspolymerisation von Vinylestermonomeren als Polymerisationsverfahrensbeispiel in das Projekt eingebracht. Das Stoffsystem mit der Besonderheit einer mit Schutzkolloiden stabilisierten und Redox-initiierten Emulsionspolymerisation von Monomeren mit teilweise hoher Wasserlöslichkeit wurde mit den akademischen Partnern Technische Universität Braunschweig (ICVT-TUBS) und Universität Hamburg (ITMC-UH) in unterschiedlichen Systemkomplexitäten bearbeitet. In der Polymerisation werden unterschiedliche Intervalle durchlaufen, die bis zu vier Untersystemen mit ansteigender Komplexität untersucht werden sollten:

- (1) Ausreagiertes „totes“ Polymer
- (2) Ausreagiertes „totes“ Polymer + Initiator
- (3) Ausreagiertes „totes“ Polymer + Monomer + Initiator (Intervall III)
- (4) Vollreaktives System mit Monomer + Initiator (Intervall I-III)

Dem Vorhaben wurde eine umfangreicher Meilensteinplan zur Nachverfolgung von Teilzielen beigefügt, der in Tabelle 3 zusammengefasst ist.

**Tabelle 3** Meilenstein für das Stoffsystem Emulsion als Teilvorhaben von KoPPonA 2.0.

MS	Erreicht nach Monat	Kriterium
MS 1.1	3	Lastenheft inklusive einer Prozessbeschreibung als Anforderungsspezifikation / -katalog für die Sensorentwicklung in Zusammenarbeit mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern (CEMOSHMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) unter Einbeziehung der Anlagenbauer (EHRFELD, FLUITEC) erstellt. MS1.1 erreicht nach 3 Monaten nach Projektstart.
MS 1.2	6	Konzept für die unterschiedlichen Sensoren wurde von den Messtechnik-Providern (CEMOSHMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) erarbeitet und von den Messtechnik-Providern schriftlich dokumentiert und den weiteren Partnern zu Verfügung gestellt. MS1.2 erreicht nach 6 Monaten nach Projektstart.
MS 2	12	Aufbau Strömungskanal und Laborreaktor zur zeitlichen Verfolgung der Belagsbildung aufgebaut, Systeme sind getestet (1-4); Prozessbeschreibung als Grundlage für Auswahl und Entwicklung von geeigneten Messsystemen erstellt (3 Monate nach Projektstart); Messprinzipien für WACKER-Stoffsystem getestet. MS2 erreicht nach 12 Monaten nach Projektstart.
MS 3	18	Bewertung getesteter Messprinzipien abgeschlossen; Auswahl geeignetster Messtechnik und Implementierung in Strömungskanal und Laboranlage; Aufbau Pilotreaktor ist gestartet. MS3 erreicht nach 18 Monaten nach Projektstart.
MS 4	24	Weiterentwicklung von kinetischem Modell abgeschlossen, quantitative Beschreibung von Belägen als Funktion der Prozessparameter abgeschlossen. MS4 erreicht nach 24 Monaten nach Projektstart.
MS 5	30	Entscheidung für den Umbau der Pilotanlage in Burghausen mit geeigneter, getesteter und sicherheitstechnisch zulässiger Messtechnik. MS5 erreicht nach 30 Monaten nach Projektstart.
MS 6	34	Reinigungsstrategien sind, auch unabhängig von MS5, getestet und bewertet. MS6 erreicht nach 34 Monaten nach Projektstart.

Die für alle Projektpartner gültigen Meilensteine MS 1.1 und MS 1.2 wurden fristgerecht durch Vorlage eines für das Stoffsystem spezifischen und umfangreichen Lastenheftes für die Messsystempartner sowie der anschließenden Zuordnung der Messsystempartner zu den Stoffsystemen erreicht. Für das Stoffsystem Emulsion wurden spektroskopische Verfahren und Körperschall sowie Wärmestrommessungen als geeignete Ansätze identifiziert (vgl. Tabelle 4).

Meilenstein 2 und 3 wurde durch den Aufbau und die Inbetriebnahme von drei Laborreaktorsystemen, dem Strömungskanal SK (ICVT-TUBS), dem Halbschalenreaktor

HSR (ITMC-UH) und dem Contiplant Reaktionssystem CP (WAC) bei Wacker und ersten Tests der Messprinzipien mit abschließender Auswahl der geeignetsten Messtechnik ebenfalls fristgerecht erreicht. Die weitere Zuordnung der Messtechnik und Partner zu den Laborreaktorsystemen als Ergebnis der Bewertung kann Tabelle 4 entnommen werden.

**Tabelle 4** Zuordnung von Messsystempartnern und Messsystemen zum Stoffsystem nach Projektphase. SK: Strömungskanal; HSR: Halbschalenreaktor; CP: Contiplant.

Ansatz	Anlagen	Partner	Messsysteme	Projektphase
Spektroskopische Verfahren	SK HSR	Cemos	ATR-Sonde, Stabsonde	Jahr 1 – 2
Foulingwiderstand	SK	ICVT-TUBS	Strömungskanal, Wärmestrom	Jahr 1 – 3
Körperschall	CP	UNIER	Beschleunigungssensoren (Triax)	Jahr 1 – 3
Ultraschall	HSR	RUB Krohne	US Messzelle, Impedanz	Jahr 3

Meilenstein 4 konnte aufgrund von Verzögerungen in der Erweiterung des kinetischen Modells nicht vollständig innerhalb der gesetzten Frist erreicht werden. Eine quantitative Beschreibung von Belägen über integrale Belagsmassen konnte für alle Versuchsreaktoren entwickelt und dauerhaft in Versuchsprotokolle implementiert werden. Für die HSR und CP Reaktorsysteme konnten integrale Belagsmassen über chemische Reinigungsansätze, für den Strömungskanal konnte der Belagsaufbau über den Foulingwiderstand und gravimetrische Rückwiegung verfolgt werden. Korrelationen zwischen Prozessparametern und Belagsmassen konnten bis zum Ende des Projekts aus verschiedenen, nachfolgend beschriebenen Gründen kaum abgeleitet werden.

Im Rahmen der Entscheidungsfindung für einen Umbau der Pilotanlage für den Demonstrationsbetrieb nach MS 5 unter Berücksichtigung geeigneter Messtechnik wurde unter Berücksichtigung aller experimenteller Ergebnisse in der Contiplant Versuchsanlage (Wacker) und der sehr kurzen Laufzeit von Polymerisationen entschieden, nicht in eine weiterführende Pilotierungsphase zu gehen. Der Anlagenbetrieb unter vollreaktiven Bedingungen konnte unter breit evaluierten Prozessparametern nicht unter stationären Bedingungen durchgeführt werden. Das reaktionsbedingte Fouling führte zu einer kontinuierlichen Verschiebung von Temperaturprofilen entlang der Reaktorlänge und fluktuierenden Reaktionsumsätzen. Nach Anlagenlaufzeiten von max. 3 h bis zu einer kritischen Volumenabnahme durch Beläge konnte keine Demonstrationsphase erreicht werden. Stattdessen wurden weitere Untersuchungen zur tiefergehenden Beurteilung von Körperschallmesstechnik als nichtinvasive Methode zur Belagsdetektion durchgeführt.

Der Meilenstein 6 wurde trotz der ausgesetzten Demonstrationsphase fristgerecht erreicht, eine chemische Reinigungsstrategie wurde entwickelt und auch erfolgreich auf den Laborprozess angewendet. Das Vorgehen wird gleichzeitig zur Quantifizierung von integralen Polymerbelägen genutzt und dient als Grundlage, Signale aus Messsystemen, z.B. Körperschall, mit dem Belagszustand des Reaktors zu korrelieren. Zwar konnte die Reinigung von belegten Reaktorelementen erfolgreich demonstriert werden, allerdings liegt die Reinigungszeit in der Größenordnung der maximal realisierbaren Anlagenlaufzeit unter Polymerisationsbedingungen, was einem wirtschaftlich sinnvollen Betrieb der Anlage entgegensteht.

## 1.2.4 Meilensteine Krohne

In Tabelle 5 sind die Meilensteine, an denen die KROHNE Innovation GmbH beteiligt war, näher beschrieben.

**Tabelle 5** Beschreibung der Meilensteine unter Beteiligung der KROHNE Innovation GmbH

MS	Beschreibung	Erreicht nach Projektmonat
1.1	Lastenheft inklusive einer Prozessbeschreibung als Anforderungsspezifikation / -katalog für die Sensorentwicklung in Zusammenarbeit mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) unter Einbeziehung der Anlagenbauer (EHRFELD, FLUITEC) erstellt. MS1.1 erreicht nach 3 Monaten nach Projektstart.	3
1.2	Konzept für die unterschiedlichen Sensoren wurde von den Messtechnik-Providern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) erarbeitet und von den Messtechnik-Providern schriftlich dokumentiert und den weiteren Partnern zu Verfügung gestellt. MS1.2 erreicht nach 6 Monaten nach Projektstart.	6
1.3	Erster Prototyp der ultraschallbasierten Sensorik ist in eine Versuchsanlage integriert. MS1.3 erreicht nach 15 Monaten nach Projektstart.	15

Die Meilensteine MS1.1, MS1.2 und MS1.3 wurden fristgerecht den Vorgaben entsprechend erreicht.

Für den Meilenstein MS1.1 wurde unter Führung von KROHNE für die Stoffsysteme von BASF, COVESTRO und WACKER jeweils ein Lastenheft inklusive der jeweiligen Prozessbeschreibung unter Aufführung der bekannten und für die zu verwendenden Messverfahren relevanten physikalischen Eigenschaften erstellt und allen Projektbeteiligten zur Verfügung gestellt. Für den Meilenstein MS1.2 wurde unter Führung von KROHNE ein Dokument mit grundlegender Beschreibung der Sensor-Konzepte für alle im Projekt angedachten Messprinzipien erarbeitet und an alle Projektbeteiligten verteilt. Ein erster Prototyp des Sensors der ultraschall-basierten Messtechnik wurden im Projektmonat 10 in der Versuchsanlage bei COVESTRO installiert und in mehreren Versuchen bis zum Projektmonat 13 evaluiert.

Das Projekt endete fristgerecht zum 30. September 2022 für die KROHNE Innovation GmbH.



### 1.3 Kurze Darstellung zum wissenschaftlich-technischen Stand

Einer der Gründe für die geringe Anzahl an Publikationen auf dem Gebiet der Belagsbildung ist das schwierige und aufwendige experimentelle Verfolgen dieser Vorgänge. Bisher geschieht dieses meist über einfache gravimetrische Vergleiche eingesetzter Messzellen oder Reaktoren vor und nach Experimenten, durch Änderung im Wärmeabfuhrverhalten der Wärmeaustauschflächen oder Differenzdruckmessungen. Diese Methoden sind jedoch wenig sensitiv hinsichtlich lokal ablaufender Phänomene. Es fehlen analytische Methoden und Werkzeuge, um diese Vorgänge in situ an modellhaften Versuchsaufbauten bzw. technisch eingesetzten Reaktoren zeitlich verfolgen und den Einfluss verschiedener Faktoren auf das Belagsverhalten während der Polymerisation untersuchen zu können.

Weiter mangelt es auch an der notwendigen Datenbasis zur modellhaften Beschreibung von Belagsbildungsvorgängen, die zu einem tieferen Verständnis führen würde. Ebenso ist die Wechselwirkung zwischen Reaktoroberfläche und Polymer, die für eine erste Anlagerung von Polymermaterial mitentscheidend ist, nur unzureichend beschrieben. Es fehlen Erkenntnisse, wie sich durch chemisch-physikalische Maßnahmen, bspw. durch Modifikation der Reaktoroberflächen oder durch Verfahrensmaßnahmen, wie Belagsbildungsvorgänge vermeiden bzw. zumindest einschränken lassen.

Bisher sind kaum geeignete Werkzeuge zur Voraussage von Belagsbildungsvorgängen in Abhängigkeit von Chemie, Rezeptur, Reaktor, Reaktorgeometrie und den gewählten Prozessparametern verfügbar. Es fehlt damit die Möglichkeit Prozessfenster definieren zu können, in denen mit keiner oder nur sehr eingeschränkter Belagsbildung zu rechnen ist, und es fehlt damit eine wirtschaftliche Grundlage zur Bewertung des Einsatzes kontinuierlicher Verfahren zur Herstellung von Spezialpolymeren.

#### Beschichtungen

Als Ursachen für Belagsbildungsprozesse spielen Phänomene wie Strömungsverhältnisse, Scherkräfte und Partikelstabilität, Adhäsion, Stofftransport zu und von einer Oberfläche, Löslichkeiten, Temperaturen und chemische Reaktionen mit Oberflächen eine Rolle. Bei den im Rahmen des Projektes untersuchten Polymerisationsverfahren sind jeweils unterschiedliche Phänomene von zentraler Bedeutung. Das Auftreten mehrerer Phasen in der Reaktionsmischung, wie im Beispiel von Emulsionspolymerisationen, hat gegenüber einphasigen Stoffsystemen, wie in den Beispielen der Oligomerisierung und Lösungspolymerisation, ein ebenso großes Gewicht, wie die Zunahme der dynamischen Viskosität homogener oder heterogener Reaktionsmischungen, die nicht selten mehrere Zehnerpotenzen umfasst. Diese Vielfalt macht die Entwicklung eines allgemein gültigen Modells zur Entstehung der Belagsbildung schwierig.

Zur Vermeidung einer Belegung von Oberflächen werden vielfach Beschichtungen bzw. Oberflächenmodifikationen als Lösungsansatz diskutiert, so zum Beispiel die Erzeugung superhydrophober Oberflächen, die sich durch extreme Kontaktwinkel (Wasser) auszeichnen.<sup>1,2</sup>

Neben strukturierten Oberflächen sind im Zusammenhang mit der Bildung von Biofilmen von Bakterien auf Stahl, Aluminium oder auch Silicium-Oberflächen auch chemische Modifizierungsansätze durch Grafting-Reaktion bekannt.<sup>3</sup>

Zu den Oberflächenmodifikationen gehören auch Ansätze wie *Ion Implanted Surfaces* zur Absenkung der Oberflächenenergie, *Diamond-like Carbon* (DLC)<sup>4</sup> Beschichtungen, die Erzeugung von  $\text{SiO}_x$  Oberflächen oder Teflonbeschichtungen als hydrophobe Antihafbeschichtung.<sup>4,5</sup>



Besondere Relevanz hat die Bildung von Belägen und deren Vermeidung in der Schifffahrt<sup>6</sup>, bei Ultra- und Nanofiltrationsverfahren aber auch der Umkehrosmose in Bezug auf Foulingprozesse an Membranen<sup>7–11</sup>. Darüber hinaus ist die Belagsbildung in Wärmetauschern ein signifikantes Problem mit industrieller Relevanz.<sup>12</sup> Der Belag führt zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs und bewirkt, dass Wärmetauscher überdimensioniert sein müssen.<sup>13–15</sup>

### Modelle zur Entstehung der Belagsbildung

In der Forschung zur Belagsbildung stehen für einzelne Gebiete Modelle zur Beschreibung der Belagsbildung zur Verfügung.<sup>16</sup> Hauptgebiete sind die Biobelagsbildung (zum Beispiel an Schiffsrümpfen) sowie die Belagsbildung bei der Ultra- und Nanofiltration. Ein allgemeines Modell gibt es nicht. Während für spezielle Probleme adäquate Modelle vorliegen, sind insbesondere die Belagsbildung in Reaktoren und bei Emulsionen / Suspensionen nur wenig erforscht. Inhalt dieses Kapitels ist ein Überblick über vorhandene Modelle der Belagsbildung in einzelnen Teilbereichen.

Ein Schema zur Entstehung von Belägen in Polymerisationsreaktoren ist in Abbildung 5 dargestellt.

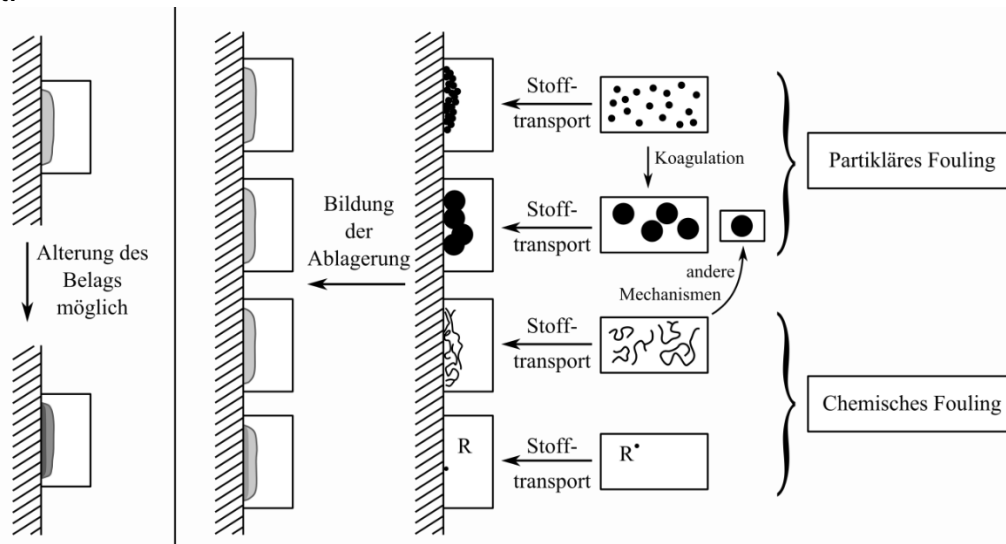
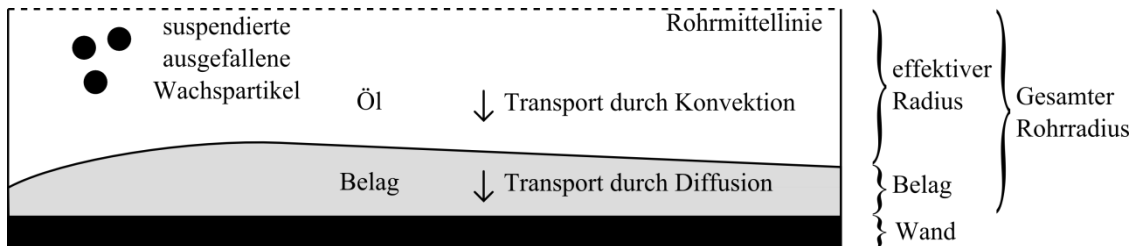


Abbildung 5 Ein Schema zur Entstehung von Polymerbelägen.<sup>17</sup>

### Allgemeine Modelle

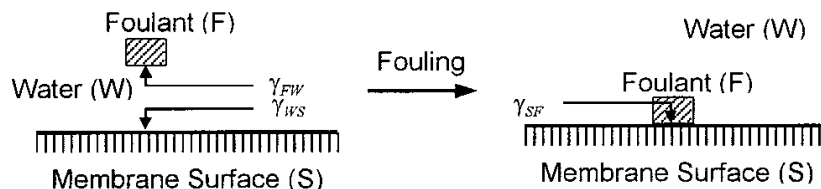
Beim Transport von Rohöl in Pipelines liegt ein Temperaturgefälle zur Außenwand und ein relativ hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis vor. Die Belagsbildung wird auf thermische Ursachen zurückgeführt.<sup>18</sup> In Abbildung 6 wird ein Modell zur Ablagerung von Wachsen beim Transport von Rohöl dargestellt. Das heiß geförderte Rohöl enthält unter Druck gelöste Wachse, die bei Förderung in Pipelines unter Wasser (4°C) an der kühlen Pipelinewand ausfallen können. Dabei stellt die molekulare Diffusion den dominanten Prozess für den Transport von Wachsen in radiale Richtung zur Pipelinewand da. Triebkraft ist die lokal geringere Konzentration der Wachse, die in der Nähe der Wand ausfallen. Besonders an diesem Mechanismus ist, dass der Belag nur von einer Fraktion des Produktes erzeugt wird.





**Abbildung 6** Modell zum Mechanismus der Belagsbildung durch Ablagerung von Wachsen in Ölpipelines.<sup>18</sup>

Anders als beim bloßen temperaturabhängigen Ausfallen des belagsbildenden Materials, wird die Belagsbildung aus dem Blickwinkel der freien Oberflächenenergie betrachtet.<sup>19</sup> Das Modell ist in Abbildung 7 gezeigt.



**Abbildung 7** Foulung im Sinne einer Verringerung der freien Oberflächenenergie.<sup>19</sup>

Es wird nicht nur die hydrophobe Wechselwirkung zwischen einer zum Beispiel beschichteten Wand berücksichtigt, sondern alle Oberflächenenergien zwischen belagsbildendem Material und Reaktionsmischung (hier Wasser), Wand und Reaktionsmischung und belagsbildendem Material und Wand. Die Belagsbildung tritt schließlich auf, wenn die gesamte freie Oberflächenenergie durch die Bildung von Belag minimiert wird.

Bei der Belagsbildung von Proteinen in der Verarbeitung von Milch wird die Belagsbildung aus kinetischer Sicht betrachtet.<sup>20</sup> Milch wird zur Pasteurisierung in Wärmetauschern erhitzt. Dabei tritt Belagsbildung auf. Hierfür werden Reaktionen und Stofftransport in die thermische Grenzschicht des Wärmetauschers verantwortlich gemacht.

In dem Modell reagieren natürliche Milchproteine zu denaturierten Proteinen, die Aggregate bilden können. Alle drei Spezies können in die thermische Grenzschicht eintreten und weiterreagieren. Aggregate, die in der Grenzschicht vorliegen bilden den Belag.

Bezüglich der zeitlichen Entwicklung des Foulingwiderstandes in Wärmetauschern lassen sich drei Fälle unterscheiden. Der Fall konstanter Foulinggeschwindigkeit, der Fall mit stetig absinkender Geschwindigkeit und ein asymptotischer Verlauf, wobei allen Fällen eine zeitlich variable Induktionsphase vorausgeht.<sup>16</sup>

Ein allgemeines Modell zur Beschreibung der Induktionszeit wurde auf Basis experimenteller Daten für die Belagsbildung von Rohöl und Molke erstellt.<sup>21</sup> Das Modell basiert auf einem Adsorptionsmodell, wobei die Geschwindigkeit der Bedeckungsgradänderung wiederum vom Bedeckungsgrad abhängig ist. Es wird dabei angenommen, dass belagsbildende Substanzen auf der Oberfläche einen Keim für die Belagsbildung darstellen.

Ökonomische Betrachtungen der Belagsbildung zielen nicht darauf ab, die zugrundeliegenden Mechanismen der Entstehung zu verstehen, sondern Modelle für die Bildungsgeschwindigkeit zu erstellen, wie ein Beispiel zur Belagsbildung von Rohöl in Wärmetauschern zeigt.<sup>22</sup> Das empirische Modell dient lediglich dazu, die Geschwindigkeit der Belagsbildung berechnet und wirtschaftlich optimale Zeitintervalle für Reinigungen anzusetzen.

## Thermophorese

Es wird angenommen, dass Temperaturgradienten einen wesentlichen Einfluss auf das Foulingverhalten kolloidaler Systeme haben. Die Bewegung von Partikeln in einem Temperaturgradienten ist als Thermophorese bekannt. Der Effekt tritt nicht ausschließlich in partikulären Systemen sondern auch Polymerlösungen auf.<sup>23</sup> Die Stärke und Richtung des thermophoretischen Effekts wird über den Soret Koeffizienten ausgedrückt, welcher das Verhältnis des thermischen und Fick'schen Diffusionskoeffizienten darstellt.

## Stabilität von Emulsionen

Die Emulsions- und Suspensionspolymerisation sind industriell von großer Bedeutung. Die Belagsbildung ist dabei maßgeblich von der kolloidalen Stabilität der Emulsionen bzw. Dispersionen abhängig.<sup>24–26</sup> Modellhafte Beschreibungen von Dispersionsstabilitäten und Aggregatbildungen unter hoher Scherbeanspruchung sind in Arbeiten von Kroupa zu finden.<sup>27,28</sup> Experimentelle Ansätze zur Untersuchung von Einflussfaktoren auf die zeitliche Entwicklung von Belägen und Belagsmassen sind mit speziellen Messaufbauten und einer zeitlichen Beschreibung über den Foulingwiderstand<sup>4</sup> etabliert. Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenrauheit<sup>29</sup> von Membranen auf die Belagsbildung in kolloidalen Systemen zeigen, dass die Oberfläche Täler aufweist, in denen die Wechselwirkungsenergie nach DLVO niedrig ist und dort bevorzugt Partikel anlagern. Mathematische Modelle für konzentrierte Dispersionen z. B. an Membranen basieren auf Größen, wie dem kolloidalen osmotischen Druck<sup>30,31</sup> oder Kombinationen aus DLVO-Theorie und JKR-Modellen (Johnson, Kendall, Roberts im Bereich hoher Scherraten<sup>27,28</sup>. Einige Konzepte definieren kritische Belagsbildungsbedingungen (CFC, critical fouling conditions) unterhalb dieser die Belagsbildung an der Grenzschicht reversibel ist. Oberhalb der CFC allerdings ist die Belagsbildung auf der Oberfläche irreversibel.<sup>31</sup> Die Art des Belages wird in Abhängigkeit von der Kolloidstabilität und der Konzentration als Phasendiagramm betrachtet.<sup>13</sup> Auch gelöstem Gas wird eine Rolle bei der Aggregation zugeschrieben.<sup>32</sup>

## Referenzen

1. Roach, P.; Shirtcliffe, N.J.; Newton, M.I. *Soft matter* **2008**, *4*, 224–240.
2. Celia, E.; Darmanin, T.; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. *Journal of colloid and interface science* **2013**, *402*, 1–18.
3. Weber, T.; Bechthold, M.; Winkler, T.; Dauselt, J.; Terfort, A. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2013**, *111*, 360–366.
4. Gottschalk, N.; Kuschnerow, J.C.; Föste, H.; Augustin, W.; Scholl, S. *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87*, 600–608.
5. Santos, O.; Nylander, T.; Rosmaninho, R.; Rizzo, G.; Yiantsios, S.; Andritsos, N.; Karabelas, A.; Müller-Steinhagen, H.; Melo, L.; Boulangé-Petermann, L.; Gabet, C.; Braem, A.; Trägårdh, C.; Paulsson, M. *Journal of Food Engineering* **2004**, *64*, 63–79.
6. Lejars, M.; Margailan, A.; Bressy, C. *Chemical reviews* **2012**, *112*, 4347–4390.
7. Al-Amoudi, A.; Lovitt, R.W. *Journal of Membrane Science* **2007**, *303*, 4–28.
8. Mendret, J.; Guigui, C.; Schmitz, P.; Cabassud, C.; Duru, P. *AIChE J.* **2007**, *53*, 2265–2274.
9. Ang, W.S.; Tiraferri, A.; Chen, K.L.; Elimelech, M. *Journal of Membrane Science* **2011**, *376*, 196–206.
10. Ning, R.Y.; Y., R. Chemistry in the Operation and Maintenance of Reverse Osmosis Systems; IntechOpen: [sine loco], **2012**.



11. Wilbert, M.C. Enhancement of membrane fouling resistance through surface modification; U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation; [Available through the National Technical Information Service]: Denver, Colo., [Springfield, Va.], **1997**.
12. Vendel, M.; Rasmuson, Å.C. *AIChE J.* **1997**, *43*.
13. Bohnet, M. *Chem. Eng. Technol.* **1987**, *10*, 113–125.
14. Fahiminia, F. Initial fouling rate and delay time studies of aqueous calcium sulphate sealing under sensible heating conditions; University of British Columbia: Ottawa, **2007**.
15. Jennings, D.W.; Shaikh, A. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 176–184.
16. Awad, M.M. Fouling of Heat Transfer Surfaces, **2016**.
17. Bernstein, C. Methoden zur Untersuchung der Belagsbildung in chemischen Reaktoren: Hamburg, **2017**.
18. Huang, Z.; Lee, H.S.; Senra, M.; Scott Fogler, H. *AIChE J.* **2011**, *57*.
19. Choo, K.-H.; Lee, C.-H. *Journal of colloid and interface science* **2000**, *226*, 367–370.
20. Georgiadis, M.C.; Rotstein, G.E.; Macchietto, S. *AIChE J.* **1998**, *44*, 959–971.
21. Yang, M.; Young, A.; Niyetkaliyev, A.; Crittenden, B. *International Journal of Thermal Sciences* **2012**, *51*, 175–183.
22. Ishiyama, E.M.; Paterson, W.R.; Wilson, D.I. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1323–1337.
23. Burelbach, J.; Zupkauskas, M.; Lamboll, R.; Lan, Y.; Eiser, E. *The Journal of chemical physics* **2017**, *147*, 94906.
24. Jönsson, A.-S.; Jönsson, B. *Separation Science and Technology* **1996**, *31*, 2611–2620.
25. Kallio, T. Interfacial interactions and fouling in paper machines; Helsinki University of Technology: Espoo, **2007**.
26. Urrutia, J.; Peña, A.; Asua, J.M. *Macro Reaction Engineering* **2017**, *11*, 1600043.
27. Kroupa, M.; Vonka, M.; Kosek, J. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2014**, *30*, 2693–2702.
28. Kroupa, M.; Vonka, M.; Soos, M.; Kosek, J. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2015**, *31*, 7727–7737.
29. Hoek, E.M.V.; Bhattacharjee, S.; Elimelech, M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 4836–4847.
30. Bacchin, P.; Aimar, P.; Sanchez, V. *AIChE J.* **1995**, *41*, 368–376.
31. Bacchin, P.; Aimar, P. *Desalination* **2005**, *175*.
32. Karaman, M.E.; Ninham, B.W.; Pashley, R.M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15503–15507.

## 1.4 Kurze Darstellung zur Zusammenarbeit der Partner

In Abbildung 8 ist eine Übersicht über alle Partner des Verbundvorhabens KoPPonA 2.0 dargestellt. Zu sehen sind auch die jeweils behandelten Stoffsysteme der drei Chemieindustriepartner, sowie deren akademischen Partnergruppen. Ein Austausch zwischen allen Partnern fand in halbjährlichen Projekttreffen statt und wurden durch kleinere Treffen z. B. zu den jeweiligen Arbeitspaketen ergänzt. Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen fand nicht statt.



### Querschnittsfunktionen:

**Messtechnik:** (KROHNE, RUB-EST, CEMOS-HSMA, UNIER)

**Materialwissenschaft:** (UPB)

**Modellierung:** BASF; RUB-FVT; IMS-UHH; UNIS, COVESTRO, RWTH Aachen

**Apparatetechnik:** EHRFELD, FLUITEC\*

\*Einbindung FLUITEC als Assoziierter Partner 

**Abbildung 8** Übersicht über alle Partner und die jeweiligen Stoffsysteme in KoPPonA 2.0

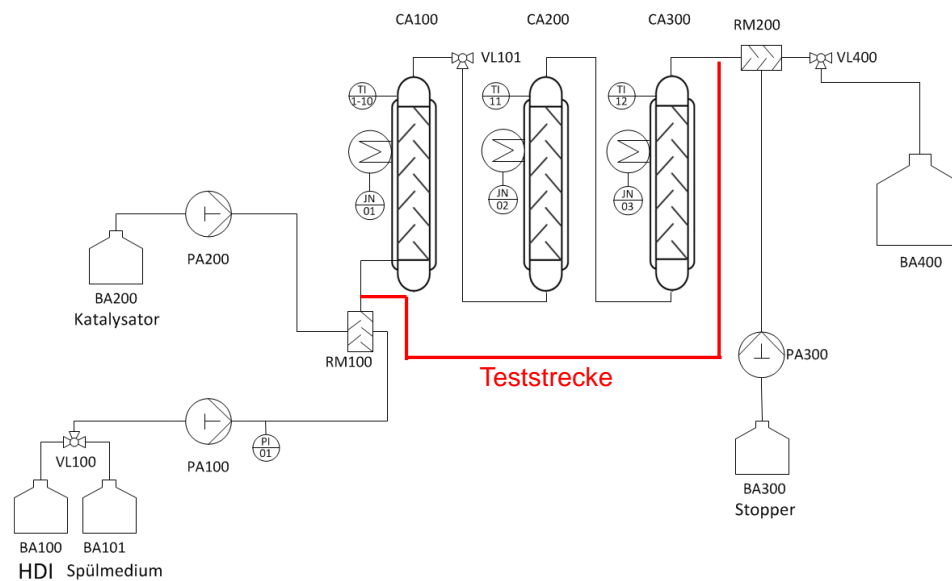
Geleitet wurde das KoPPonA 2.0 Verbundprojekt durch die Hungenberg Consulting, die als Beratungsunternehmen eine unabhängige Bearbeitung des Projektes garantierte, aber gleichzeitig auch die notwendige fachliche Expertise zur Leitung des Projektes mitbrachte.

## 2 Eingehende Darstellung

Bei der Covestro Deutschland AG wurde die Trimerisierung von HDI (1,6-Hexamethylen-diisocyanat) als katalytische Polymerisationsreaktion betrachtet, um zu bewerten, ob eine prozesstechnische Darstellung dieser Produktgruppe in kontinuierlicher Fahrweise erfolgen kann. Das Produkt stellt einen Rohstoff zur Herstellung von Lacken dar. Erste Erfahrungen mit einer kontinuierlichen Fahrweise hatten gezeigt, dass eine erfolgreiche Darstellung des gewünschten Produkts möglich war, wenngleich an verschiedenen Stellen eine Belagsbildung bemerkbar war.

Zu Beginn des Projekts musste eine entsprechende Versuchsanlage bei Covestro eingerichtet werden. Für den Aufbau wird ein Kaskadenmischer von EHRFELD als Initialmischer (RM100) verwendet, der bei Raumtemperatur betrieben wird. Anschließend stehen drei FLUITEC-Reaktoren (CA100-300) als beheizte Reaktionsstrecke zur Verfügung. Abschließend erfolgt das Abstoppen der Reaktion über einen kleinen X-Mischer. Schema 1 zeigt ein einfaches Fließbild des Aufbaus.

Auf der Anlage wurde zunächst gezeigt, dass das Zielprodukt dargestellt werden kann, was durch ein Anpassen der Versuchsparameter gelang.



**Schema 1** Fließbild der Conti-Anlage zur Trimerisierung von Isocyanaten. Für die Teststrecke wird der Medienstrom wie in rot markiert geführt.

Aus einem vorangegangenen Projekt bei COVESTRO war bekannt, dass v.a. der Initialmischer RM100 anfällig für eine Belagsbildung ist. Daher wurde dieses Element zum Aufbau einer Teststrecke herausgenommen und die Reaktoren überbrückt, sodass der Medienstrom dem in Schema 1 rot markierten Weg folgt. Zusätzlich wurden die Reaktionsbedingungen derart verändert, dass eine Belagsbildung beschleunigt wird, da die damals beobachteten Ablagerungen sich erst über Wochen aufbauten. Eine provozierte Belagsbildung vereinfacht die Charakterisierung der Beläge im Rahmen des Vergleichs von verschiedenen Initialmischemern und der Verfolgung mittels Sensortechnik. Gleichzeitig sorgt es immer für gleiche Versuchsbedingungen und keine Verfälschung durch Spülvorgänge.





## 2.1 Eingehende Darstellung des Ergebnisses

### 2.1.1 Sensortechnik

Als Anbieter und Hersteller von Ultraschall-Durchflussmessgeräten verfügt KROHNE über umfangreiche Erfahrungen im Bereich der Ultraschall-Sensorik, auf denen im Rahmen von KoPPonA2.0 bei der Entwicklung eines ultraschall-basierten Messsystems zur Analyse von Belagsbildungsvorgängen an statischen Mischelementen bei Polymerisationsprozessen aufgebaut werden kann. Rudimentäre Methoden zur Erkennung von funktionsstörenden Belägen in Durchflussmessgeräten für die Öl- und Gasindustrie sind in einigen Ultraschall-Durchflussmessgeräten bereits implementiert. Für die Umsetzung einer ultraschallbasierten Sensorik zur Belagserkennung wurden große Herausforderungen darin gesehen, das Sensorsignal durch die geschlossene Reaktor- bzw. Rohrwand einzukoppeln, geeignete Messpunkte im Aufbau zu identifizieren und eine stabile Signalauswertung zu realisieren. Darüber hinaus war unklar, ob die akustischen Eigenschaften der Polymere und Beläge für die Anwendung von ultraschallbasierter Messtechnik geeignet sind. Für eine spätere wirtschaftliche Nutzbarkeit der ultraschallbasierten Sensorik zur Belagsdetektion sollten die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens darauf hinweisen, dass eine möglichst universelle Sensorlösung für diese Problemstellung realisierbar ist.

Zu Beginn des Forschungsvorhabens gab es keine eigenen Schutzrechte bezüglich der ultraschallbasierten Belagsdetektion bei KROHNE oder RUB-EST. Auch waren keine aktiven Schutzrechte dritter zu diesem Thema bekannt. Aus dem Stand der Technik waren Arbeiten Dritter zur ultraschallbasierten Belagserkennung in Molkereianlagen bekannt (siehe beispielsweise: P. Withers, *Ultrasonic sensor for the detection of fouling in UHT processing plants*, Food Control 1994 Volume 5 Number 2; E. Wallhäußer et al., *Detection of dairy fouling: Combining ultrasonic measurements and classification methods*, Eng. Life Sci. 2013, Volume 13, 292-301). Die Ergebnisse dieser Arbeiten bestätigten den geplanten Ansatz, nicht medienberührend zu messen.

Hinsichtlich der Sensortechnik zur Belagsdetektion in Polymerisationsprozessen haben KROHNE und der Lehrstuhl für Elektronische Schaltungstechnik der Ruhr-Universität Bochum (RUB-EST) zusammen für das Stoffsystem von COVESTRO Arbeiten in den Arbeitspaketen AP1.1 bis AP1.5 sowie AP2.1 und AP2.2 ausgeführt. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden zunächst die Anforderungen an die Messtechnik seitens der Anwender sowie die generellen und akustischen Eigenschaften der von den Anwendern für dieses Forschungsprojekt verwendeten Stoffsysteme im engen Austausch erarbeitet. Aufbauend auf diesen Ergebnissen haben KROHNE und RUB-EST anschließend für das Stoffsystem von COVESTRO einen ersten einfachen Prototypen für die ultraschallbasierte Messtechnik realisiert. In mehreren Iterationsschritten wurde der Prototyp nachfolgend hinsichtlich Nachweisfähigkeit und Verlässlichkeit bei der Belagserkennung weiter an das Stoffsystem von COVESTRO angepasst. Insgesamt wurden drei Prototypen für die ultraschallbasierte Messtechnik im Stoffsystem von COVESTRO erprobt. Für ein besseres Verständnis werden im weiteren Verlauf dieses Berichts diese Prototypen entsprechend der Reihenfolge ihrer Realisierung als Messzelle V1, V2 oder V3 bezeichnet. Im Folgenden werden nun die im Rahmen dieser Arbeiten erzielten Ergebnisse der ultraschallbasierten Messtechnik für das Stoffsystem von COVESTRO geschildert.



Um die notwendigen Informationen über die im Projekt verwendeten chemischen Stoffsysteme zu bekommen, auf Basis derer eine Bewertung der Anwendbarkeit der ultraschallbasierten Messtechnik erfolgen konnte, erstellte KROHNE in Zusammenarbeit mit RUB-EST einen Fragebogen für die Anwender BASF, COVESTRO und WACKER sowie den zu den jeweiligen chemischen Stoffsystemen zugehörigen universitären Partnern UNIS, ICVT-TUBS und ITMC-HH. Anhand dieser Fragebögen wurden zunächst Kriterien, wie beispielsweise grundlegende Eigenschaften der Stoffsysteme, der Reaktionen und des Reaktionsprodukts, die Größe und Zugänglichkeit der verwendeten Reaktoren und Anforderungen an die im Projekt zu entwickelnden Demonstratoraufbauten abgefragt. Die ausgefüllten Fragebögen wurden im Projektverlauf für die Entwicklung der Messtechnik als Lastenheft verwendet. Das Lastenheft wurde daraufhin durch die anderen Messtechnikhersteller CEMOS, UNIER und Ehrfeld entsprechend erweitert und erneut verteilt. Die beantworteten Fragebögen wurden anschließend von KROHNE zusammengeführt und daraus für jedes Stoffsystem ein Lastenheft erstellt und dieses dem Konsortium zur Verfügung gestellt.

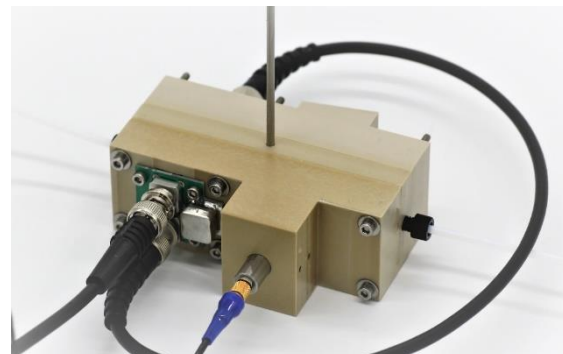
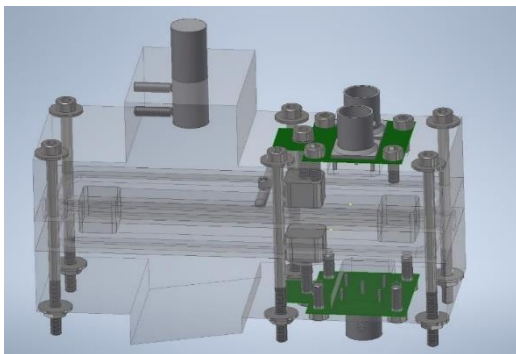
Parallel zu der Erstellung der Lastenhefte erfolgte durch RUB-EST mit Unterstützung durch KROHNE eine grundlegende Charakterisierung der akustischen Eigenschaften der chemischen Stoffsysteme anhand von zur Verfügung gestellter inaktiver Proben. Dabei zeigte sich anhand der Messergebnisse, dass es durchaus große Unterschiede in der Kompatibilität zwischen den chemischen Stoffsystemen und der ultraschallbasierten Messtechnik gibt. Dabei erschien das Stoffsystem von COVESTRO mit einer geringen akustischen Dämpfung von ca. 25 dB/m, einer vernachlässigbaren Streuung und einem wahrnehmbaren Unterschied in der akustischen Impedanz zwischen den Medien und dem Belagsmaterial für die ultraschallbasierte Messtechnik zur Belagsdetektion am besten geeignet. Aus diesem Grund wurde das Stoffsystem von COVESTRO von KROHNE und RUB-EST als das für die ultraschallbasierte Messtechnik favorisierte Stoffsystem zur Entwicklung eines ersten Prototypens der Messtechnik bewertet. Eine entsprechende Zuordnung wurde im Konsortium beschlossen.

Durch RUB-EST und KROHNE wurde anschließend als erster Prototyp der ultraschallbasierten Messtechnik die Messzelle V1 entworfen, die den Schnittstellen bei COVESTRO genügte. Ein CAD-Modell sowie eine Photographie dieser Messzelle V1 sind in Abbildung 9 zu sehen. Die Messzelle V1 wies einen quadratischen Querschnitt von 10 mm x 10 mm auf und hatte eine Länge von 70 mm. Die Medienanschlüsse wurden durch Einschrauber von IDEX für 1/8 Zoll-Kunststoffschläuche realisiert. Damit ließ sich die Messzelle V1 an jeder beliebigen Stelle des Aufbaus bei COVESTRO integrieren. In der Messzelle V1 wurde das durchströmende Medium zum einen mit Hilfe der Ultraschallmesstechnik und zum anderen mit der elektrischen Impedanzmessung untersucht. Letztere Untersuchungsmethode wurde zusätzlich integriert, da bei der Analyse des Stoffsystems eine Änderung der elektrischen Eigenschaften bei Belagsbildung vermutet wurde. Für die Ultraschallmessung wurde ein nicht-fokussierter Ultraschalltransducer vom Typ V316-SM der Firma Olympus mit einer Mittenfrequenz von ca. 20 MHz senkrecht zur Fließrichtung verwendet. Mit einem Pulser-Receiver vom Typ MP203-MR101 der Firma Metrotek wurde der Ultraschalltransducer pulsartig angeregt und das mit ihm anschließend verstärkte Signal mit einem hochauflösenden Digitaloszilloskop vom Typ RTO1004 der Firma Rhode & Schwarz aufgezeichnet. Die Auswertung des Signalverlaufs erfolgte offline auf einem PC mit der Software Matlab™. Für die elektrische Impedanzmessung wurden zwei gegenüberliegende medienberührende Elektroden mit jeweils einer Fläche von



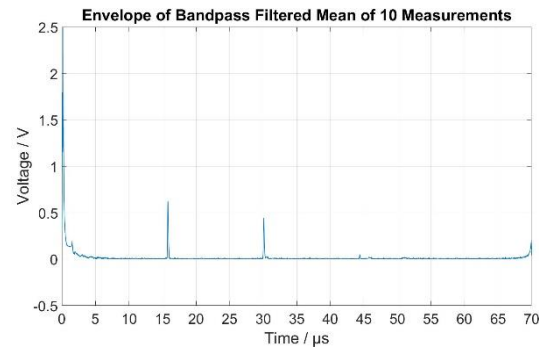
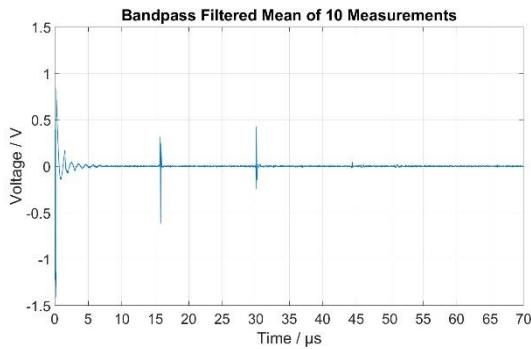
10 mm x 10 mm in der Messzelle V1 realisiert. Mit Hilfe eines Netzwerkanalysators vom Typ BODE100 der Firma Omicron Lab wurde die elektrische Impedanz bei Frequenzen von 1 kHz, 3 kHz, 10 kHz, 30 kHz, 100 kHz, 300 kHz und 1 MHz analysiert. Auch hier erfolgte die Auswertung der aufgezeichneten Messwerte offline am PC mit der Software Matlab™. Um Einflüsse der Medientemperatur auf die Messergebnisse studieren zu können, verfügte die Messzelle V1 zusätzlich noch über einen Pt100-Temperaturfühler der Klasse A, der mit Hilfe eines digitalen Multimeters vom Typ A34411A der Firma Keysight ausgelesen wurde.

Mit Ausnahme der kommerziell erhältlichen Komponenten wurden die Einzelteile der Messzelle V1 bei KROHNE gefertigt. Für eine chemische Beständigkeit gegen die eingesetzten Prozessmedien wurde dafür auf Polyetheretherketon (PEEK) und Edelstahl 1.4404 zurückgegriffen. Durch den Projektpartner RUB-EST wurde dann dieser erste Prototyp der ultraschallbasierten Messtechnik assembliert und in Betrieb genommen. Anschließend wurden im Zeitraum Juli bis Oktober 2020 mehrere Tests mit diesem Prototyp am Stoffsystem von COVESTRO getätigt.



**Abbildung 9** CAD-Modell der Messzelle V1 des ersten Prototyps der ultraschallbasierten Messtechnik (links) und die fertig aufgebaute Messzelle V1 (rechts).

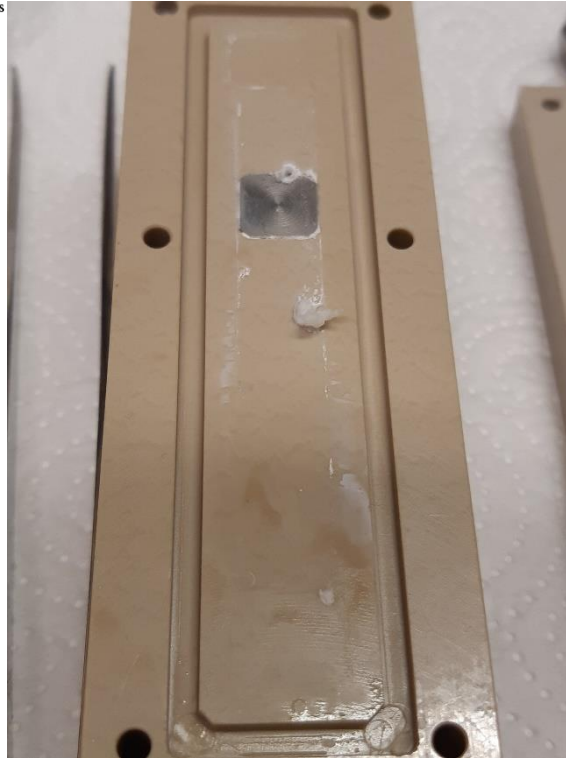
Die bei COVESTRO gewonnenen Messdaten wurden von KROHNE und RUB-EST aufwändig aufbereitet und anschließend analysiert. Die Datenaufbereitung bestand aus mehreren Schritten. Zunächst wurde zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR) der Daten der zeitliche Verlauf mehrerer nacheinander durchgeführter Messungen gemittelt. Für die erwähnten Messungen wurde ein Mittelwert aus 10 Messungen gebildet. Zur Eliminierung des Einflusses der Anregungs- und Empfangselektronik wurden die Daten anschließend mit Hilfe eines Bandpass-Filters mit unterer Eckfrequenz von 1 MHz und oberer Eckfrequenz von 40 MHz gefiltert. Aus den gefilterten Daten wurde mit Hilfe der Hilbert-Transformation die Hüllkurve bestimmt. Ein beispielhafter zeitlicher Verlauf der so aufbereiteten Daten ist in Abbildung 10 dargestellt. Aus der Hüllkurve konnten die Zeitpunkte der Echos, die an den Übergangsstellen zweier verschiedener Medien im Ultraschallpfad entstanden, identifiziert werden. Da die geometrischen Längen zwischen solchen Übergangsstellen beim Initialzustand der Messzelle bekannt sind, kann aus der Zeitdifferenz zwischen entsprechenden Echos auf die mittlere Schallgeschwindigkeit des dazwischenliegenden Mediums bestimmt werden. Weiterhin können Änderungen der Echos gegenüber dem Initialzustand oder ggf. neu auftretende Echos Aufschluss auf mögliche Belagsbildung in der Messzelle geben.



**Abbildung 10** Zeitlicher Verlauf des aus 10 Messungen gemittelten Signals nachdem die Einflüsse der Anregungs- und Messelektronik durch Bandpassfilterung reduziert wurden (links) und zeitlicher Verlauf der durch die Hilbert-Transformation ermittelten Einhüllenden dieses Signals (rechts).

Entgegen der Erwartung entstand bei den Experimenten mit der Messzelle V1 nur wenig Belag im Inneren der Messzelle und das auch nicht immer an Stellen, an der das Ultraschallsignal Belagsbildung detektieren kann. Ein Vergleich der Belagsentstehung in der Messzelle V1 mit einem Sensor von Ehrfeld, der bei den Experimenten im Oktober 2020 parallel zum Einsatz kam, offenbarte, dass das Strömungsprofil im Inneren der Messzelle V1 Belagswachstum stark reduziert. Dieses reduzierte Belagswachstum führte vermehrt dazu, dass die Versuche durch kritische Belagsbildung an anderen Stellen im Versuchsaufbau abgebrochen werden mussten, während in der Messzelle V1 zu diesen Zeitpunkten nur geringe Belagsmengen entstanden waren. Da für die grundlegende Untersuchung der Anwendbarkeit der ultraschallbasierten Messtechnik eine schnelle und starke Belagsbildung im Inneren der Messzelle wünschenswert war, wurde für den nächsten Iterationsschritt der Messzelle beschlossen, ein Design zu wählen, das ein ähnliches Strömungsprofil wie der Viskositätssensor von Ehrfeld aufweist.

Ebenfalls konnte bei den Experimenten ein sehr großer störender Einfluss der Reaktions- als auch der Umgebungstemperatur auf die Messergebnisse registriert werden. Der Einfluss der Temperaturänderung war dabei deutlich ausgeprägter als Veränderungen der Messsignale durch Belagsbildung, so dass als unbedingte Verbesserung für den nächsten Iterationsschritt eine Temperierung der Messzelle realisiert werden musste. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von PEEK führte dieses Erkenntnis dazu, dass für das Messzellen-design V2 festgelegt wurde, die Messzelle soweit wie möglich aus Edelstahl zu fertigen.



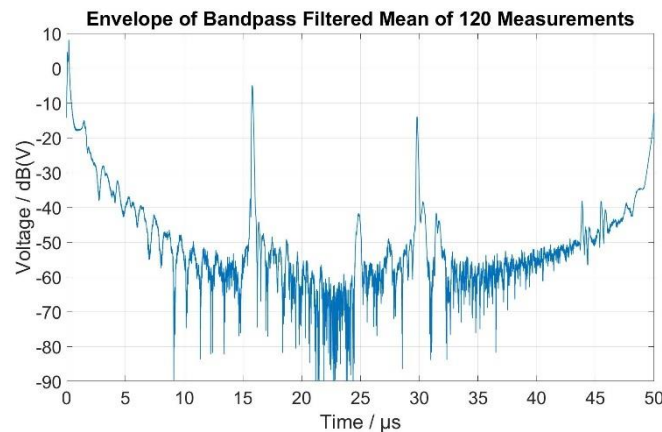
**Abbildung 11** Unterteil der nach Beendigung des Experiments am 14.07.2020 zerlegten Messzelle V1 mit deutlich erkennbarem Belagsstückchen und sonst kaum anhafteten Belag

Ferner zeigte sich bei der Durchführung der Belagswachstumsexperimente, dass die initialen Signale der Echos trotz Mittelung über viele Messungen nur ca. 30 dB über dem Rauschniveau lagen und somit nur wenig Dynamik ermöglichten. Durch die zu erwartende Dämpfung der Signale bei Belagsbildung wären die Echos bereits bei geringen Belagsmengen so nicht mehr gegenüber dem Rauschniveau zu erkennen. Zusätzlich zeigte sich auch, dass die frequenzabhängige Dämpfung sowohl im PEEK-Einkoppler als auch im Stoffsystem für Frequenzen oberhalb von 10 MHz stärker als erwartet waren. Deshalb wurde als Verbesserungsmaßnahme für die Messzelle V2 zusätzlich festgehalten, dass die Länge der Einkoppelstrecke im PEEK-Körper reduziert werden sollte und ggf. auf einen Ultraschalltransducer mit geringerer Mittenfrequenz gewechselt werden sollte.

Trotz der aufgeführten widrigen Versuchsbedingungen konnte jedoch mit der Messzelle V1 bereits der Nachweis erbracht werden, dass in der Messzelle entstehendes Belagsmaterial detektiert werden kann. Bei Versuchen am 14.07.2020 entstand ausreichend Belagsmaterial im Inneren der Messzelle V1 im Messpfad des Ultraschallsignals. Der dabei entstandene Belag ist in Abbildung 11 zu sehen. Dieser Belag führte, wie in Abbildung 12 zu erkennen, zu einem zusätzlichen Echo bei ca. 24  $\mu$ s im zeitlichen Verlauf der empfangenen Ultraschallsignale. Mit Hilfe der bei der grundlegenden Charakterisierung der Stoffsysteme bestimmten Schallgeschwindigkeit für das Belagsmaterial im Stoffsystem von COVESTRO, konnte die Dicke des entstandenen Belags auf ca. 3,4 mm abgeschätzt werden. Eine manuelle Schichtdickenvermessung nach Abschluss des Versuchs ergab eine Dicke von 3,39 mm für den Belag.

Da der prinzipielle Nachweis der Anwendbarkeit der ultraschallbasierten Messtechnik zur Belagsdetektion im Stoffsystem von COVESTRO somit geglückt war, wurde der nächste

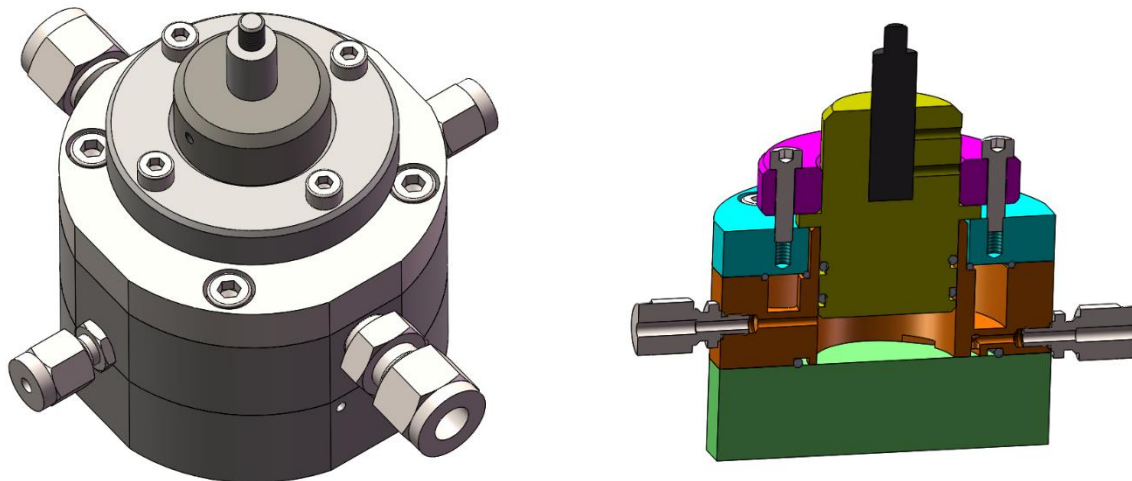




**Abbildung 12** Zeitlicher Verlauf der Einhüllenden des Messsignals in teil-logarithmischer Darstellung aus 120 aufeinander folgenden Messungen gemittelt

Iterationsschritt in der Entwicklung der Messzelle vor allem mit dem Ziel verfolgt, eine schnelle Belagsentstehung in der Messzelle gezielt provozieren zu können, ein besseres SNR zu erreichen und die Temperaturen im Inneren der Messzelle konstant halten zu können. Die bei dieser Iteration entstandene Messzelle V2 ist in Abbildung 13 dargestellt. Wie anhand der Schnittansicht der CAD Darstellung rechts zu sehen ist, wurde beim neuen Design von einem rechteckigen Strömungskanal der Messzelle auf ein zylindrisches Design ähnlich zum Viskositätssensor von Ehrfeld gewechselt. Dadurch entsteht im Inneren der Messzelle V2 auf dem Boden ein Bereich von sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit des Mediums, in dem sich schnell viel Belag bilden und anwachsen kann. Da dieser Bereich im Zentrum des Ultraschallpfads liegt, sollte die Ultraschallmessung somit die bestmögliche Sensitivität gegenüber einer Belagsbildung aufweisen. Als weitere größere Änderung des Designs kann im Schnittbild ein äußerer Bereich der Messzelle V2 zur Temperierung der Messzelle identifiziert werden. Durch die Temperierung sollte zum einen erzielt werden, dass die Medientemperatur während der Versuche kaum variiert, und zum anderen, dass das Medium temperiert und somit eine starke Belagsbildung unterstützt werden kann. Mit Ausnahme der Einkoppelstrecke, im Schnittbild gelb dargestellten, wurden alle Einzelteile der Messzelle V2 aus Edelstahl gefertigt. Dieser wird aus PEEK gefertigt, um eine gute Einkopplung des Ultraschallsignals in das Medium zu gewährleisten.

Da die bis zu diesem Zeitpunkt erzielten Ergebnisse mittels der Messung der elektrischen Impedanz bzw. der elektrischen Admittanz keinen Hinweis darauf geliefert hatten, dass mit dieser Technik eine Belagsdetektion erfolgreich umgesetzt werden kann, wurde im Design für die Messzelle V2 auf die Integration von Elektroden verzichtet.



**Abbildung 13** CAD Darstellung der Messzelle V2 für den Prototyp der ultraschallbasierten Messtechnik in isometrischer Ansicht (links) und als Schnittbild (rechts)

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme der Messzelle V2 wurde diese dann am 11.02.2021 erneut in der Versuchsanlage bei COVESTRO installiert (siehe Abbildung 14) und am Stoffsystem von COVESTRO erprobt. Aufgrund der nach wie vor anhaltenden Beschränkungen aufgrund der COVID-19-Pandemie konnten diese Experimente vor Ort nur von RUB-EST begleitet werden. Die Auswertung der aufgezeichneten Daten erfolgte dann wieder in Zusammenarbeit von KROHNE und RUB-EST.

Bei den Experimenten am 11.02.2021 wurde insgesamt zweimal erfolgreich ein fester Belag, des relevanten Belagsmaterial, im Inneren der Messzelle V2 abgeschieden. Der entstandene Belag konnte nach Beendigung eines Experiments durch Auseinanderbauen der Messzelle V2 in Augenschein genommen werden (siehe Abbildung 15). Bei diesen Versuchen lag die Wachstumsgeschwindigkeit deutlich über der Geschwindigkeit, die bei den bisherigen Versuchen beobachtet wurde. So wurde dann auch der erste Versuch verhältnismäßig spät abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt waren die Signale der Rückwandreflexion bereits nicht mehr vom Untergrundrauschen zu trennen, so dass eine post-experimentelle Dickenbestimmung des Belags nicht mehr zu den gemessenen Signalen in Relation gesetzt werden konnte. Beim zweiten Durchlauf wurde deshalb der Versuch frühzeitig gestoppt, bevor die Signale der Rückwandreflexion sich nicht mehr vom Untergrundrauschen trennen ließen. So konnte für diesen Versuch eine post-experimentelle Relation zwischen den gemessenen Signalen und dem Belagswachstum erfolgen.



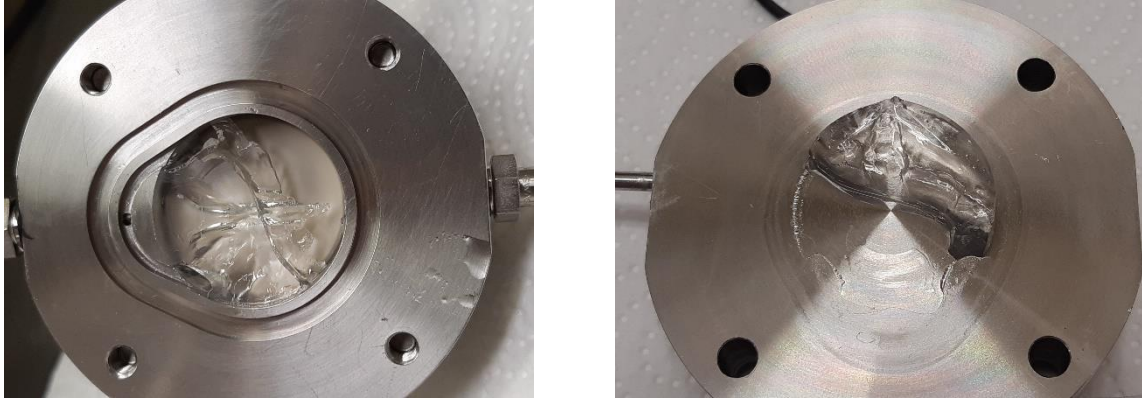


**Abbildung 14** Die Messzelle V2 des Prototypens der ultraschallbasierten Messtechnik installiert in der Versuchsanlage bei Covestro am 11.02.2021

Bei den Experimenten konnten diverse Beobachtungen gemacht werden. Die Temperierung der Messzelle V2 hat die bisher immer störenden Temperaturschwankungen bei diesen Experimenten nahezu eliminiert. Es waren in beiden Versuchen kaum Änderungen der Temperatur zu messen. Bei beiden Versuchen wurden zwischenzeitlich geringe Temperaturänderungen von weniger als  $0,2\text{ °C}$  beobachtet. Beide Temperaturerhöhungen traten zu Zeitpunkten auf, an denen die chemische Reaktion womöglich begann und entstammen demnach der Belagsbildung zugrundeliegenden exothermen Reaktion. Da die Temperaturmessung nach wie vor im Mantel der Messzelle V2 und nicht medienberührend durchgeführt wird, beträgt die am Ort der Belagsentstehung herrschende Temperatur etwas mehr. Sofern die gemessene Temperatur für eine mögliche Korrektur der Messwerte für die mittlere Schallgeschwindigkeit verwendet wird, wird die Kompensation folgemäßig den Temperatureinfluss geringfügig unterkompensieren. Dies ist bei den später gezeigten Kurven zu berücksichtigen. Generell zeigten die Versuche aber, dass die Temperierung funktioniert und zukünftig beibehalten werden sollte.

Wie in Abbildung 14 erkennbar, wurde die Messzelle V2 für eine bessere Entlüftung nicht waagrecht, sondern leicht schräg mit einem ungefähren Winkel von  $10^\circ$  in Strömungsrichtung installiert. Die Topografiemessungen des Belags nach Beendigung des Experiments zeigen ebenfalls tendenziell eine leicht schräge Oberfläche des Belags. Die Vermessung der Oberfläche mit einem Mikroskop bei RUB-EST zeigte, dass auch hier der Winkel der schrägen Belagsoberfläche ca.  $10^\circ$  beträgt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass vor allem die Gravitation im Inneren der Messzelle V2 zur Formgebung der Belagsoberfläche beiträgt. Dies ist für zukünftige Experimente zu berücksichtigen. Generell ist eine

Belagsoberfläche senkrecht zum Pfad des Ultraschalls wünschenswert, da dann die besten Reflexionssignale zu erwarten sind. Insofern wurde für zukünftige Messungen die Messzelle immer möglichst waagrecht installiert.



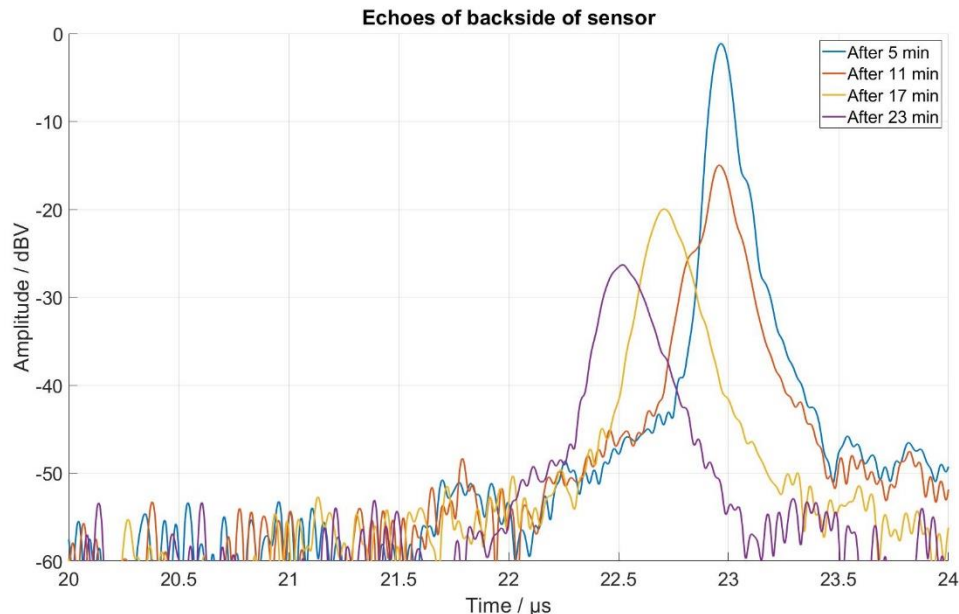
**Abbildung 15** Geöffnete Messzelle V2 nach Beendigung des ersten Versuchs mit gut erkennbaren dicken Belagsschichten im Inneren

Die bei den Versuchen gemessenen Signale wurden hinsichtlich der Zeitdauer zwischen den Echos des Übergangs von PEEK zum Fluid und vom Fluid zur Rückwand ausgewertet, um so die mittlere Schallgeschwindigkeit der Fluid-Belags-Mischung zu bestimmen. Dank nachfolgender Versuche an der beim zweiten Versuch entstandenen Belagsschicht im Labor von RUB-EST konnte die mittlere Belagsdicke ungefähr zu 3 mm sowie die Schallgeschwindigkeit im Belagsmaterial zu ungefähr 1850 m/s bestimmt werden. Eine Auswertung der exakten Dämpfung im Belagsmaterial konnte leider nicht erfolgen, da das Belagsmaterial vor Beendigung aller Versuche versprödete. Zusätzlich wurde eine Veränderung der Materialeigenschaften während der Austrocknung festgestellt. Die beobachtete zunehmende Versprödung des Belagsmaterials ist zusätzlich ein Hinweis darauf, dass die im Labor von RUB-EST bestimmten Werte nicht mehr exakt die Werte zum Zeitpunkt der Entstehung widerspiegeln. Dennoch stellten diese Werte eine gute Näherung dar und wurden für die weitere Bestimmung verwendet.

Bei Betrachtung der Messergebnisse zeigte sich, dass sich nicht nur die zeitliche Position der Rückwandreflexion ändert, sondern auch die Amplitude dieser Reflexionen. Dies ist gut in den Ergebnissen des zweiten Versuchs in Abbildung 16 zu sehen. Aus der Verschiebung der Position wurde wie bereits erklärt die Änderung der mittleren Schallgeschwindigkeit bestimmt. Hier konnte nun dank der funktionierenden Temperierung der Messzelle V2 erstmals auch die Änderung der Amplitude der Reflexionen ohne störenden Einfluss von Temperaturänderungen beobachtet werden.

Die Abnahme der Amplitude lässt sich durch verschiedene Einflüsse erklären. Zum einen wird ein Teil des Ultraschalls an der schrägen Belagsoberfläche seitlich reflektiert und nicht mehr auf den Transducer zurückgeworfen. Außerdem wird ein weiterer Teil durch Beugung im Belagsmaterial ebenfalls so reflektiert, dass er nicht mehr den Transducer erreicht. Zum anderen wird ein Teil des Ultraschalls im Belagsmaterial absorbiert, welche eine Dämpfung der Ultraschallsignale verursacht, die proportional zur Belagsdicke ist. Gerade die Reflexion

und Beugung an der schrägen Oberfläche verdeutlichen die Notwendigkeit einer zukünftig waagerechten Einbausituation der Messzelle.



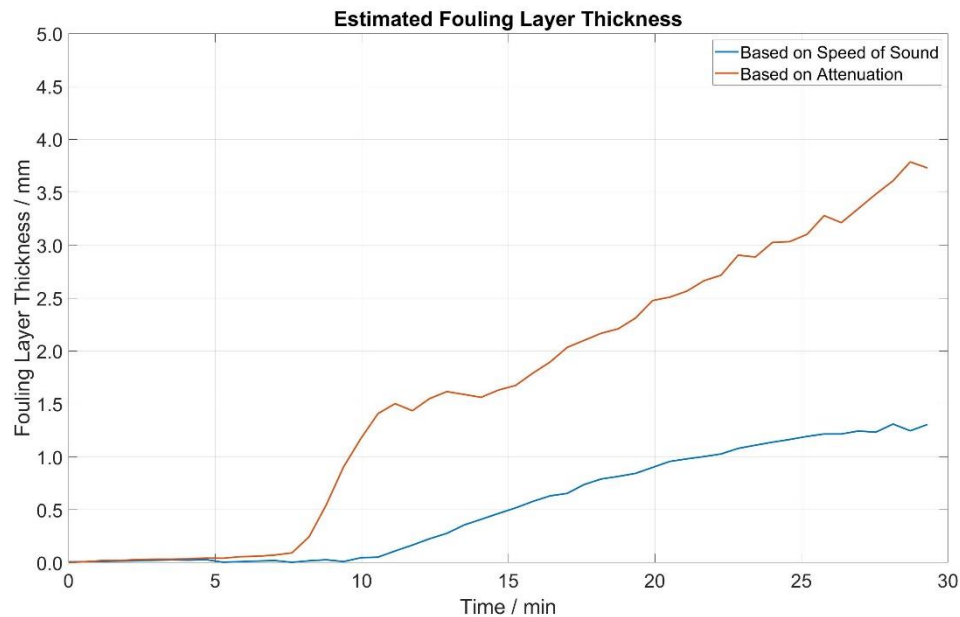
**Abbildung 16** Zeitlicher Verlauf des Echos der Rückwandreflexion zu verschiedenen Zeitpunkten nach Beginn des Experiments

Eine vorsichtige Abschätzung der Dämpfung der Ultraschallsignale im Belagsmaterial geht davon aus, dass der Schall mit ca. 5,5 dB/mm gedämpft wird. Mit diesem Wert kann aus der gemessenen Dämpfung auch auf eine Belagsdicke geschlossen werden. In Abbildung 17 sind die zeitlichen Verläufe der einmal anhand der mittleren Schallgeschwindigkeit und einmal anhand der Dämpfung geschätzten mittleren Belagsdicke dargestellt. Wie dort zu sehen ist, haben beide Kurven ein unterschiedliches Verhalten. Zwar weisen beide ein nach wenigen Minuten beginnendes Belagswachstum auf, aber die Abschätzung anhand der mittleren Schallgeschwindigkeit zeigt ein tendenziell später einsetzendes und langsames Belagswachstum. Die Diskrepanz dieser Kurven lässt sich gut anhand der zugrundeliegenden Bestimmungsmethoden erklären. Die Abschätzung der Belagsdicke anhand der mittleren Schallgeschwindigkeit unterliegt einem gewissen Fehler durch die Unterkompensierung der lokalen Erwärmung durch die exotherme Reaktion bei Belagsentstehung. Zusätzlich ist durch die nur ungenau bestimmbaren Materialparameter des bereits zum Teil ausgetrockneten Belags von einer weiteren Abweichung auszugehen. Somit unterschätzt diese Methode die Dicke des entstehenden Belags. Die Methode auf Basis der Dämpfung wiederum überschätzt die Dicke des Belags, da neben der Dämpfung im Belagsmaterial auch Verluste durch Reflexion und Beugung auftreten, die jedoch nicht von der Dämpfung unterschieden und somit subtrahiert werden können. Folglich stellen die beiden Kurven eine sichere obere und untere Grenze für die Belagsdicke dar, zwischen denen sich die Belagsdicke tatsächlich befindet.

Die Kurve auf Basis der Dämpfung zeigt darüber hinaus einen sehr starken Anstieg zwischen 8 und 11 Minuten. Vermutlich ist dies ein Artefakt aufgrund der Reflexion und Beugung an der nun entstehenden, bedingt durch die Einbauwinkel, schrägen Belagsoberfläche. Im weiteren Verlauf nimmt die geschätzte Belagsdicke eher linear zu, was den Erwartungen



entspricht. Aus diesen Beobachtungen und Auswertungen dieser Experimente ergab sich die Notwendigkeit weiterer Experimente mit dem Stoffsystem von COVESTRO für eine bessere Bestimmung der akustischen Eigenschaften der Belagsmaterialien während der Entstehung. Aufgrund des Laborumzugs bei COVESTRO konnten Experimente mit dieser Zielsetzung erst ab Januar 2022 durchgeführt werden.



**Abbildung 17** Zeitlicher Verlauf der mittleren Belagsdicke abgeschätzt anhand der mittleren Schallgeschwindigkeit (blaue Kurve) und anhand der Dämpfung (rote Kurve)

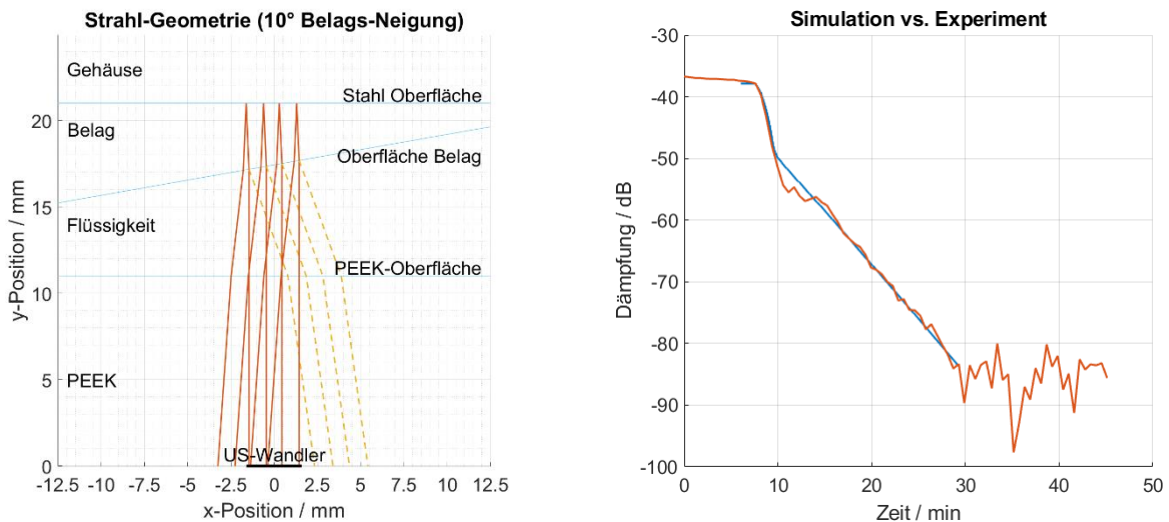
Generell wurde bei den Experimenten mit der Messzelle V2 festgestellt, dass nun das Belagswachstum in der Messzelle deutlich schneller erfolgte als im restlichen Versuchsaufbau, so dass dieses Mal die Versuche abgebrochen werden mussten, da die Messzelle eine kritische Belagsbelastung erfuhr. Für eine weitere Iteration der Messzelle war es demnach eine Zielsetzung, das Belagswachstum soweit zu reduzieren, dass es repräsentativ zu den Mischern und Reaktoren im Versuchsaufbau erfolgt.

Der Zeitraum des Laborumzugs von COVESTRO, während dessen keine Experimente am Stoffsystem von COVESTRO durchgeführt werden konnten, wurde von KROHNE und RUBEST unter anderem dafür genutzt, die Übertragbarkeit des Prototyps der ultraschallbasierten Messtechnik auf die beiden anderen Stoffsysteme in diesem Forschungsvorhaben zu prüfen.

Des Weiteren wurde für das beobachtete Verhalten der Dämpfung des Echos der Ultraschallsignale im Stoffsystem von COVESTRO ein Strahlengang-Modell aufgestellt um dieses Verhalten detailliert zu verstehen. Dafür entwickelte KROHNE ein Raytracing-Modell mit Hilfe der Software Matlab™, mit dem es möglich ist, die Auswirkung der geometrischen Form der Belagsoberfläche und der Belagsdicke auf die am Ultraschall-Transducer empfangenen Signale zu bestimmen.

Der grundlegende geometrische Aufbau dieses Raytracing-Modells ist in Abbildung 18 links dargestellt. In Rot werden dort die vom US-Transducer ausgesendeten und an der Rückwand reflektierten Ultraschall-Strahlen skizziert, in Gelb gestrichelt die Strahlen, die am Übergang

der Flüssigkeit zum Belag an der Belagsoberfläche reflektiert werden. Für jeden Übergang von einem Bereich in einen anderen Bereich mit abweichenden akustischen Eigenschaften wird anhand der akustischen Eigenschaften die Transmission, Reflexion und Brechung der Strahlen berechnet. Für die Strecken in der Flüssigkeit sowie im Belag wird darüber hinaus noch eine Dämpfung berücksichtigt. Die Parameter für die Dämpfung sowie der Winkel der Belagsoberfläche wurden dabei parametrisiert und die am US-Transducer empfangene Leistung über einen weiten Parameterbereich berechnet.



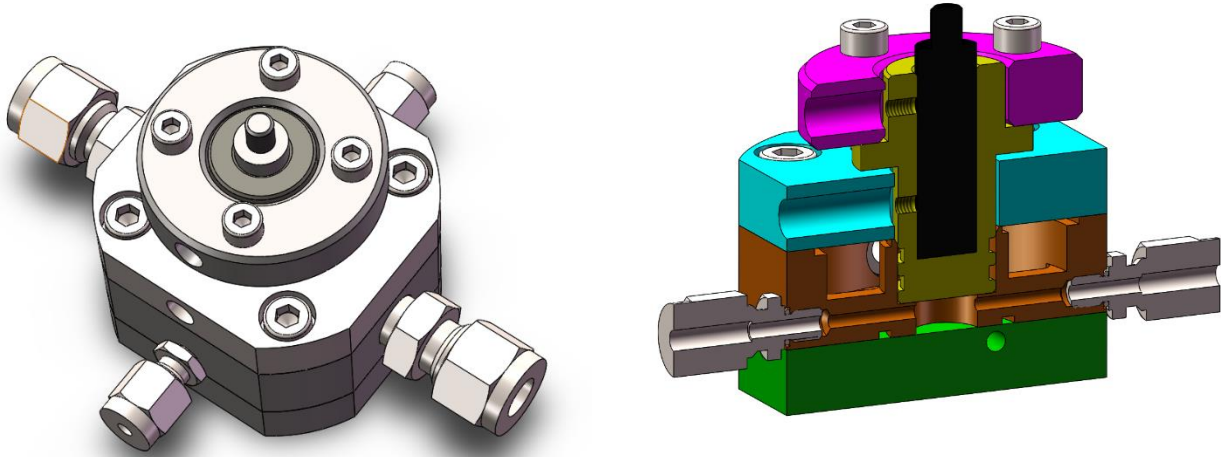
**Abbildung 18** (links) Schematische Darstellung des grundlegenden Aufbaus des Raytracing-Modells und (rechts) Vergleich der mit dem Raytracing-Modell bestimmten Ergebnissen (blau) mit den beim Experiment gemessenen Werten (rot).

In Abbildung 18 ist rechts das Ergebnis der besten Übereinstimmung der Simulation mit den beim Experiment gemessenen Signalen gezeigt. Wie gut zu erkennen ist, ist die Übereinstimmung von Simulation und Experiment sehr hoch. Die im Modell bestimmten Parameter für den Winkel der Belagsoberfläche, der Dämpfung im Belag sowie dem Belagswachstum können demnach als sehr sicher gewertet werden. Das entstandene Belagsmaterial bei diesem Experiment weist demnach eine Dämpfung von ca. -5,5 dB/mm sowie ein Wachstum von ca. 0,3 mm/min auf. Aus den Simulationsergebnissen kann ebenfalls gefolgert werden, dass eine waagerechte Installation der Messzelle bei diesen Experimenten dazu führt, dass die initiale Zunahme der Dämpfung von ca. -10,5 dB nicht auftritt und somit rund 10 dB mehr Dynamik für die Beobachtung des Belagswachstum zur Verfügung stehen. Angesichts der erzielten Messdynamik von insgesamt ca. 50 dB wäre dies eine Erweiterung des Beobachtungsfensters für die Belagsdicke von ca. 25 %.

Neben der Erstellung des Raytracing-Modells arbeiteten KROHNE und RUB-EST während des Laborumzugs von COVESTRO am nächsten Iterationsschritt für die Messzelle der ultraschallbasierten Messtechnik. Ein CAD-Modell sowie Schnittbild des Modells der Messzelle V3 sind in Abbildung 19 dargestellt. Wie schon beim Design der Messzelle V2 ist der Messraum auch hier als Zylinder ausgeführt. Gegenüber Messzelle V2 wurde jedoch der Durchmesser des Messraums von 30 mm auf 10 mm sowie die Höhe des Messraums von



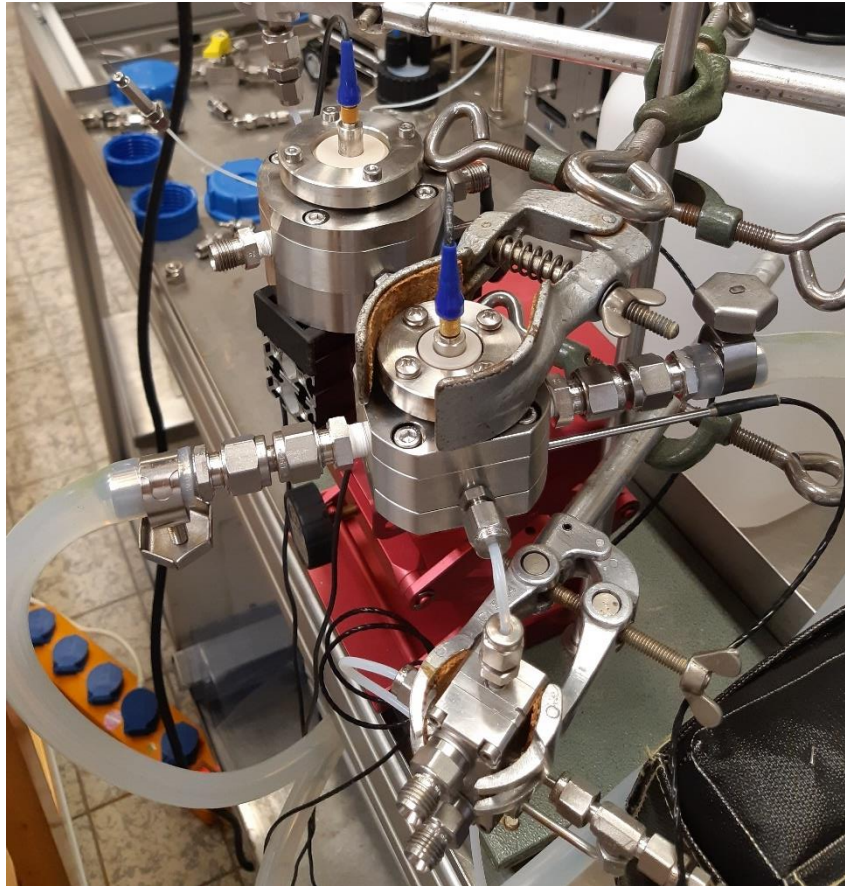
10 mm auf 5 mm reduziert. Dadurch konnte das Volumen des Messraums um einen Faktor von 18 verringert werden auf ca. 0,4 ml.



**Abbildung 19** (links) CAD-Modell der Messzelle V3 der ultraschallbasierten Messtechnik und (rechts) Schnittbild des CAD-Modells

Die wichtigste Änderung der Weiterentwicklung besteht jedoch darin, dass Ein- und Auslass des Messraums nun exakt gegenüberliegend im oberen Bereich des Messraums platziert wurden, siehe rechts in Abbildung 19. Dadurch sollte in der oberen Hälfte des Messraums eine fluidische Kurzschlussströmung zwischen Ein- und Auslass mit einem kleinen Anteil einer parallelen Strömung durch den strömungsberuhigten unteren Bereich des Messraums provoziert werden. Dabei fiel die Strömungsberuhigung im unteren Teil des Messraums der Messzelle V3 weniger stark aus als bei der Messzelle V2.

Die Fortführung der Experimente zur Belagsbildung im Stoffsystem von COVESTRO fand am 20.02.2022 sowie am 26.02.2022 statt. Da zu diesem Zeitpunkt immer noch Auflagen bezüglich Covid-19 galten, wurden die Experimente vor Ort auch dieses Mal durch RUB-EST durchgeführt und die bei den Experimenten aufgezeichneten Daten anschließend zusammen von RUB-EST und KROHNE analysiert. Bei diesen Experimenten wurden sowohl die Messzelle V2 als auch die Messzelle V3 eingesetzt. Dabei wurden die beiden Messzellen in Reihe hinter dem Vormischer platziert, um Unterschiede zwischen den Designs der Messzellen einfacher vergleichen zu können. Der Versuchsaufbau der Messreihe ist in **Abbildung 20** abgebildet. Anhand der Experimente konnten diverse Erkenntnisse gewonnen werden.

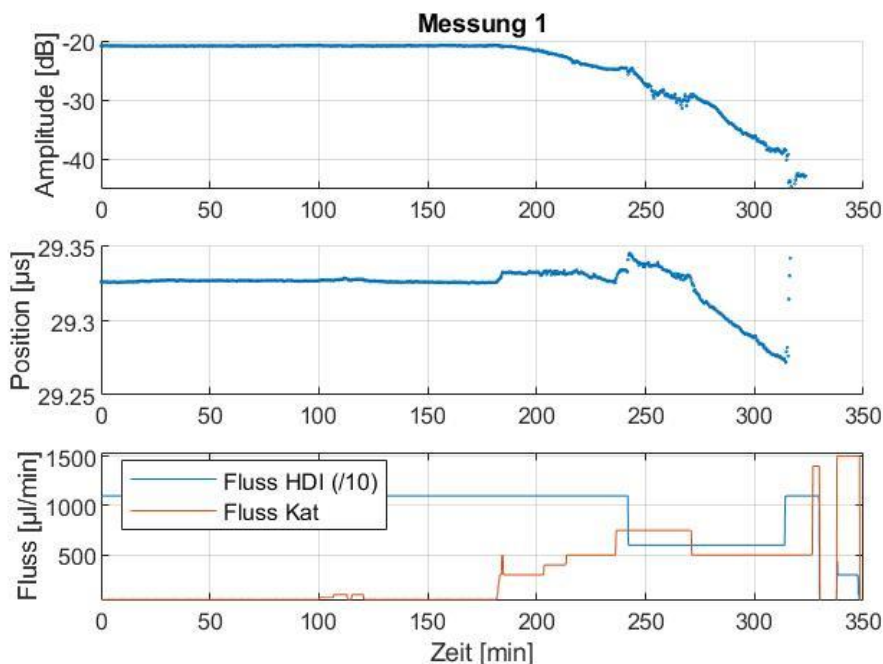


**Abbildung 20** Die Messzelle V2 und Messzelle V3 des Prototypens der ultraschallbasierten Messtechnik installiert in der Versuchsanlage bei Covestro am 26.01.2021

Eine wichtige und unerwartete Erkenntnis betraf die Wiederholbarkeit der Experimente. Obwohl bei diesen Experimenten zunächst die exakt gleichen Betriebsparameter für den Laboraufbau hinsichtlich Temperierung und Flussraten der an der Reaktion beteiligten Stoffe gewählt wurden, war der zeitliche Verlauf der beobachteten Belagsbildung bedeutend langsamer und verzögert gegenüber den Experimenten aus Februar 2021. Erst durch eine Erhöhung der Flussrate für den Katalysator auf ca. den 10-fachen Wert gegenüber den Startbedingungen konnte bei den jetzigen Experimenten ein Belagswachstum provoziert werden, das ähnlich schnell wie bei den Experimenten aus Februar 2021 erfolgte. Da durch die Veränderung der Katalysator-Menge allerdings auch in die Reaktion eingegriffen wird, waren die entstehenden Beläge der Experimente aus 2021 und 2022 nicht direkt miteinander vergleichbar. Sogar unter den Experimenten vom 20.02.2022 und 26.02.2022 kam es zu großen Unterschieden in den entstehenden Belägen. Mal war der Belag eher schaumig und weich, mal eher hart und mal kam es überhaupt erst gar nicht zur Belagsbildung. Diese sehr eingeschränkte Reproduzierbarkeit der chemischen Reaktion und der entstehenden Produkte erschwerte eine sinnvolle Durchführung weiterer Belagsbildungsversuche zur Bestimmung einer möglichst präzisen Korrelation zwischen den Ultraschallsignalen und den entstehenden Belägen. Aus diesem Grund wurde auch auf die ursprünglich geplante Messreihe zur gezielten Erzeugung von gleichen Belägen mit verschiedenen Dicken Abstand genommen und die Bewertung der erzielbaren Messperformance der Ultraschallmesstechnik auf Basis der bis dahin gewonnenen Messwerte durchgeführt.

Trotz der unerwartet geringen Reproduzierbarkeit der chemischen Reaktion konnten die durchgeführten Experimente Aufschluss über die Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich den unterschiedlichen Messzelle V3 und Messzelle V3 geben. Bei der Durchführung der Versuche wurde die Position der Messzellen vertauscht, d. h. mal war die Messzelle V2 direkt hinter dem Vormischer und mal war die Messzelle V3 direkt hinter dem Vormischer positioniert. Bei allen Versuchen, bei denen es letztendlich zur Belagsbildung kam, konnte beobachtet werden, dass die Messzelle V3 unabhängig vom Installationsort weniger Belagswachstum als die Messzelle V2 aufwies. Dies ist ein Indiz dafür, dass das neue Messzellendesign V3 wie erwartet aufgrund der fluidischen Kurzschlussströmung parallel zum strömungsberuhigten Bereich zu einem langsameren Belagswachstum führt. Die Experimente konnten jedoch keinen Aufschluss darüber geben, ob die Belagswachstumsgeschwindigkeit in der Messzelle V3 der im Reaktorinneren bzw. Vormischer entspricht.

Zur Auswertung der Messdaten wurde dieses Mal ein Algorithmus verwendet, der auf Basis der Erkenntnisse, die mit der ultraschallbasierten Messtechnik im Stoffsystem von WACKER



**Abbildung** ; aus den  
beim Experiment am 20.02.2022 bei Covestro aufgezeichneten Messdaten ermittelten  
Werte für die Amplitude und Position der Rückwandreflexion sowie der während der  
Experimente eingestellten Flüsse für HDI und Katalysator.

gesammelt worden waren, entwickelt wurde. Dieser verbesserte Algorithmus verwendet zur Belagsbestimmung einen Gauß-Fit, um aus den gemessenen Daten den Zeitpunkt und die Amplitude der Rückwandreflexion zu bestimmen. Anschließend wird anhand der Amplitude und des Zeitpunktes die Belagsdicke rekonstruiert. In Abbildung 21 ist der zeitliche Verlauf der mit diesem Algorithmus ermittelten Amplitude und Zeitpunkt (hier als Position bezeichnet) für ein Experiment vom 20.02.2022 abgebildet. Gut zu erkennen ist, dass während der ersten 180 Minuten sowohl die Amplitude als auch der Zeitpunkt der Rückwandreflexion konstant waren. Somit fand in dieser Zeit trotz identischen chemischen Rezepts, Temperatur und Volumenstrom nicht die identische Reaktion wie im Februar 2021 statt und es kam nicht zur Belagsbildung. Erst mit Erhöhung des Katalysator-Strom ab Minute 180 konnte eine



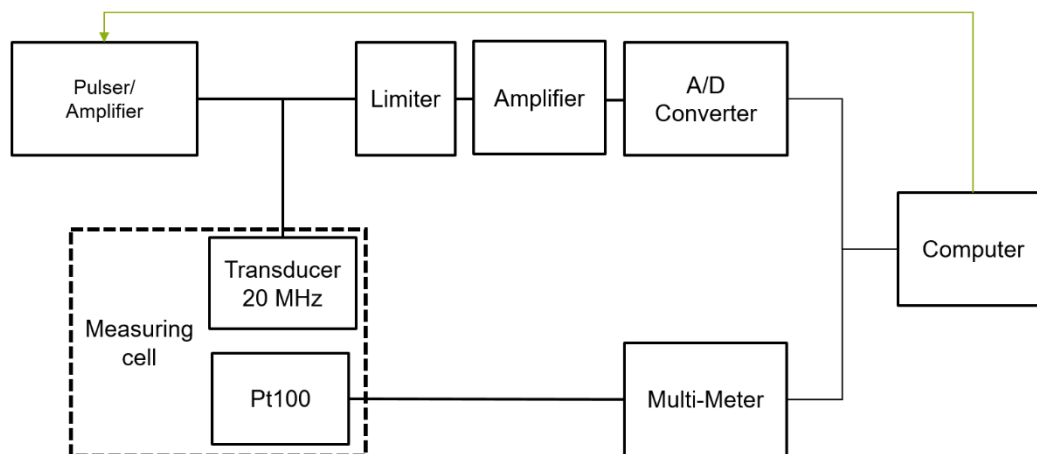


Belagsbildung beobachtet werden. Dabei fand diese bis zur Minute 240 langsam statt, was sich dadurch zeigte, dass sich zwar die Amplitude langsam reduzierte, die Position der Rückwandreflexion sich jedoch nicht veränderte. Mit der letzten Erhöhung des Katalysator-Flusses und zeitgleicher Reduzierung des HDI-Stroms ab Minute 240 startete nun die chemische Reaktion, dass es zur vermehrten Belagsbildung kam, was sich durch eine raschere Abnahme der Amplitude bei gleichzeitiger Veränderung der Position der Rückwandreflexion zeigte. Hervorzuheben ist, dass der Verlauf der Amplitude mit Einsetzen der Belagsbildung keinen abrupten Rückgang mit anschließendem linearem Verlauf aufwies, wie es bei den Experimenten im Februar 2021 der Fall war. Hier nahm die Amplitude mit einer nahezu konstanten Geschwindigkeit ab. Der zunächst abrupte Rückgang der Amplitude aus den Experimenten aus 2021 war auf die um  $10^\circ$  gegenüber der Horizontalen verkippte Einbaulage der Ultraschallmesszelle zurückzuführen. Dies bestätigte die Erkenntnis aus dem Raytracing-Modell, dass eine waagerechte Einbaulage der Messzelle zu bevorzugen ist, da so die Dämpfung des Echos nahezu ausschließlich auf Verluste im Belagsmaterial zurückzuführen ist.

Das Ziel, mit Hilfe dieser Experimente gezielt Beläge unterschiedlicher Dicke zu erzeugen und eine präzise Korrelation zwischen Ultraschallsignalen und Belagsdicke zu gewinnen, konnte wie bereits erwähnt aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der chemischen Reaktion nicht erreicht werden. Stattdessen wurden Abschätzungen der Belagsdicken anhand der bei den durchgeführten Experimenten bestimmten akustischen Parametern der Belagsmaterialien getätigt. Dabei kam zum Beispiel heraus, dass anhand dieser Daten die gemessene Dämpfung von ca. 18 dB bei einem weichen Belag eine abgeschätzte Belagsdicke von ca. 3,4 mm ergibt. Tatsächlich wurden mit Hilfe eines Messschiebers eine Belagsdicke von ca. 4,3 mm bestimmt. Im Fall eines harten Belags wurden anhand der Dämpfung von ca. 4 dB eine Belagsdicke von ca. 0,8 mm geschätzt und tatsächlich eine Belagsdicke von 1,1 mm gemessen. Die anders ablaufende chemische Reaktion führt demnach zu variierenden akustischen Eigenschaften des entstehenden Belags, so dass die Abschätzung anhand aus vorherigen Experimenten bestimmter akustischer Parameter nur mit sehr eingeschränkter Genauigkeit erfolgen kann. Die in diesen Experimenten erzielte Genauigkeit war jedoch für COVESTRO zu diesem Zeitpunkt ausreichend, so dass auf weitere Experimente zur exakten Bestimmung der akustischen Materialparameter verzichtet wurde. Stattdessen wurden am 07.09. und 08.09.2022 Experimente zur Überprüfung des repräsentativen Belagswachstums durchgeführt. Ziel dieser Experimente war es zu analysieren, ob die Entstehung des Belags in der Ultraschallmesszelle V3 repräsentativ zum Belagswachstum im Reaktor bzw. Vormischer des restlichen Versuchsaufbaus erfolgt und somit eine verlässliche Größe zur Beobachtung des Belagswachstums im Versuchsaufbau darstellt. Auch bei diesen Experimenten stellte die Wiederholbarkeit der chemischen Reaktion eine sehr große Herausforderung dar, so dass es auch bei diesen Experimenten zu sehr unterschiedlicher Belagsbildung kam. Eine quantitative Überprüfung der repräsentativen Belagsbildung konnte so nicht erfolgen. Qualitative Beobachtungen ließen jedoch vermuten, dass der Belag in der Ultraschallmesszelle nicht repräsentativ zum Belag im Reaktor bzw. Vormischer ist.

Im Laufe des Projekts wurde festgestellt, dass die verwendete Anregung und Verstärkung der Messsignale mit dem Pulser-Receiver vom Typ MP203-MR101 in den verwendeten Frequenzbereichen eine für diese Anwendung sehr begrenzte Dynamik bietet. Um die Messgenauigkeit zu verbessern, wurde von RUB-EST mit Unterstützung von KROHNE eine Mess- und Anregungselektronik entwickelt, die eine höhere Dynamik aufweist. Das

Blockschaltbild zu den verwendeten Teilschaltungen ist in Abbildung 22 zu sehen. Die Erzeugung der Anregungssignale erfolgt im Pulser/Amplifier mit einer MOSFET-Endstufe, die einen Impuls mit einer einstellbaren Impulslänge generiert. Für das Stoffsystem von COVESTRO wurde eine Pulslänge von  $T_{PA} = 100 \text{ ns}$  und eine Spannung von  $U_{PA} = 50 \text{ V}$  gewählt. Zur Entkopplung der Reflexionssignale von der Anregungsschaltung wird eine passive, aus mehreren Dioden bestehende Entkopplungsschaltung hinter der Anregungsschaltung verbaut. Zum Schutz der Verstärker und analogen Filter wird ein analoger Spannungsbegrenzer eingesetzt, der die empfangenen Signale auf  $U_{Lim} = 0,7 \text{ V}$  begrenzt. Dadurch wird sichergestellt, dass der Impuls während der Anregung nicht die Empfangsschaltung beschädigen kann. Die Reflexionssignale werden in einer Verstärkerschaltung mit einer einstellbaren Verstärkung von 12 dB bis 32 dB, abhängig von den in der Messung eingesetzten Ultraschallwandlern oder Einkoppelstrecken, verstärkt. Bevor die Signale digitalisiert werden, werden sie mit einem Bandpassfilter der 6. Ordnung mit einer unteren Grenzfrequenz von  $f_u = 0,5 \text{ MHz}$  und einer oberen Grenzfrequenz von  $f_o = 28 \text{ MHz}$  gefiltert. Zur Digitalisierung der Signale wurde zuerst ein Oszilloskop (Rohde & Schwarz GmbH, Deutschland, Modell RTO 1004) verwendet, dass die Reflexionssignale mit einer Abtastfrequenz von  $f_{sp} = 500 \text{ MSps}$  digitalisiert und an den Computer überträgt. Im weiteren Projektverlauf wurde dies durch eine selbstentwickelte Schaltung ersetzt, mit einem A/D Wandler (ADS5562 von Texas Instruments) mit  $f_{sp} = 80 \text{ MSps}$  und einer Auflösung von 16 bit.

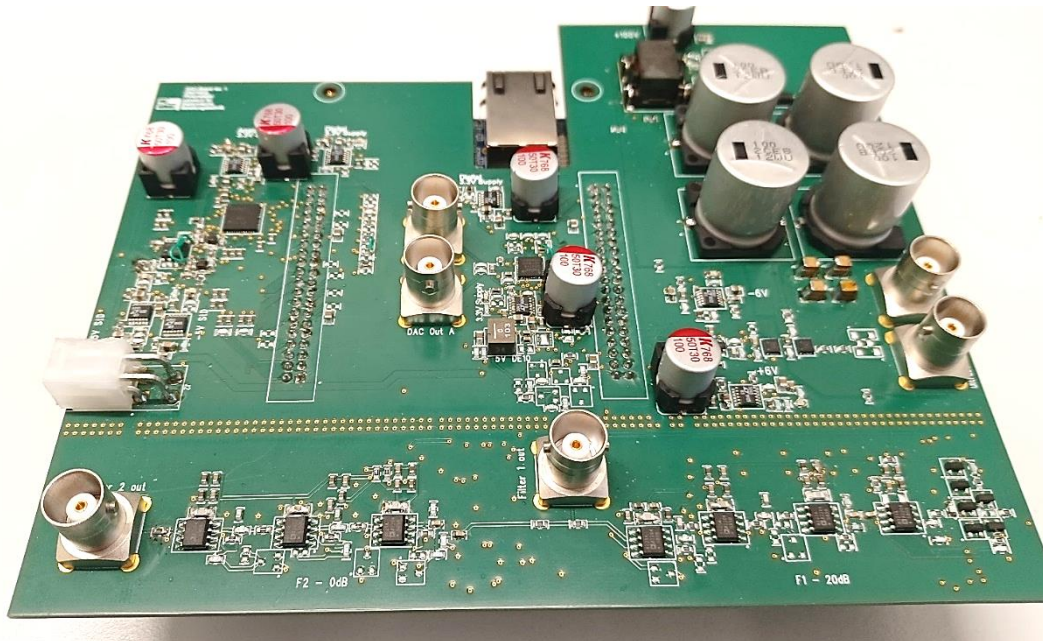


**Abbildung 22** Blockschaltbild verwendeten Baugruppen zu Anregung und Signalerfassung der Ultraschallsignale und Temperatursensoren

Nach erfolgreichem Aufbau und Vermessung der Einzelkomponenten wurden diese in ein Gesamtsystem integriert. Dazu wurden alle Module auf eine Platine kombiniert, um die Messelektronik einfacher und schneller zu bedienen, um den Auf- und Umbau der Sensorik einfacher zu gestalten. Die Schaltung wurde mit einer bipolaren Spannungsversorgung von 9 V realisiert. Alle Spannungen zur Erzeugung der Anregung und Versorgung der analogen und digitalen Komponenten werden auf der Platine selbstständig erzeugt. Dabei ist die Schaltung für eine Anregung der Ultraschallwandler mit einer Amplitude von bis zu  $U_{PA} = 100 \text{ V}$  ausgelegt, wurde im Projekt aus Sicherheitsgründen aber nur bis  $U_{PA} = 50 \text{ V}$  betrieben. Gesteuert wird die gesamte Schaltung von einem FPGA SoC Board (Terasic DE10-Nano), welches unterhalb der Platine verbaut wird und über eine Stiftleiste mit der Platine kontaktiert ist. Durch den FPGA können die eingesetzten Wandler schnell und einfach ausgelesen werden. Die hohe Datenrate des eingesetzten A/D Wandlers wird bereits im



FPGA durch eine Mittelung von 10 aufeinanderfolgende Messungen, reduziert, um den Rechenaufwand für den Mikrocontroller im SoC auf ein angemessenes Maß zu reduzieren. Die gemessenen Daten werden anschließend durch das SoC über Ethernet bereitgestellt. Der Messdatenabruf und die Datenaufbereitung finden auch bei diesem System mithilfe der Software Matlab™ statt und sind weiterhin echtzeitfähig.



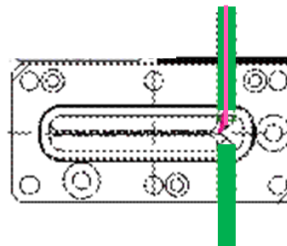
**Abbildung 23** Entwickelte integrierte Messplatine zur Anregung, Erfassung und Digitalisierung der Ultraschallsignale



## 2.1.2 Apparatetechnik

### 2.1.2.1 Der Kaskadenmischer von Ehrfeld Mikrotechnik

Für die Einmischung der Katalysatorlösung kommt standardmäßig ein Kaskadenmischer 15 von EHRFELD zum Einsatz, der eigentlich für das Mischen von gleichen Massenströmen konzipiert ist. Zur verbesserten Einbringung des kleinen Katalysatoranteils wurde der Isocyanat-Hauptstrom aufgeteilt und eine kleine Kapillare derart in einen der Ströme mit eingebracht, dass die Katalysator-Lösung erst kurz vor Beginn der Mischerstruktur auf den Reaktionspartner trifft (Abbildung 24).

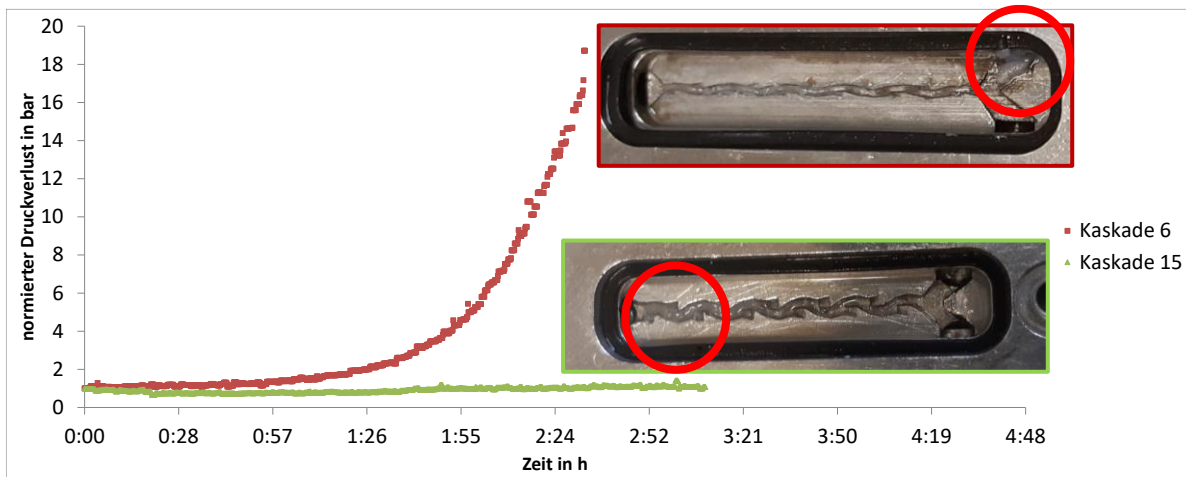


■ HDI-Strom  
— Katalysator-Strom

**Abbildung 24** Standard-Injektionsgeometrie für das Einmischen der Katalysatorlösung in den Isocyanathauptstrom.

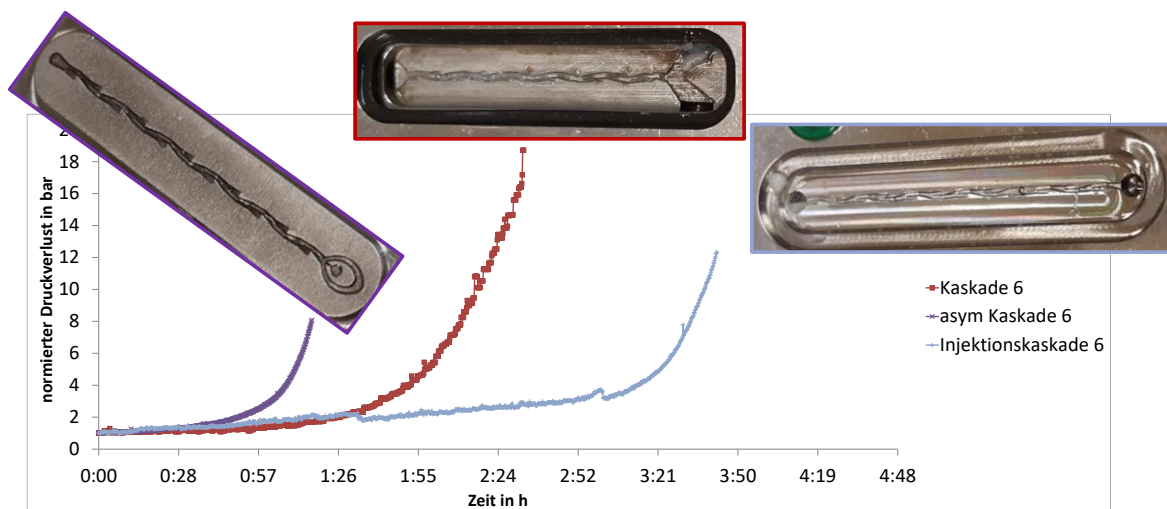
Verändert man die Kanalbreite zeigte sich, dass die Kapillare nicht mehr ganz an den Beginn der Mischerstruktur herangeführt werden konnte, da die Aussparungen insgesamt kleiner waren und auch die Kanäle zur Mischerstruktur deutlich verschmälert waren. Hier sammelten sich gerade dort Beläge, wo der Katalysator eindosiert wurde; von der eigentlich besseren, schmaleren Mischstruktur konnte somit nicht profitiert werden. Die kleinere Mischstruktur führt aufgrund ihres geringeren Volumens und der damit verbundenen geringeren Verweilzeit zu einer schnelleren Vermischung, von der man sich eine Minderung der Belagsbildung versprach. Wie der direkte Vergleich des Kaskadenmischers 15 (Abbildung 25, unten) mit dem Kaskadenmischer 6 (Abbildung 25, oben) zeigt, hat der Mischer, mit der breiten Mischstruktur eine höhere Standzeit und bildet erst am Ende der Mischstrecke einen sichtbaren Belag aus.

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 25** Vergleich der Kaskadenmischer 15 (unten, grün) und 6 (oben, rot) unter identischen Versuchsbedingungen, die zu einem unterschiedlichen Anstieg im Druckverlust führten.

Um einen kleineren Mischerkanal nutzen zu können, wurden von ERHFELD weitere Kaskadenmischer zur Verfügung gestellt, die eine lineare Injektionsgeometrie vorwiesen. In einer Ausführung (Kaskadenmischer 06 Stand-Alone - asymmetrisch) lag die spaltförmige Injektionsdüse zu Beginn der Mischstrecke, in einer weiteren (Injektionskaskadenmischer 06) befand sich eine kleine runde Injektionsdüse (Durchmesser 0,1 mm) nach der 3. Kaskade im Mischkanal, sodass der Katalysatorstrom mittels Scherung eingebracht wurde. Im Vergleich der Kaskadenmischer 6 mit den genannten Injektionsgeometrien behauptete sich derjenige am besten, der den kleinen Strom mittels Scherung in den Hauptstrom einbrachte. Die andere lineare Variante verstopfte direkt an der Düse, was sich vermutlich auf ungünstige Strömungsgeschwindigkeiten am Einlass zurückführen lässt, die für Rückvermischung gesorgt haben. Wie Abbildung 26 zeigt, unterscheiden sich die Standzeiten der Mischer mit veränderten Injektionsgeometrien deutlich.



**Abbildung 26** Vergleich verschiedener Kaskadenmischer 6 mit unterschiedlichen Injektionsgeometrien: asymmetrisch (rot, Mitte), linear zu Beginn (lila, links) und nach hinten versetzte Injektionsdüse an der Wand (hellblau, rechts).

Unter Verwendung des Injektionsmischers, der in den vorangegangenen Tests die besten Ergebnisse erzielte, fand eine Variation der Versuchsparameter statt, in der die Temperatur und die Verweilzeit verändert wurden. Sowohl ein Absenken der Temperatur auf 5 °C sowie

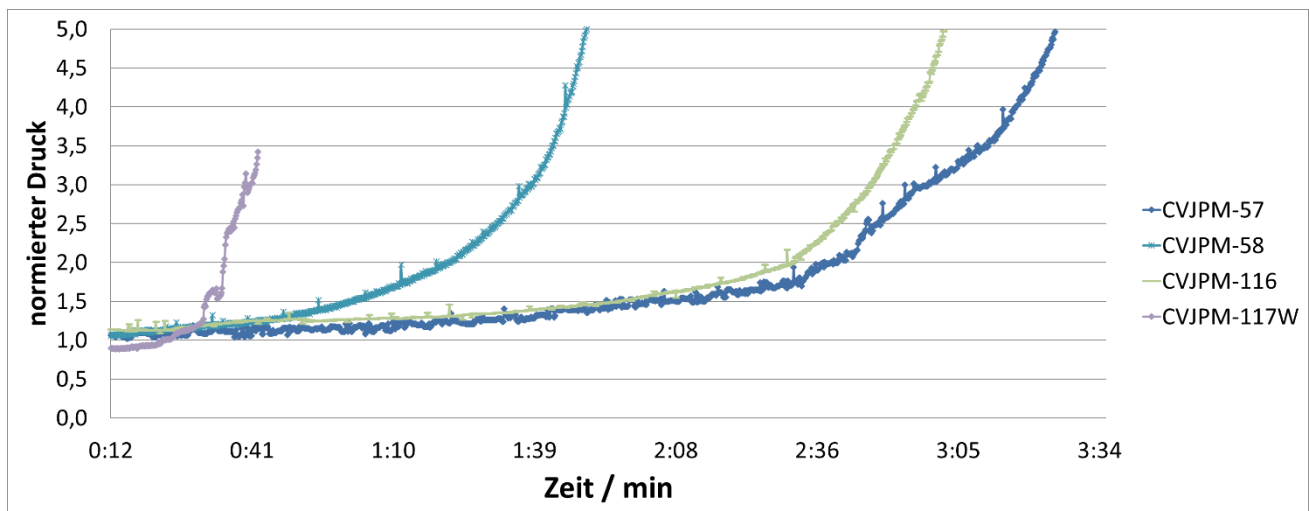
aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

die Verdopplung der Strömungsgeschwindigkeit verkürzten die Standzeit des Vormischers signifikant.

Als Ergänzung der Reihe zur Charakterisierung diverser Kaskadenmischer von EHRFELD wurde eine korrigierte Form des Injektionskaskadenmischer (Kanalbreite 06 mm) vermessen, unter vergleichbaren Versuchsbedingungen wie zuvor. Eine Nachmessung wurde erforderlich, weil bei der Bereitstellung der Mischergeometrien für die CFD-Simulation ein Symmetriefehler in der Mischerstruktur auffiel. In Tabelle 6 und Abbildung 27 sind die fehlerhafte und die korrigierte Geometrie des Injektionskaskadenmischer 06 anhand von zwei Messbedingungen gegenübergestellt.

**Tabelle 6** Übersicht der Versuche mit dem Injektionskaskadenmischer 06 von EHRFELD.

Fluss mL/min	Fehlerhafte Geometrie	Zeit / h	Korrigierte Geometrie	Zeit / h
11	CVJPM-57	3:00	CVJPM-116	2:45
22	CVJPM-58	1:40	CVJPM-117W	0:40



**Abbildung 27** Graphische Darstellung der in Tabelle 6 zusammengefassten Versuchsreihen.

Beide Mischer wurden entweder mit einem HDI-Hauptstrom von 11 bzw. 22 mL/min durchströmt und die Zeit abgewartet bis ein definierter Druckverlust überschritten wurde. Wie schon in der Messreihe zuvor zeigte sich, dass eine Verdopplung des Volumenstroms zu einer kürzeren Standzeit des Mischers führt. Mit der neuen Mischergeometrie war die Standzeit bei hohen Flussraten sogar noch kürzer als in der Serie zuvor. Die veränderte Geometrie sollte für eine erhöhte Mischleistung sorgen. Wie der Vergleich der Ergebnisse bei erhöhten Volumenströmen zeigt, bewirkt eine verbesserte Mischgüte allerdings nicht, dass Belagsbildung verzögert wird, sondern eher schneller stattfindet.

Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für EHRFELD, den Injektionskaskadenmischer zu optimieren. Ein demnach verbesserter Kaskadenmischer wurde zum Ende des Projekts

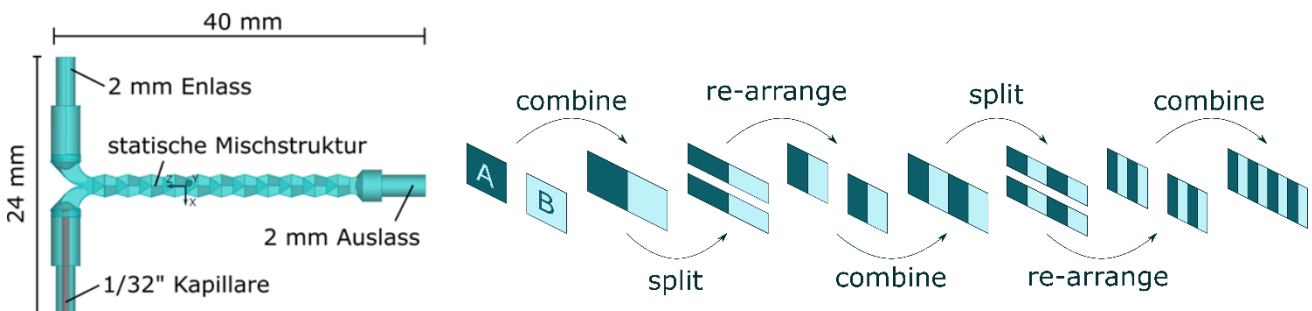


getestet, erzielte allerdings keine höheren Standzeiten des Vormischers. Der neu entwickelte Kaskadenmischer sorgte für eine bessere Durchmischung, die zu Beginn der Reaktion nicht zuträglich zu sein scheint. Genauere Details zum Kaskadenmischer sind dem Bericht von EHRFELD zu entnehmen.



### 2.1.2.2 CFD-Modell der Vorvermischung

In kontinuierlichen Polymerisationsreaktionen ist Belagsbildung ein literaturbekanntes Phänomen. Bayer et al.<sup>2</sup> nutzen Vorvermischung als Maßnahme zur Reduktion von Belagsbildung einer radikalischen Polymerisation. Diesem Ansatz folgend wird im Teilprojekt „katalysierte Oligomerisierung“ der Kaskadenmischer 15 vom Partner EHRFELD genutzt, um Monomer und Katalysator ausreichend zu mischen und Belagsbildung zu reduzieren. Der Kaskadenmischer 15 verfügt über periodische statische Mischstrukturen und arbeitet nach dem seriellen Laminationsprinzip. Der Mischer ist für symmetrische Mischaufgaben mit Volumenstromverhältnis von  $FRR = \dot{V}_2/\dot{V}_1 \approx 1$  ausgelegt, kann aber auch bei gering abweichenden Volumenströmen erfolgreich mischen. Da die Mischaufgabe im Teilprojekt durch ein Volumenstromverhältnis von  $30 < FRR < 60$  definiert ist, wird eine Modifizierung vorgenommen. Die Katalysatorlösung wird durch eine 1/32" Kapillare (Innendurchmesser 500  $\mu\text{m}$ ) asymmetrisch injiziert, wie in Abbildung 28 angedeutet. Das Monomer wird isokinetisch (gleiche Geschwindigkeit und geringe Scherung) durch die beiden orthogonalen Einlässe mit Durchmesser 2 mm zugegeben.



**Abbildung 28** Draufsicht auf die Geometrie des Kaskadenmischers 15 mit modifiziertem Einlass (links) und Mischprinzip bei symmetrischer Betriebsweise (rechts).

Das IMS-TUHH bildet mit der kommerziellen Software Ansys Fluent die Vermischung und deren Einfluss auf die Belagsbildung mittels CFD-Simulationen lokal ab. Der Partner COVESTRO definiert vier zu untersuchende Betriebspunkte (Tabelle 7). Es werden isokinetische Volumenströme von Monomer und Katalysatorlösung eingestellt, um Reynoldszahlen von 100 bzw. 200 zu erreichen.

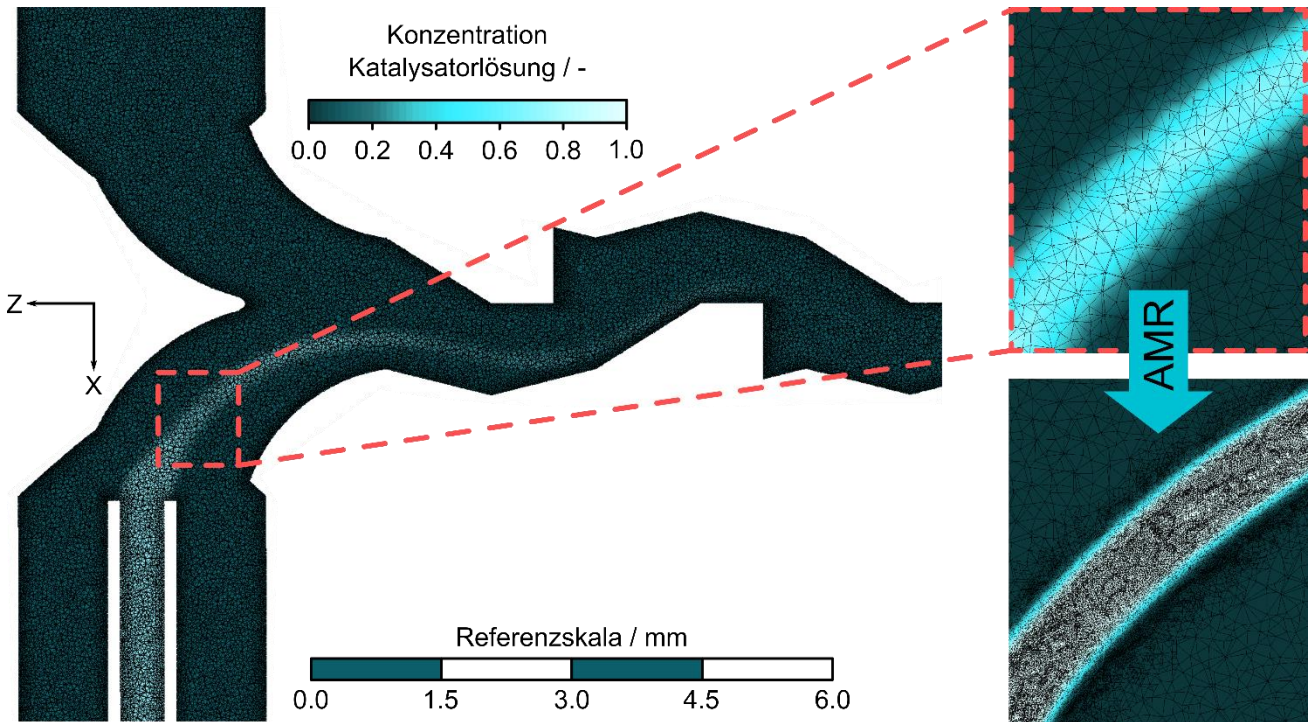
**Tabelle 7** Betriebspunkte des Kaskadenmischers.

	Volumenstrom		Reynolds-Zahl $Re / -$	Mischverhältnis $FRR / -$	Mittlere Verweilzeit $\tau / \text{s}$
	$\dot{V} / \text{mL/min}$ Monomer	Kat.-Lösung			
1	9.38	0.157	100	60	0.6
2	18.8	0.313	200	60	0.3
3	9.28	0.255	100	35	0.6
4	18.6	0.511	200	35	0.3

Alle CFD-Modelle des Kaskadenmischers werden aufgrund der laminaren, inkompressiblen Strömung mit einem stationären pressure-based Solver berechnet. Aufgrund der komplexen

<sup>2</sup> T. Bayer, D. Pysall, O. Wachsen, In: Ehrfeld, W. (eds) Microreaction Technology: Industrial Prospects. 2000, Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-59738-1\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-642-59738-1_15)

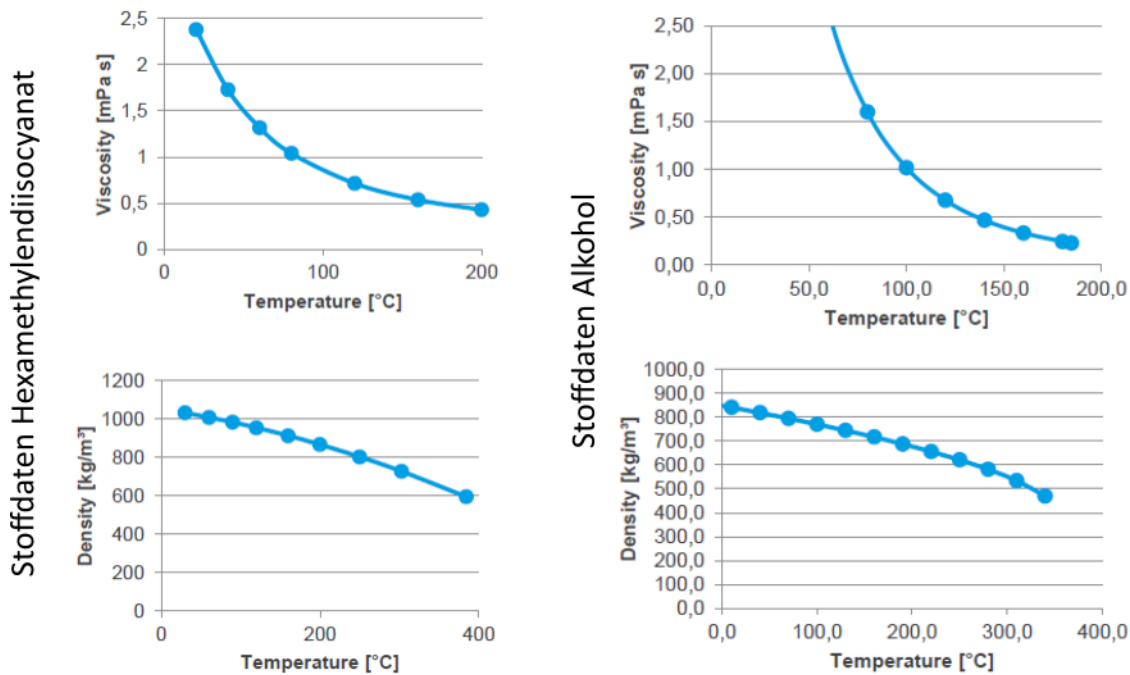
Geometrie wird ein Tetraedergitter mit einer wandnahen Verfeinerung (siehe **Abbildung 29** links) genutzt, welches eine gitterunabhängige Lösung der Impulsgleichung für laminare Strömungen ermöglicht. Die Einlassrandbedingungen werden durch eine konstante Pfropfenströmung definiert, am Auslass wird eine zero-pressure-Randbedingung gewählt.



**Abbildung 29** Kontourplot der Katalysatorkonzentration auf der XZ-Mittelebene des Kaskadenmischers mit eingezeichneten Gitterlinien (links) und Gitterverfeinerung durch Adaptive Mesh Refinement (rechts).

Das Stoffsystem hat bei Raumtemperatur ähnliche Charakteristika wie Wasser. Das Monomer Hexamethylendiisocyanat (HDI) wird mit der Katalysatormischung im Verhältnis  $30 < FRR < 60$  vermischt. Die Katalysatorlösung besteht zum Großteil aus einem Alkohol, sodass die temperaturabhängigen Stoffdaten in Abbildung 30 für die CFD-Simulation definiert werden können. Die Vorvermischung der beiden Fluide findet bei Umgebungstemperatur (20 °C) statt.

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 30** Stoffdaten für das Stoffsystem HDI-Alkohol, zur Verfügung gestellt von COVESTRO Deutschland AG.

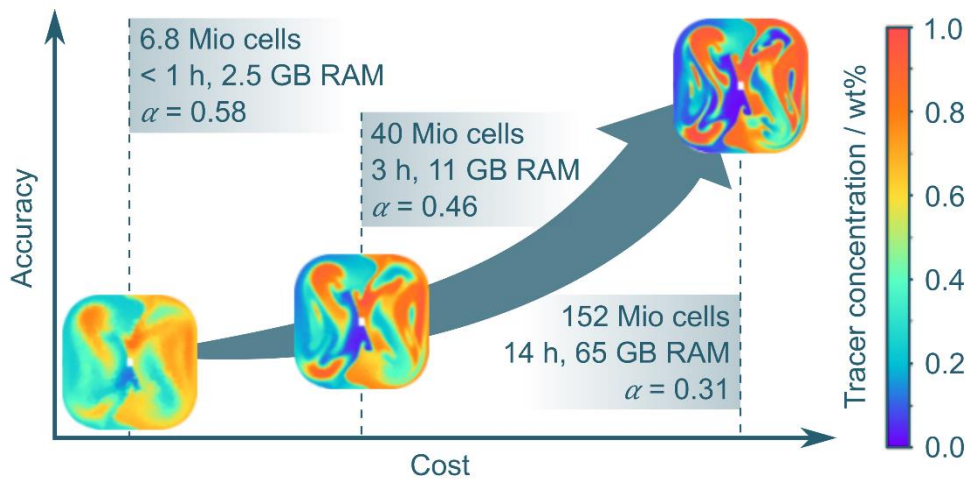
### 2.1.2.2.1 Direkte Numerische Simulation des nicht-reaktiven Stofftransports

Die Vermischung wird durch die Konvektions-Diffusions-Gleichung (2-1) für laminare Strömungen modelliert. Dabei wird auf den Gebrauch von Mikromischmodellen verzichtet und durch eine hohe lokale Auflösung der Stofftransport direkt numerisch berechnet. Der diffusive Term  $\vec{J}_i$  wird mit dem thermischen Diffusionskoeffizient  $D_{T,i}$  nach LUDWIG-SORET erweitert. Der Diffusionskoeffizient  $D_{i,m}$  wird beidseitig als  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  angenommen.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (2-1)$$

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (2-2)$$

Bei den somit vorliegenden Schmidtzahlen ( $Sc > 1000$ ) stellt die Gitterkonvergenz der Stofftransportgleichung aufgrund der numerischen Diffusion eine Herausforderung dar. Das Phänomen wird allgemein als „High Schmidt Number Problem“ bezeichnet.



**Abbildung 31** Rechenaufwand (cost) und Genauigkeit (Accuracy) der Spezies-Lösung von High Schmidt Number Problems: Querschnitt einer Kaskadenmischerstruktur bei verschiedenen Gitterauflösungen.

Um den numerischen Fehler zu minimieren, ist eine hohe Gitterauflösung notwendig (vgl. Abbildung 31). Dabei konvergiert die Lösung bei voll aufgelösten Speziesgradienten, sodass der radiale Speziestransport (im streng laminaren Fall) allein durch den physikalischen Diffusionskoeffizienten  $D_{i,m}$  bestimmt wird. Die minimal notwendige Zellgröße, welche zum vollständigen Auflösen der Gradienten benötigt wird, ist dabei mit der kleinsten lokalen Längenskala für die Konzentration

$$\lambda_D = \frac{\lambda_U}{\sqrt{Sc}} = \frac{d}{Re\sqrt{Sc}} \quad (2-3)$$

von Bothe et al.<sup>3</sup> im stationären, laminaren Strömungsregime angegeben. Die Längenskala  $\lambda_D$  ist von der Batchelorskala abgeleitet und setzt sich aus der kleinsten Längenskala für die Geschwindigkeit  $\lambda_U$ , der Schmidtzahl  $Sc$  und der Reynoldszahl  $Re$  zusammen. Die Längenskala (2-3) der Gitterauflösung in der CFD-Simulation wird von Bothe et al. in einem T-Mischer ( $Re < 200$ ,  $Sc \approx 3000$ ) mit Fluoreszenztracer validiert.

Das Gitter wird lokal anhand der Konzentrationsgradienten verfeinert. Dabei wird ein iteratives Adaptive Mesh Refinement (AMR) genutzt. Das AMR nutzt den Indikator

$$e_i = \sqrt{A_Z} |\nabla Y_i| \cdot \left( \frac{\Delta x}{\lambda_D} - 1 \right) \quad (2-4)$$

für die zu verfeinernden Zellen. Der Indikator  $e_i$  setzt sich aus dem Konzentrationsgradienten  $|\nabla Y_i|$  an der Zelloberfläche  $A_Z$  und einem Gewichtungsfaktor zusammen. Die Gewichtung mit der auf  $\lambda_D$  normierten Zellgröße  $\Delta x$  limitiert das AMR auf die Längenskala  $\lambda_D$  und erhöht die Effizienz, da große Zellen mit großen Gradienten iterativ priorisiert verfeinert werden.

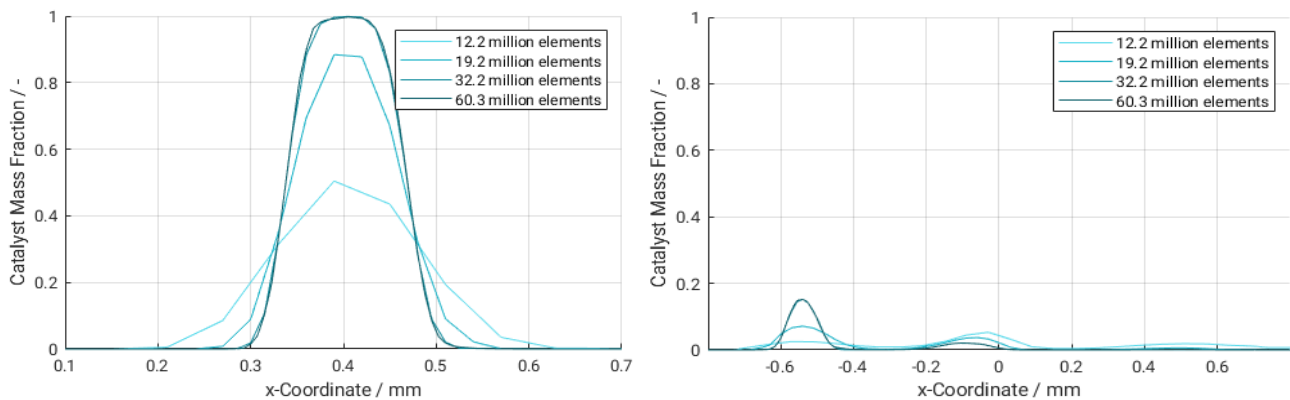
Aufgrund der hohen Schmidtzahl ist ein hoher numerischer Aufwand notwendig, um die Gitterunabhängigkeit der Konvektions-Diffusions-Gleichung (2-1) zu erreichen. Für das

<sup>3</sup> D. Bothe, C. Stemich, H.-J. Warnecke, Computers & Chemical Engineering 2008, 32, 108–114.



vorliegende Stoffsystem und die Betriebspunkte wird der Fehler durch numerische Diffusion bei einer Längenskala von  $\lambda_D = 2.3 \mu\text{m}$  in der Literatur als ausreichend klein angenommen (siehe Gleichung (2-3)). Dabei wird die BATCHELOR-Skala jedoch nicht erreicht, ein numerischer Fehler ist daher weiterhin vorhanden.

Zur qualitativen Beurteilung des vorliegenden Fehlers werden zwei Konzentrationsprofile in der ersten ( $z \approx 10 \text{ mm}$ ) bzw. mittleren ( $z \approx -4 \text{ mm}$ ) Kaskadenmischerstruktur bei verschiedenen Verfeinerungsstufen betrachtet. Während das Basisgitter bereits in der ersten Mischstruktur (Abbildung 32 links) eine signifikante numerische Diffusion zeigt, kann bei den Verfeinerungsstufen nach der dritten und vierten AMR-Iteration ein vernachlässigbar kleiner Fehler ausgemacht werden. Auch in der mittleren Struktur (Abbildung 32 rechts) ist die Konvergenz der Lösung zu erkennen.



**Abbildung 32** Konzentrationsprofil in der ersten (links) und mittleren (rechts) Kaskadenmischerstruktur bei verschiedenen Gitterauflösungen.

Zur Quantifizierung des Fehlers wird die Mischgüte mithilfe des Segregationsindex  $I_S$  nach DANCKWERTS<sup>4</sup> bestimmt (2-5). Dieser ergibt sich aus der statistischen Varianz  $\sigma^2$  (2-6) der Konzentrationsverteilung, die nach BOTHE<sup>5</sup> mit der diskreten, volumenstromgewichteten Stichprobenvarianz  $s^2$  approximiert werden kann.

$$I_S = \frac{\sigma^2}{c_m(1 - c_m)} \quad (2-5)$$

$$\sigma^2 \approx s^2 = \frac{1}{\dot{V}_{\text{ges}}} \sum_i (c_m - c_i)^2 \cdot \dot{V}_i \quad (2-6)$$

Dabei ist  $c_m$  die Erwartungsgröße des perfekt gemischten Fluids im Querschnitt,  $c_i$  die örtliche Konzentrationsverteilung und  $\dot{V}_i$  der Volumenstrom durch den Querschnitt. Der Segregationsindex ist demnach der normierte Variationskoeffizient und liegt zwischen null (perfekte Vermischung) und eins (perfekte Segregation). Zusätzlich kann die Mischgüte

$$\alpha = 1 - I_S \quad (2-7)$$

bestimmt werden.

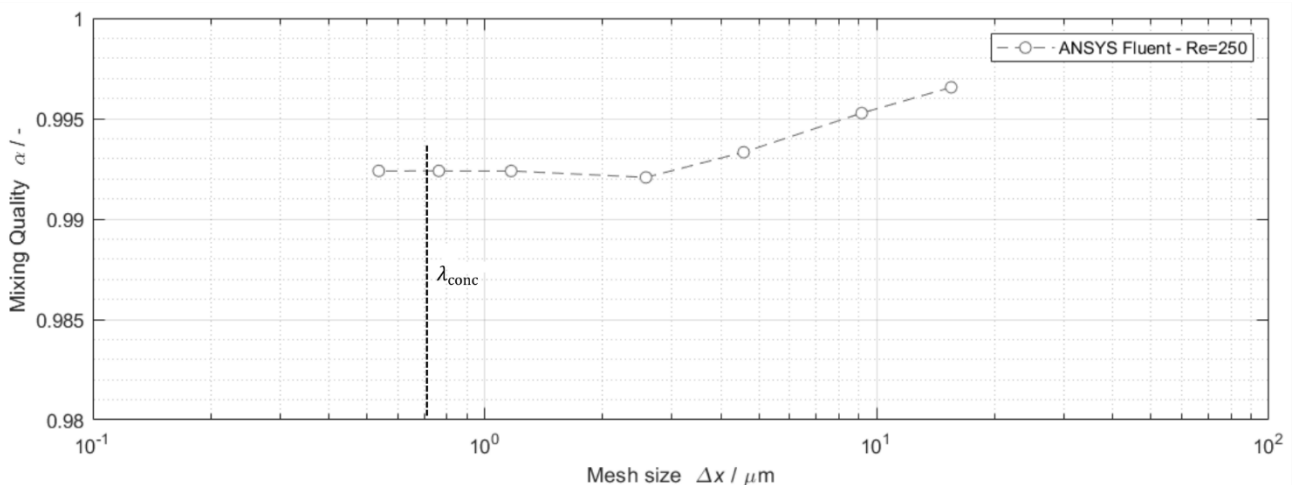
<sup>4</sup> P. V. Danckwerts, Applied Scientific Research 1952, Section A, 3.

<sup>5</sup> D. Bothe, In: Macro and Micro Mixing 2010, Springer Verlag



Eine Gitterstudie bei  $Re = 250$  ist in Abbildung 33 gezeigt, inklusive der kleinsten Längenskala des Stofftransports  $\lambda_D$  nach Gleichung (2-3). Da die Auswertung am Auslass erfolgt und dort die Vermischung sehr weit fortgeschritten ist, ist die Gitterabhängigkeit nur auf kleiner Skala nachzuweisen. Es zeigt sich eine Abnahme der Mischgüte bei kleiner werdenden Zellgrößen. Eine Konvergenz ist für den Testfall bei einer Zellgröße von  $\Delta x < 2 \cdot \lambda_D$  zu beobachten. Somit wird festgestellt, dass der Workflow des AMR-Skripts des IMS-TUHH zu gitterunabhängigen Lösungen in stationär-laminaren Mischaufgaben führt.

Das am IMS-TUHH entwickelte AMR-Skript wird für die weiteren Betriebspunkte und Modelle zur CFD-gestützten geometrischen Optimierung (Kapitel 2.1.2.4.1) angewendet. Die experimentelle Validierung der AMR-Methodik wird in Kapitel 0 vorgenommen.



**Abbildung 33** Verlauf der Mischqualität  $\alpha$  am Auslass des Kaskadenmischers in Abhängigkeit der logarithmisch aufgetragenen Zellgröße für den Testfall  $Re = 250$ .

Die geometrische Lage der Kapillare gibt vor, ob eine Aufteilung der Fluide geschieht. Die Optimierung der Kapillarposition wird in Kapitel 2.1.2.3.4 an einer Testgeometrie vorgenommen.

### 2.1.2.2.2 Benchmark-Test für CFD-Methoden

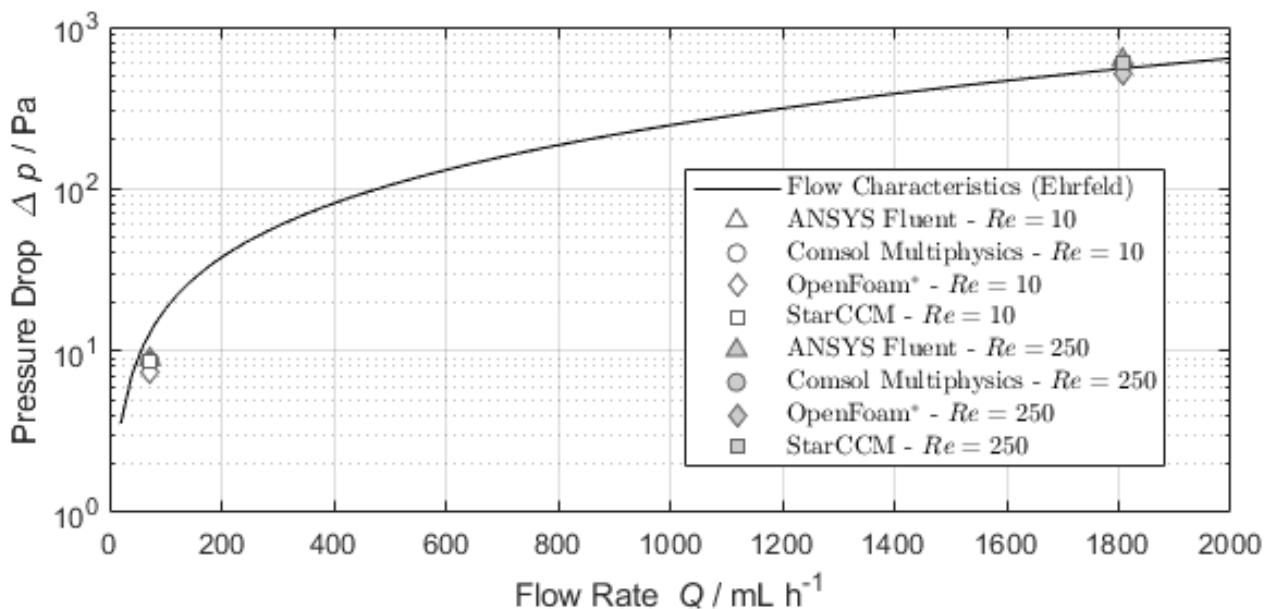
Da der Rechenaufwand des AMR-Workflows für eine Gitterunabhängige Lösung sehr hoch ist, wird ein Benchmarking verschiedener CFD-Solver vorgenommen. Am Benchmark-Test sind die Partner BASF (OpenFOAM, FVM), IMS-TUHH (ANSYS Fluent, FVM), RWTH (COMSOL Multiphysics, FEM) und WACKER (STAR-CCM+, FVM) beteiligt. Die Geometrie des Kaskadenmischers (vgl. Abbildung 28) wird mit einer symmetrischen Misch Aufgabe in einem wässrigen Stoffsystem genutzt. Es werden zwei Testfälle bei  $Re = 10$  und  $Re = 250$  definiert. Zu dem Testproblem führen die beteiligten Verbundpartner jeweils eine Gitterstudie und die Auswahl der Modelle durch. Als Kenngrößen werden der Druckverlust über die Mischerlänge und die Konzentrationsverteilung im Mischer bestimmt. Die empirische Druckverlustcharakteristik des Kaskadenmischers ist durch EHRFELD vorgegeben. Da die verschiedenen Solver unterschiedliche Anforderungen an die Gitter haben, muss für jeden Solver ein eigenes geeignetes Gitter entworfen werden. Hierdurch wird die Vergleichbarkeit der Solver etwas eingeschränkt.

Tabelle 8 zeigt einen Überblick der beteiligten Partner und der verwendeten Softwarepakete. Für die Geometrie werden Tetraeder- und Polyedergitter mit und ohne Prismenschicht verwendet. Am IMS-TUHH wird zunächst ein Basisgitter (8.4 Mio Zellen) für die Impulslösung genutzt und anschließend durch den AMR-Workflow lokal verfeinert (72.9 Mio Zellen), wobei eine minimale Zellgröße nach Gleichung (2-3) erreicht wird.

**Tabelle 8** Benchmark-Test – Verwendete Solver und Gitter

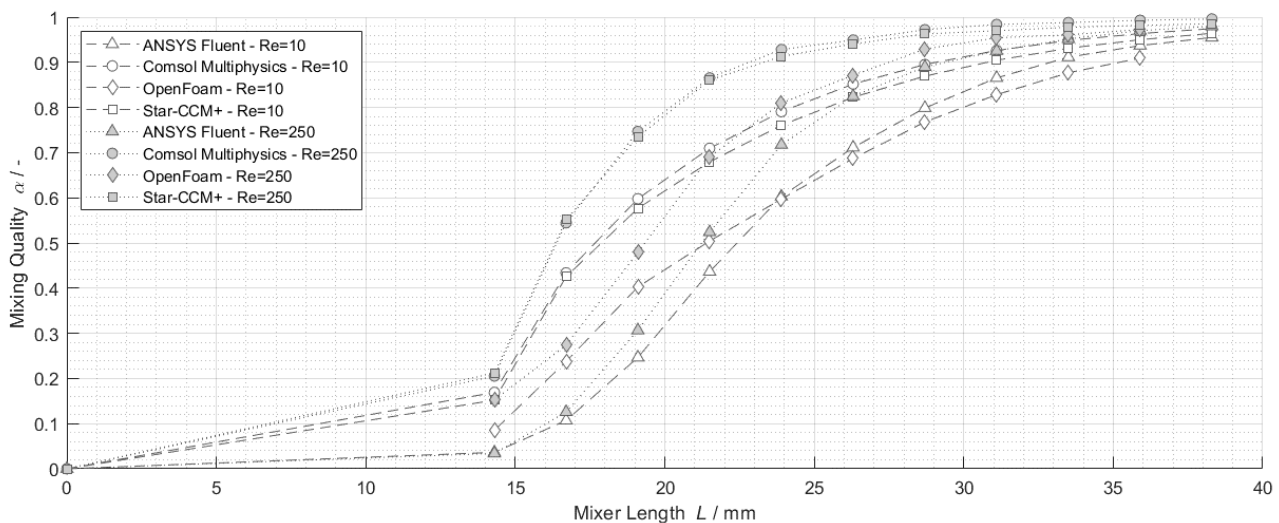
Software	Partner	Solver	Gitter	Zellen / Mio
ANSYS Fluent	IMS-TUHH	FVM, pressure-based	Tetraeder	8.4, 72.9
COMSOL	RWTH	FEM, GMRES	Tetraeder+Prism	37.7
OpenFOAM	BASF	FVM, SimpleFoam	Polyeder+Prism	2.0
STAR-CCM+	WACKER	FVM, pressure-based	Polyeder+Prism	2.2

Die Simulationen zeigen, dass es sich in beiden Betriebspunkten um ein stationär-laminare Problem handelt. Der Umschlag zum turbulenten Strömungsregime wird im Experiment bei  $Re = 600$  festgestellt. Im Rahmen der Gitterstudie wird von den einzelnen Partnern bestätigt, dass die Impulsgleichung für laminare Strömungen sowie verschiedene Turbulenzmodelle einen vergleichbaren Druckverlust errechnen. Die Lösung der Impulsgleichung aller beteiligten Partner der stationär-laminaren Testfälle in Abbildung 34 stimmt gut mit der bereitgestellten Druckverlustcharakteristik überein. Somit können die Lösungen der Impulsgleichung als solver- und gitterunabhängig bezeichnet werden.



**Abbildung 34** Druckverlust im Kaskadenmischer 15: Vergleich von Simulationen und der experimentellen Durchflusscharakteristik von EHRFELD.

Die beteiligten Partner nutzen eine direkte Berechnung der Speziesgleichung ohne Mikromischungsmodelle. Die gängigen Mikromischungsmodelle sind vornehmlich für turbulente Probleme definiert und finden im Testfall keine Anwendung. Für die Gitterkonvergenz der Spezieslösung wird die Mischgüte  $\alpha$  (2-7) betrachtet. Die Gitterauflösung von  $\lambda_D$  wird jedoch nur durch das AMR in ANSYS Fluent erreicht. Abbildung 35 zeigt den Verlauf der Mischgüte  $\alpha$  über die Länge  $L$  des Kaskadenmischers, wobei die Zulaufströme bei  $L > 12$  mm in die Kaskadenstruktur eintreten. Die Konzentrationsdaten der verschiedenen Solver und Gitter weisen keine ausreichende Übereinstimmung auf. Beispielsweise schwankt im Testfall  $Re = 10$  die Mischungslänge (Kriterium:  $\alpha > 0.95$ ) um etwa 30 % der Mischerlänge bezogen auf die Kaskadenstruktur, je nach Gitterart und Solver.



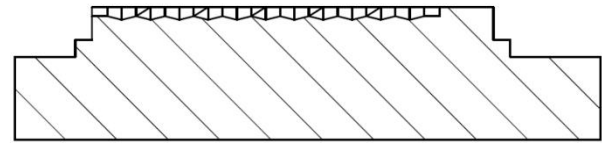
**Abbildung 35** Verlauf der Mischqualität  $\alpha$  über die Mischerlänge  $L$  für die Testfälle  $Re = 10$  und  $Re = 250$ .

Dabei zeigt sich in den Ergebnissen der Finite-Volumen Methode (FVM-Solver ANSYS Fluent, STAR-CCM+, OpenFOAM) eine Gitterabhängigkeit. Je höher die Gitterauflösung, desto schärfer werden Konzentrationsgradienten und desto kleiner ist die Mischgüte. Die Finite-Elemente Methode (FEM-Solver COMSOL Multiphysics) zeigt bei höherer Auflösung eine vergleichbar stärkere numerische Diffusion. Auch der Gittertyp und die -qualität spielt dabei eine Rolle. Prinzipiell ist die Performance von Polyedergittern besser als die der Tetraedergitter.

### 2.1.2.2.3 Validierung der Konzentrationsfelder mit Konfokaler Laserscanning Mikroskopie

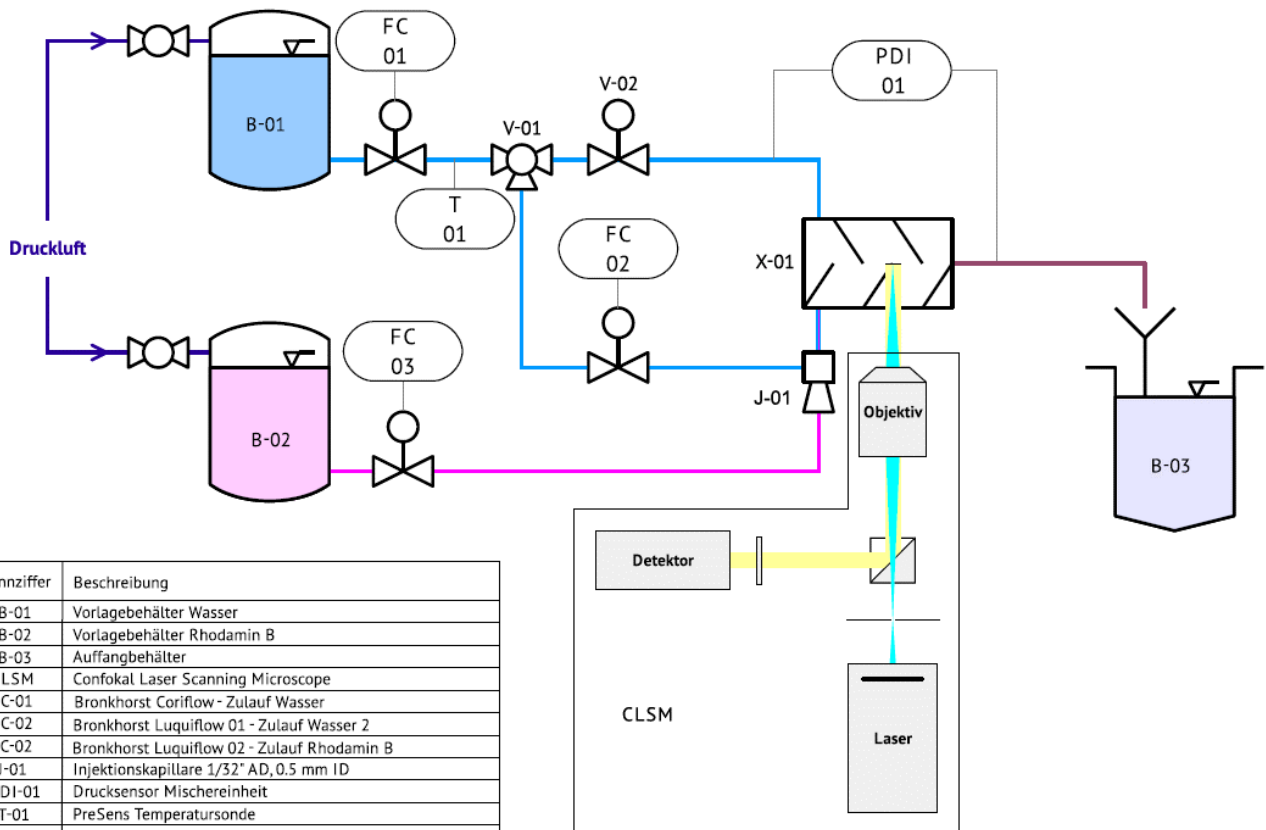
Um die Ergebnisse der CFD-Modelle experimentell zu validieren, wird ein konfokales Laserscanningmikroskop (CLSM) zum Messen von 3D-Konzentrationsfeldern am IMS-TUHH genutzt. Die berührungslose optische Messtechnik erfasst Fluoreszenzsignale (Laser Induced Fluorescence, LIF) mit sehr feiner räumlicher Auflösung ( $< 5 \mu\text{m}$ ). Durch die konfokale Beleuchtung von einzelnen Tiefenebenen kann ein 3D-Konzentrationsfeld des gesamten Mikrokanalabschnitts erzeugt werden.

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 36** Kaskadenmischer 15 mit transparentem Deckel (links) und Schnitt durch den transparenten Deckel (rechts).

Um einen einseitigen optischen Zugang zu realisieren, wird für den aus zwei Halbschalen bestehenden Mischer von der externen Firma Richter Präzisionstechnik die obere Halbschale aus Acrylglas gefertigt. Der Mischer mit Acrylglashalbschale ist in Abbildung 36 gezeigt. Der schematische Versuchsstand des CLSM-LIF in Mikromischern ist in Abbildung 37 dargestellt. Da die Kanaloberflächen nicht orthogonal zum Strahlengang sind, liegt die Messebene (Querschnitt) aufgrund der geometrischen Verhältnisse nicht orthogonal zur Strömungsrichtung. Der Brechungsindex von PMMA ( $n_{\text{PMMA}} = 1.49$ ) ist größer als der vom wässrigen Stoffsystem ( $n_{\text{aq}} = 1.33$ ). Eine Beurteilung, ob eine Anpassung der Brechungsindizes notwendig ist, wird im Anschluss adressiert.



Kennziffer	Beschreibung
B-01	Vorlagebehälter Wasser
B-02	Vorlagebehälter Rhodamin B
B-03	Auffangbehälter
CLSM	Confokal Laser Scanning Microscope
FC-01	Bronkhorst Coriflow - Zulauf Wasser
FC-02	Bronkhorst Luquiflow 01 - Zulauf Wasser 2
FC-03	Bronkhorst Luquiflow 02 - Zulauf Rhodamin B
J-01	Injektionskapillare 1/32" AD, 0.5 mm ID
PDI-01	Drucksensor Mischereinheit
T-01	PreSens Temperatursonde
V-01	3-Wege-Ventil Wasser-Zulauf
V-02	Feinventil Wasser-Zulauf (Drosselventil)
X-01	Modulare Mischereinheit mit optischem Zugang

**Abbildung 37** Schematischer Aufbau des CLSM-LIF am Mikromischer.

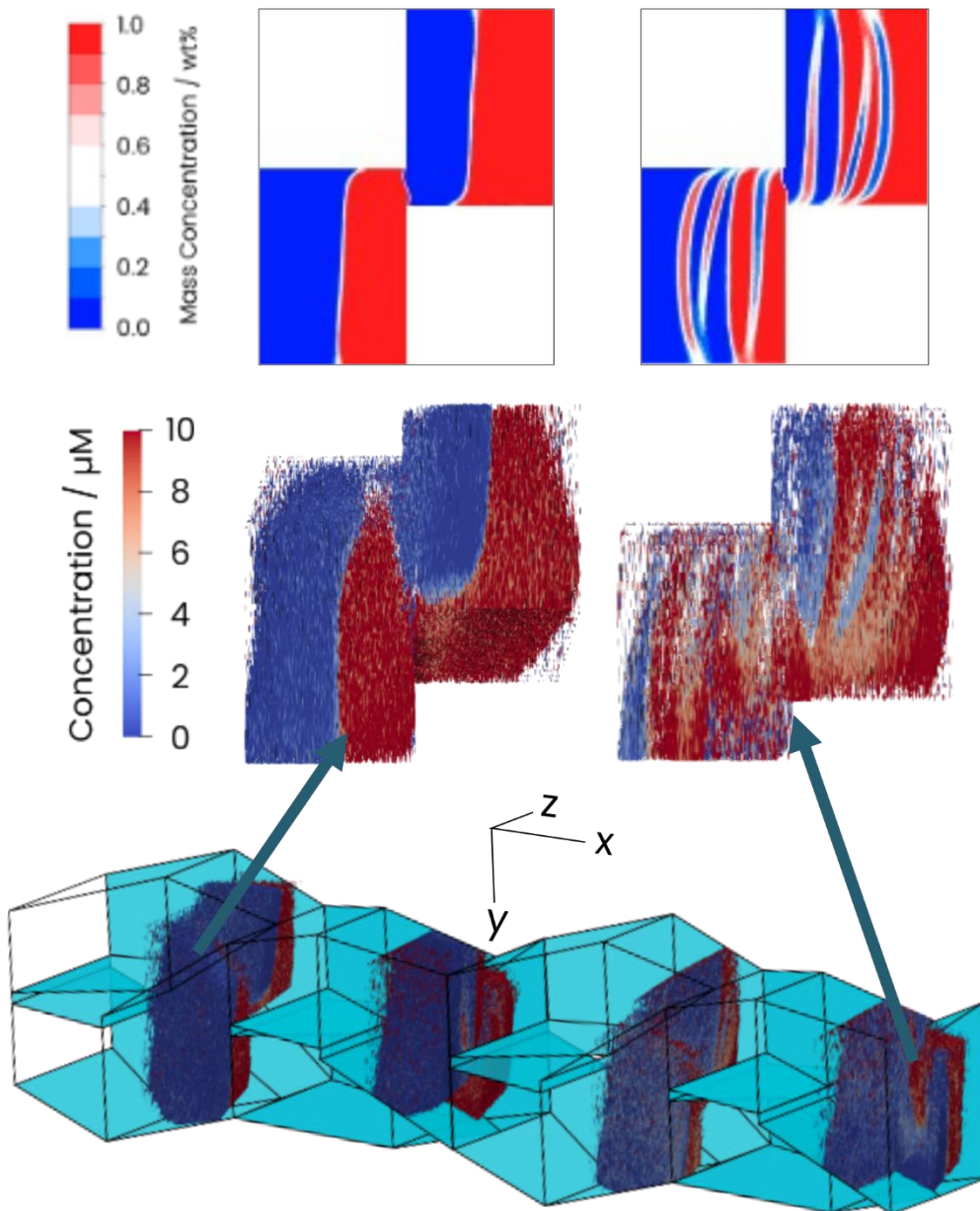


Der Mischer (X-01) wird von zwei Vorlagebehältern (B-01, B-02) mit entgastem Wasser bzw. wässriger Rhodamin-B Lösung versorgt. Die Vorlagebehälter werden mit Druckluft beaufschlagt, um ein Pulsieren im Zulauf zu vermeiden. Das Wasser wird über zwei Hauptzuläufe in den Mischer geleitet, die Rhodamin-B Lösung kann je nach Konfiguration durch eine Kapillare in den zweiten Wasserzulauf via Rohr-in-Rohr (J-01) zugegeben werden. Alle Volumenströme werden durch Flow Controller (FC-01, FC-02, FC-03) eingestellt. Zusätzlich wird die Wassertemperatur im Zulauf (T-01) gemessen. Der Druckverlust wird durch den Differenzdruckmesser (PDI-01) aufgezeichnet. Die Mischeinheit ist auf einer Traverse befestigt und kann so orthogonal zur Fokusebene bewegt werden. Der gesamte Mischer wird so durch das CSLM-LIF untersucht.

Zunächst wird eine symmetrische Mischaufgabe zur Validierung des Benchmark-Tests eingestellt. Die Ergebnisse des CLSM-LIF sind in Abbildung 38 gezeigt. Eine qualitative Übereinstimmung ist im ersten Teil des Mischers zu erkennen. Die Konzentrationsstrukturen sind für den Betriebspunkt  $Re = 10$  nahezu identisch. Die experimentellen Messungen zeigen eine Abnahme der Intensität des Messsignals, wenn die Fokusebene tiefer im Kanal liegt. In Abbildung 38 mittig ist dies deutlich erkennbar: Der optische Zugang ist nach unten orientiert, somit wird das Messsignal im oberen Bereich des Querschnitts schwächer.

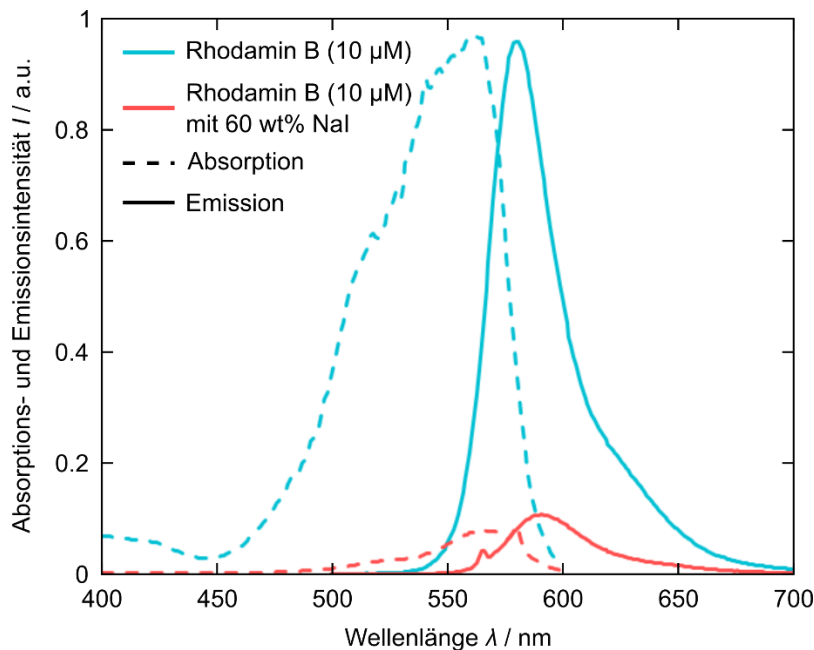


aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 38** Konzentrationsverteilung des Rhodamin-B-Wasser-Systems im Kaskadenmischer 15 bei  $Re = 10$  und  $Sc = 3600$ ; oben: Ergebnisse der direkten numerischen Simulation unten: Experimentelle Konzentrationsverteilung durch CLSM-LIF in den Querschnitten.

Zur Verbesserung des Messsignals wird die Anpassung des Brechungsindex des Arbeitsfluids an den des PMMA-Mischers (Abbildung 36) durch Salze realisiert. Allerdings wird bei dem Salz Natriumiodid, welches den Brechungsindex auf  $n = 1.49$  anhebt, Fluoreszenzlöschung (Fluoreszenzquenching) beobachtet. Dieses Verhalten wird durch ein Fluoreszenzspektrophotometer (Agilent Cary Eclipse) verifiziert und ist in Abbildung 39 dargestellt.

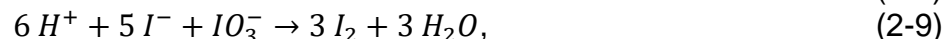


**Abbildung 39** Absorptions- und Emissionsspektren von Rhodamin B Lösung, mit und ohne Natriumiodid (NaI) zur Anpassung des Brechungsindex.

Alternative Salze sind bis zum Ende der Projektlaufzeit nicht zum Einsatz gekommen, sollen aber im Anschluss an das Projekt am IMS-TUHH weiter untersucht werden.

### 2.1.2.3 CFD-Simulation der Villermaux-Dushman-Reaktion

Durch Arbeiten am ITMC-UH wird ein neuartiges Puffersystem aus TRIS charakterisiert<sup>6</sup>, welches das konventionelle Boratsystem ersetzen kann und zudem einfach handhabbar ist. Die Villermaux-Dushman-Reaktion besteht vereinfacht aus zwei parallel-kompetitiven Reaktionen



welche unterschiedlich schnell ablaufen. Die Neutralisationsreaktion der Säure (im Experiment Perchlorsäure, es wird von vollständiger Dissoziation ausgegangen) im Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) Puffersystem (2-8) läuft quasi-instantan ab. Reaktion (2-9) läuft deutlich langsamer ab und kann nur stattfinden, wenn durch limitierten Stofftransport lokal eine Überkonzentration an  $H^+$  vorhanden ist. In einer folgenden Gleichgewichtsreaktion



bildet sich Triiodid ( $I_3^-$ ), welches Licht im UV-Bereich absorbiert und im Experiment optisch erfasst werden kann.

<sup>6</sup> E. Arian, W. Pauer, Ind. Eng. Chem. Res. 2022, 61, 26, 9192–9205.

### 2.1.2.3.1 Direkte Simulation des reaktiven Stofftransports

Das CFD-Modell am IMS-TUHH wird vereinfacht, um Rechenzeit zu sparen. Hierbei wird Reaktion (2-10) vernachlässigt und die Triiodidkonzentration analytisch aus dem chemischen Gleichgewicht berechnet. Die Kinetikparameter wurden vom Projektpartner ITMC-UH für verschiedene Säure- und Puffersysteme bestimmt und publiziert<sup>7</sup>. Für das Modell werden die Konstanten

$$k_{(2-8)} = 3.5 \cdot 10^{11} \text{ L/mol/s} \quad (2-11)$$

$$k_{(2-9)} = 1.4f \cdot 10^9 \text{ L}^4/\text{mol}^4/\text{s} \quad (2-12)$$

$$f = -1.9 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0.4\mu \quad (2-13)$$

verwendet, wobei  $\mu$  die Ionenstärke der Lösung ist. Die weiteren Spezifikationen des CFD-Modells sind in Tabelle 9 beschrieben.

**Tabelle 9** Modellspezifikation der Villermaux-Dushman-Reaktion im Kaskadenmischer.

<b>Software</b>	ANSYS Fluent	v2021r2
<b>Modelle und Solver</b>	laminar isotherm reaktiv	stationär-SIMPLE keiner explizit
<b>Stoffdaten und Kinetik</b>	Viskosität Diffusivität Reaktionsparameter	$\nu = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ siehe (2-11)-(2-13)
<b>Fluiddynamik</b>	Reynoldszahl	$Re = 86$
<b>Diskretisierung und Relaxation</b>	Impulstransport Stofftransport	2nd Order 2nd Order, 95 %

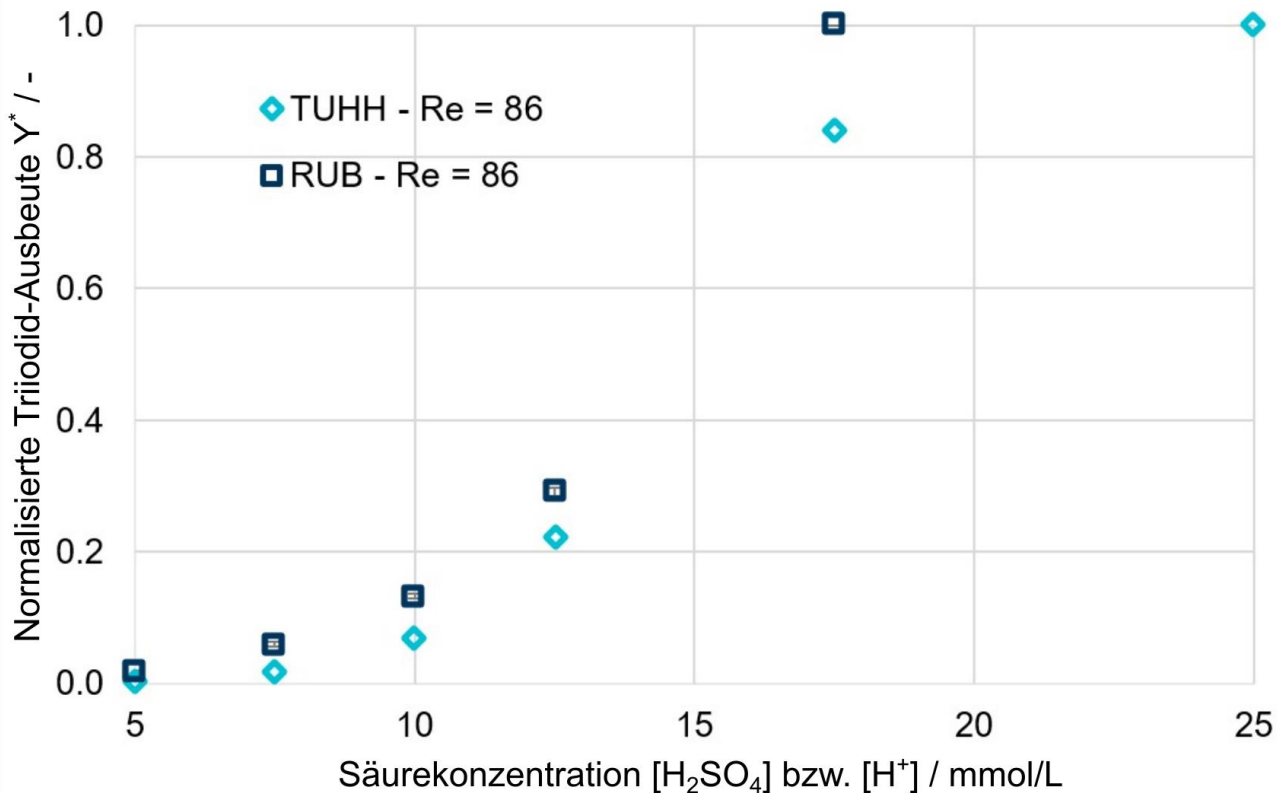
Die Gitterauflösung ist an die kleinste lokale Längenskala für Diffusion  $\lambda_D$  im stationären, laminaren Strömungsregime (Gleichung (2-3)) angelehnt.

Diese ergibt sich aus der charakteristischen Länge  $d$ , der Reynoldszahl  $Re$  und der Schmidtzahl  $Sc$ . Die Längenskala wurde von Bothe et al.<sup>8</sup> von der Batchelorskala abgeleitet. Die Gitterauflösung für nicht-reaktive Strömungen wird in Kapitel 2.1.2.2 validiert.

Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse der Triiodid-Ausbeute aus dem CFD-Modell im Vergleich zu den Ergebnissen der UV/Vis-Spektroskopie an der RUB-FVT (siehe Abschlussbericht des Partners Ehrfeld). Dabei werden die Ausbeuten durch ihr Maximum normiert. Qualitativ kann der Trend im Anstieg der Ausbeute bei höherer Säurekonzentration gezeigt werden, allerdings unterscheiden sich die Ergebnisse quantitativ um den Faktor 10. Für die Säurekonzentration von  $[H_2SO_4] = 25 \text{ mmol/L}$  stehen zunächst keine Messwerte zur Verfügung. Das Abknicken der CFD-Lösung ist vermutlich auf eine unzureichende Gitterauflösung zurückzuführen.

<sup>7</sup> E. Arian, W. Pauer, Chem. Eng. Sci. 2021, 237, 116549.

<sup>8</sup> D. Bothe et al., Computers & Chemical Engineering 2008, 32, 108–114.



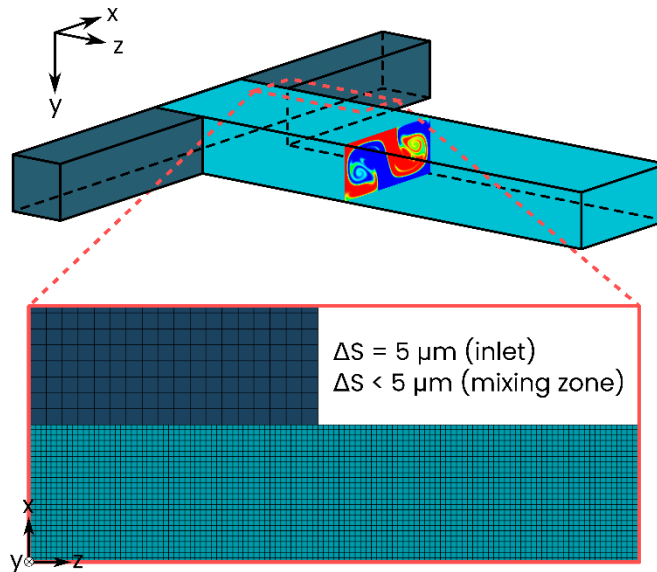
**Abbildung 40** Triiodid-Ausbeute bei verschiedenen Säurekonzentrationen CFD (IMS-TUHH) und Experiment (RUB-FVT).

Aus den Untersuchungen wird geschlossen, dass das CFD-Modell quantitativ nicht gitterunabhängig ist und daher die Gitterauflösung  $\lambda_D$  bei Reaktionssystemen, welche ein steifen Differentialgleichungssystem bilden, nicht ausreicht. Es wird angenommen, dass chemische Reaktionen auf einer Längenskala von

$$\lambda_C = f(Re, Sc, Da) < \lambda_D, \quad (2-14)$$

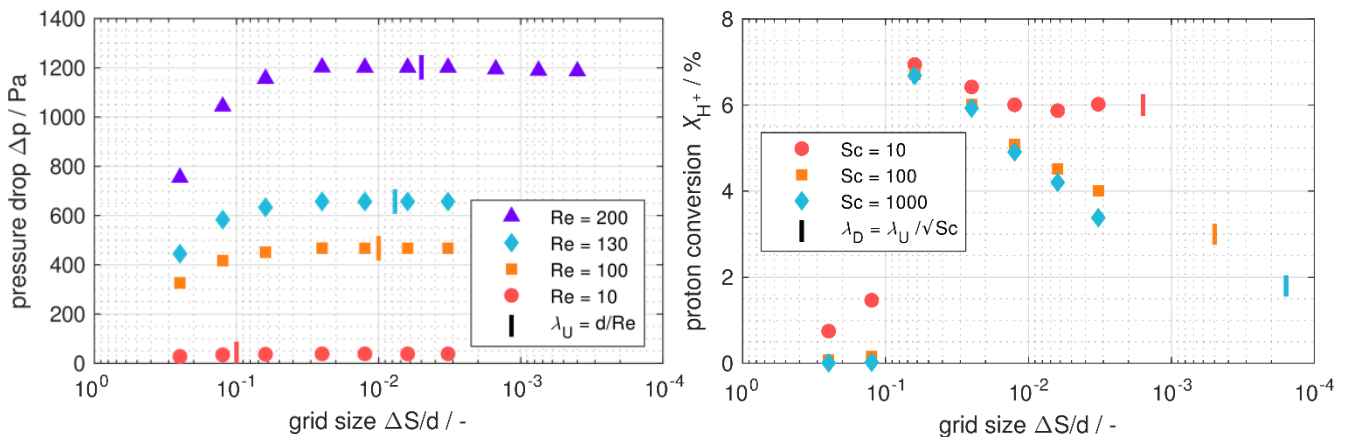
aufgelöst werden müssen, um eine lokal gitterunabhängige Lösung von kompetitiven Reaktionssystemen mit steifen Differentialgleichungssystemen zu erhalten.

Zur Bestimmung der Gitterunabhängigkeit ist der Kaskadenmischer nicht praktikabel, da der Rechenaufwand nicht gerechtfertigt ist. Um grundlegend die notwendige Gitterauflösung für das Villermaux-Dushman-System abzuschätzen, wird eine Parameter- und Gitterstudie an einem T-Mischer durchgeführt, wie in Abbildung 41 dargestellt.



**Abbildung 41** T-Mischer ( $300 \times 300 \times 600 \mu\text{m}$ ) mit Konzentrationsprofil ( $Re = 200, Sc = 1000, Da_1 = 10^6$ ) auf der Auswertungsebene und Gitterverfeinerungszonen.

Für die Studie werden Reynoldszahlen von  $10 < Re < 200$ , Schmidtzahlen von  $10 < Sc < 1000$  und Damkoehlerzahlen von  $10^6 < Da_1 < 10^8$ , sowie Gitterauflösungen von  $0.02 \mu\text{m} < \Delta S < 100 \mu\text{m}$  untersucht.



**Abbildung 42** Gitterkonvergenz bei Simulationen des Druckverlusts (links) und des Säureumsatzes (rechts,  $Re = 200$ ) im Vergleich zur kleinsten Skala der Geschwindigkeit  $\lambda_U$  und der Diffusion  $\lambda_D$ .

In Abbildung 42 ist zum einen der Druckverlust als Gitterkonvergenzkriterium für die Impulsgleichung und zum anderen der Säureumsatz als Konvergenzkriterium für die Stoff- und Reaktionsgleichungen abgebildet. Die Studie zeigt, dass mit einer Gitterauflösung von

- $\lambda_U = d/Re$  die Impulsgleichung im stationär-laminaren Fall gitterunabhängig berechnet werden kann,
- $\lambda_D = d/Re/\sqrt{Sc}$  die Stoff- und Reaktionsgleichungen der Villermaux-Dushman-Reaktion vor allem bei großen Schmidtzahlen nicht gitterunabhängig berechnet werden können.



Die Studie war vor Abschluss des Projektzeitraums nicht abgeschlossen. Es ist geplant, die Ergebnisse zeitnah zu publizieren.

### 2.1.2.3.2 Validierung des reaktiven Stofftransports mit bildgebender UV/Vis-Spektroskopie

Der Projektpartner RUB-FVT führt globale UV/VIS-Messungen für verschiedene Betriebspunkte am Kaskadenmischer 15 durch (vgl. Abbildung 40). Dabei werden auch unterschiedliche Säure- und Puffersysteme am ITMC-UH und RUB-FVT untersucht. Die Ergebnisse werden weiterhin genutzt, um die CFD-Modelle global zu validieren.

Zur lokalen Validierung wird am IMS-TUHH die neue Messmethode „Bildgebende UV/Vis-Spektroskopie“<sup>9</sup> (Aufbau siehe Abbildung 43) weiterentwickelt. Durch die neuen Möglichkeiten der Herstellung von Millikanälen an der TUHH wird diese lokal und zeitlich aufgelöste Methode zur Konzentrationsmessung verfolgt. Der Mischer wird durch druckbeaufschlagte Behälter der Firma Thielmann UCON und Bronkhorst CORI-Flow Massenstromregler mit Reaktionslösung versorgt. Dadurch wird eine pulsationsarme Strömung eingestellt. Der Mischer aus Silikat-Glas wird im Durchlichtverfahren beleuchtet und mit einer CCD Kamera vom Typ PCO Sensicam qe aufgenommen. Zum Einsatz kommt eine telemetrische Linse von Sill Optics GmbH (Correctal T60/0.12D).

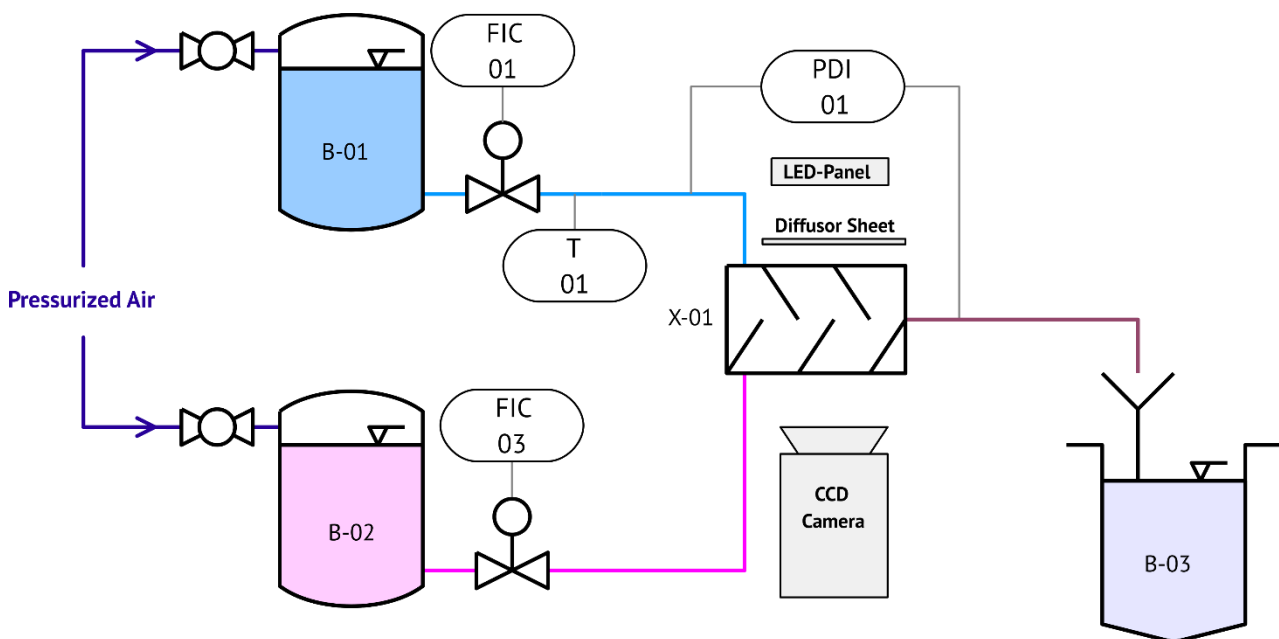


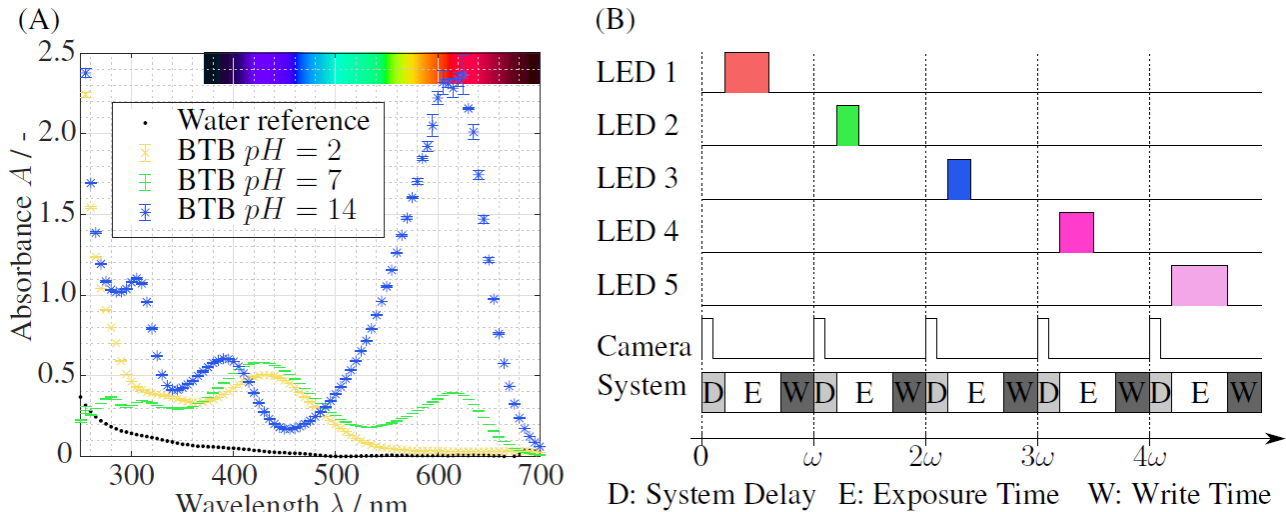
Abbildung 43 Schematischer Aufbau der Bildgebenden UV/Vis-Spektrometrie.

Als Stoffsystem wird im ersten Schritt eine Neutralisationsreaktion gewählt (HCl/NaOH) mit dem pH-Indikator Bromthymolblau (BTB). Da BTB bei unterschiedlichen pH-Werten ein anderes Spektrum absorbiert (siehe Abbildung 44 (A)), können mit der bildgebenden UV/Vis-Spektroskopie tiefengemittelte 2D-Konzentrationsverteilungen mit hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung aufgenommen werden.

Das selbst konstruierte LED-Panel zur Beleuchtung wird von JLCPCB GmbH hergestellt und ist mit LEDs der Wellenlängen 635 nm (Rot), 525 nm (Grün), 465 nm (Blau), 395 nm (UVA)

<sup>9</sup> F. Kexel et al., Chemie Ingenieur Technik 2020, 93, 297-305.

und 278 nm (UVB) bestückt, deren Leistung über die Vorwärtsspannung und die Ansprechzeit geregelt wird. Die LEDs sowie die Kamera werden von einem inhouse entwickelten programmierbaren Zeitsteuergerät angesteuert. Die zeitliche Ansteuerung ist in Abbildung 44 (B) dargestellt. Die einzelnen LED-Typen werden hintereinander eingeschaltet, wohingegen die Kamera zu jedem Zeitpunkt eine Aufnahme macht.



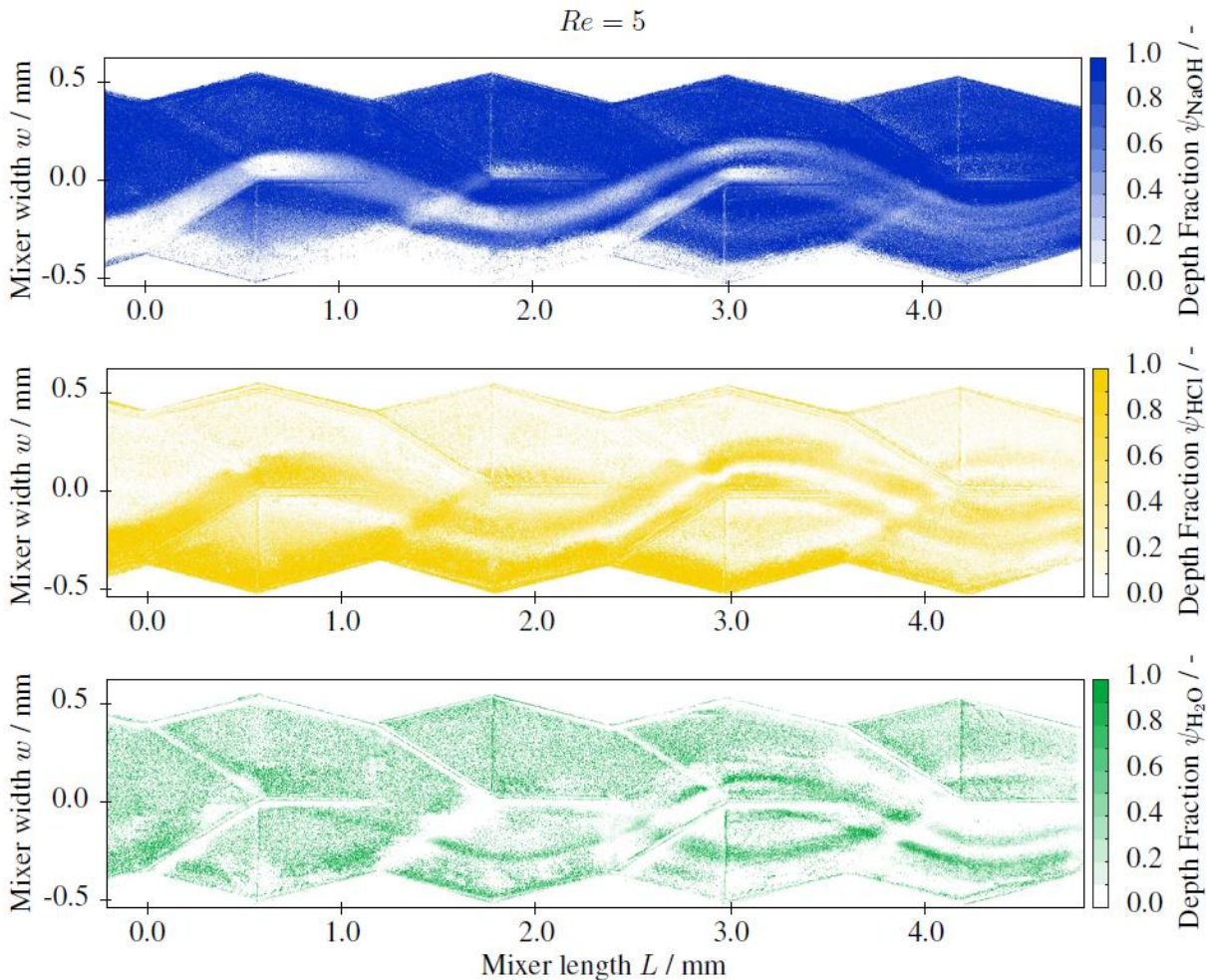
**Abbildung 44** (A) UV/Vis-Spektrum von Bromthymolblau (BTB) in einer Küvette bei unterschiedlichen pH-Werten, aufgenommen an einem Cary Eclipse Fluoreszenzspektrophotometer von Agilent; (B) Zeitliche Sequenz der LED-Stromversorgung, der Kameratrigger und der Aufnahmeroutine des Kamerasystems PCO Sensicam qe.

Da die Aufnahmezeit der *PCO Sensicam qe* hoch ist ( $> 60$  Hz durch Binning), wird angenommen, dass die Bilder einer Aufnahmesequenz  $4\omega$  nahezu zeitgleich zugeordnet werden können. Somit können die Aufnahmen unterschiedlicher Wellenlängen miteinander korreliert werden, ähnlich der konventionellen UV/Vis-Spektroskopie.

Aus dem BEER-LAMBERT'schen Gesetz

$$\begin{pmatrix} \ln\left(\frac{I_0(\lambda_1)}{I_1(\lambda_1)}\right) \\ \vdots \\ \ln\left(\frac{I_0(\lambda_m)}{I_n(\lambda_m)}\right) \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_1(\lambda_1) & \cdots & \mu_n(\lambda_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_1(\lambda_m) & \cdots & \mu_n(\lambda_m) \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} d_1 \\ \vdots \\ d_n \end{pmatrix} \quad (2-15)$$

kann durch die konstante Konzentration von BTB mit  $\mu_n(\lambda_m) = \varepsilon_n(\lambda_m)c_n$  und den konstanten Extinktionskoeffizienten  $\mu_n$  des pH-Wertes  $n$  bei der Wellenlänge  $\lambda_m$  die optische Tiefe  $d_n$  des pH-Wertes (und des Stoffes)  $n$  bestimmt werden. Erste Ergebnisse der bildgebenden UV/Vis-Methode sind in Abbildung 45 aufgezeigt. Die normierte optische Tiefe  $\psi_n = d_n/d_0$  wird in jedem Pixel der Aufnahme kalibriert und gibt somit den tiefengemittelten Volumenanteil des Stoffes wieder. Dabei ist  $d_0$  die optische Tiefe ohne Indikator bei der Intensität  $I_0$ .



**Abbildung 45** Mischung von NaOH und HCl-Lösung im Kaskadenmischer 15. Volumenanteile  $\psi_n$  von NaOH, HCl und neutraler Lösung  $Re = 5$ ,  $Sc = 1000$  und  $Da_I = 1e8$ , aufgenommen mit bildgebender UV/Vis-Spektroskopie in einem HCl/NaOH-BTB System.

Zwar kann ein Rauschen vor allem in der Konzentrationsverteilung des Reaktionsproduktes festgestellt werden, jedoch zeigt das Verfahren die lokal aufgelöste Reaktion über den Mikromischer. An den Kontaktstellen der Stoffe NaOH und HCl bildet sich eine größere Konzentration an neutraler Lösung aus. Die Ergebnisse wurden erfolgreich publiziert<sup>10</sup>.

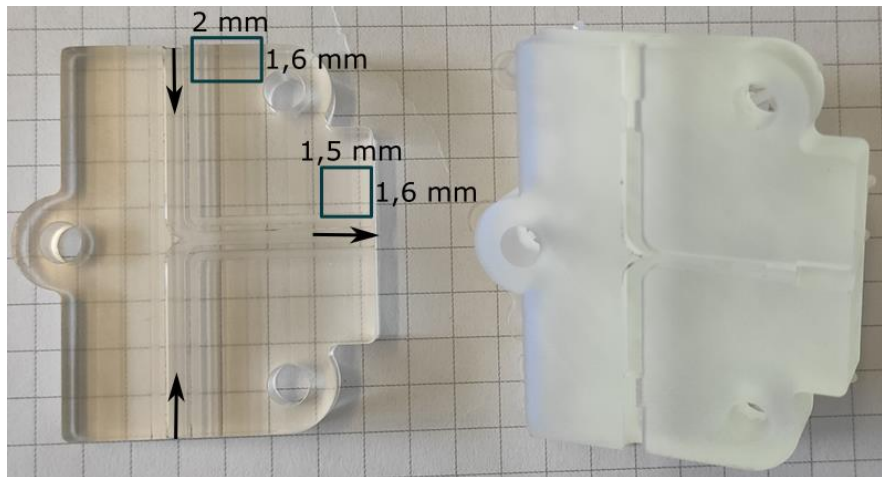
### 2.1.2.3.3 Validierung der Villermaux-Dushman Reaktion mit bildgebender UV/Vis-Spektroskopie

Der Versuchsstand (Abbildung 43) wurde auf das Villermaux-Dushman-Stoffsystem umgestellt. Die Auswahl der Säure und des Puffers (Perchlorsäure und TRIS-Puffer) wurden durch die Arbeiten am ITMC-UH unterstützt. Die Ergebnisse sind bis Zum Ende der Projektlaufzeit nicht abgeschlossen, werden aber über den Projektzeitraum hinaus weiterhin verfolgt.

<sup>10</sup> T. Frey et al., Front. Chem. Eng. 2022, 4, 874019.

### 2.1.2.3.4 Optimierung der asymmetrischen Vorvermischung

Am IMS-TUHH werden am CLSM-LIF Messstand (Abbildung 37) Untersuchungen zu asymmetrischen Mischvorgängen durch Kapillarinjektion durchgeführt. Dabei kommt ein T-Mischer zum Einsatz, wie in Abbildung 46 gezeigt. Die Abmessungen entsprechen dem Kaskadenmischer 15, wobei die Kanäle ohne Mischstruktur als Rechteckprofile ausgeführt sind. Die Kapillare wird analog zum modifizierten Kaskadenmischer (Abbildung 28) eingeführt.



**Abbildung 46** T-Mischer (links: PMMA, rechts: 3D-Druck) mit eingezeichneter Fließrichtung und Querschnittmaßen.

Neben den verschiedenen Betriebspunkten aus Tabelle 7 wird auch der Einfluss der Kapillarposition auf das Konzentrationsfeld beschrieben. Wichtige Metriken bei der Bewertung der Vermischung sind die Mischgüte

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2}}, \quad (2-16)$$

die sich aus der massenstromgewichteten Varianz der Konzentrationsverteilung ergibt. Dabei ist der Grauwert linear an die Konzentration der Rhodamin B-Lösung gekoppelt. Da die Diffusionslänge über den Mischkanal sehr klein ist, ist die Mischgüte im Kanal ohne Einbauten nicht sehr aussagekräftig. Daher werden weitere quantitative Metriken wie das Potential für diffusives Mischen

$$\Phi = \frac{P}{A} \quad (2-17)$$

genutzt, welches die Kontaktfläche  $P$  mit der umschlossenen Fläche  $A$  der Fluide ins Verhältnis setzt. Das Potential wurde von Bothe et al.<sup>11</sup> definiert. Eine ähnliche geometrisch abgeleitete Größe kann mit der Sphärizität nach Wadell<sup>12</sup>

$$\Psi = \frac{\sqrt{4\pi A}}{P} \quad (2-18)$$

<sup>11</sup> D. Bothe, C. Stemich, H.-J. Warnecke, Chemie Ingenieur Technik 2004, 76, 1480–1484.

<sup>12</sup> H. Wadell, in: Journal of Geology 1935, 43, 250–280.





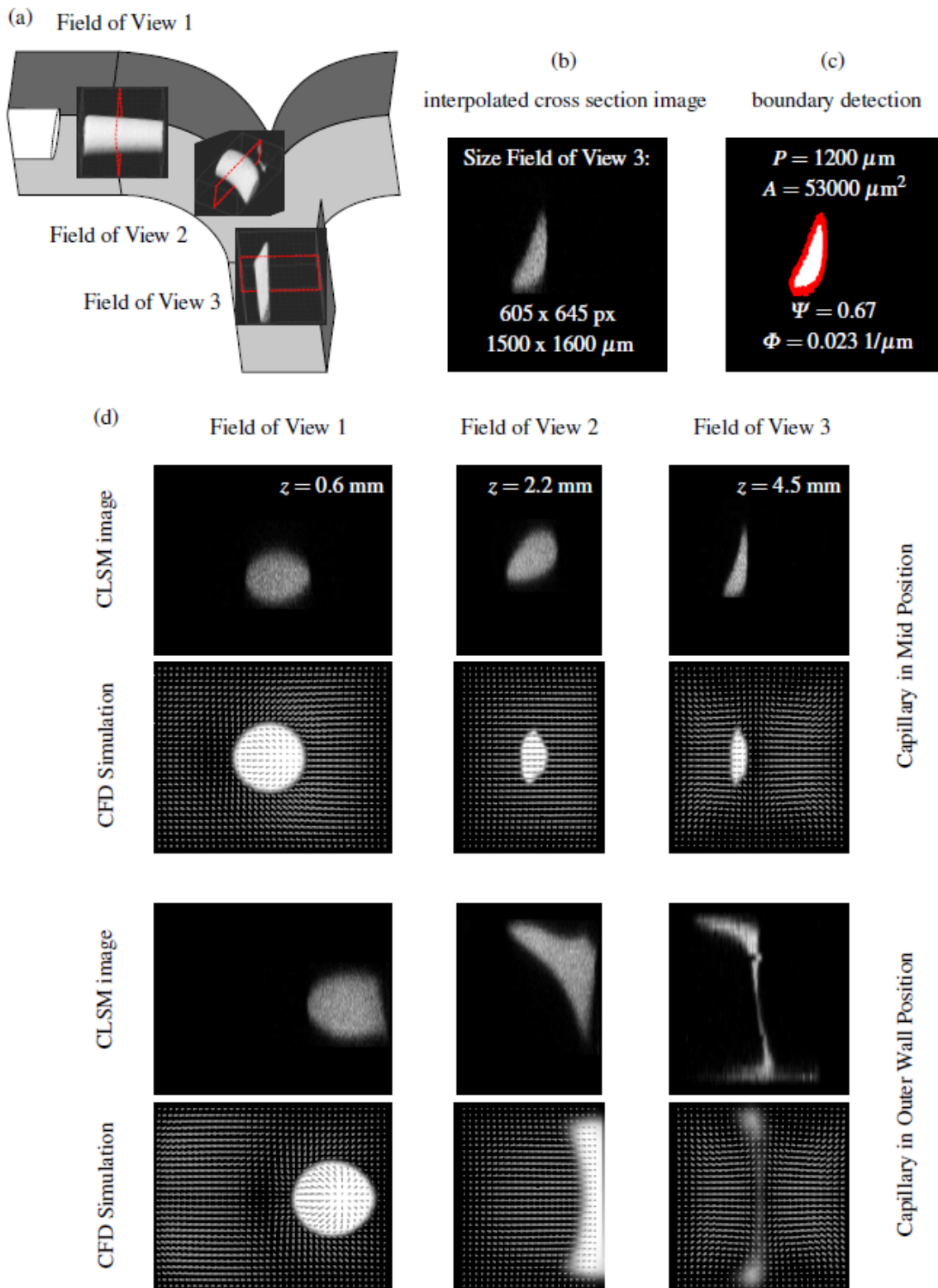
gebildet werden. Beide Größen geben Aufschluss über die Verformung der Strömungsstruktur und quantifizieren die Advektion.

Die Ergebnisse für den Betriebspunkt 3 im T-Mischer sind in Abbildung 47 gezeigt. Im Einströmbereich werden drei Fields of View (FoV) betrachtet: Unmittelbar nach der Kapillare, in der Kurve des T-Mischer und zu Beginn des Mischkanals nach Zusammenführung der beiden Ströme. Die FoV sind in Abbildung 47 (a) illustriert für eine Kapillarposition in der Kanalmitte. Beispielhaft zeigen (b) und (c) den interpolierten Querschnitt des FoV 3 inklusive der Quantifizierung der Verformung.

Die Validierung der CFD Simulation wird für denselben Betriebspunkt anhand der Querschnitte von FoV 1, 2 und 3 vorgenommen. Für den Fall der Mittenposition der Kapillare ist die Konzentrationsverteilung geometrisch ähnlich und die Experimente zeigen eine gute Reproduzierbarkeit. Der anfänglich Kreisrunde Querschnitt der Rhodamin B-Struktur wird durch die Beschleunigung der Strömung fokussiert zu einem Ellipsoid. Durch leichte Asymmetrie im Versuch wird die Fluidstruktur etwas schräg verzerrt, die Verformung stimmt jedoch mit dem Ergebnis der numerischen Methode überein. Da in der Kanalmitte das Strömungsprofil kleine Gradienten aufweist, ist der Mischmechanismus von Diffusion dominiert.



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



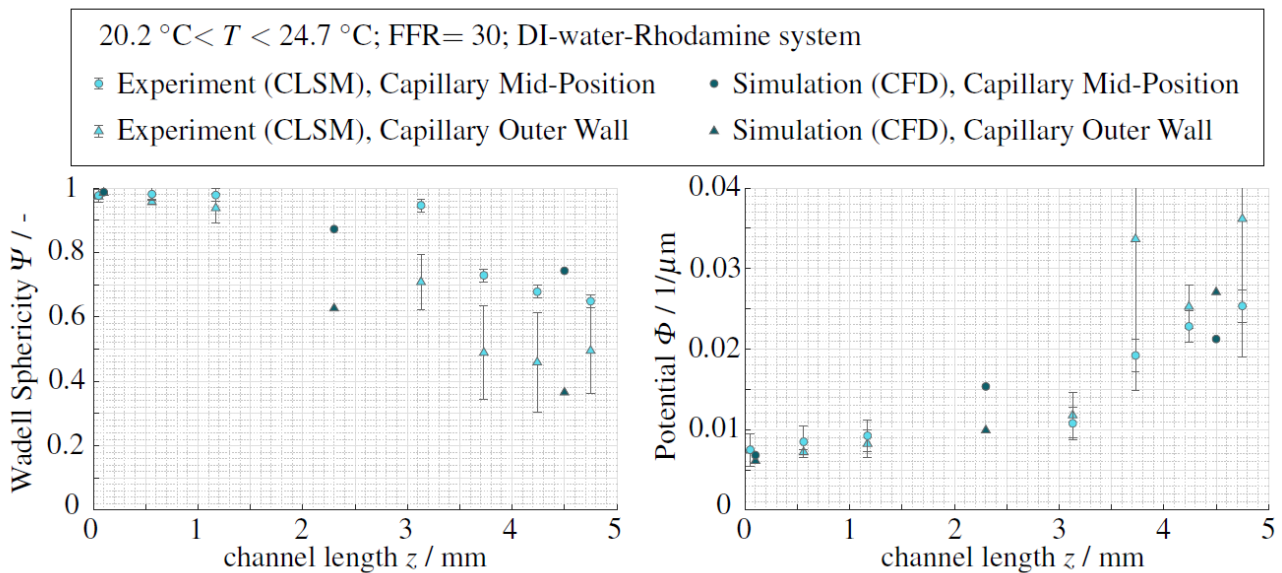
**Abbildung 47** (a) 3D-Bilder aufgenommen mit dem CLSM und im T-Mischer visualisiert: Wasser in Schwarz und Rhodamin B-Lösung in Weiß für den Betriebspunkt 3 (Tabelle 7); (b) Field of View 3: interpoliertes Querschnittsprofil der Konzentrationsverteilung; (c) Field of View 3: Detektion der Fluidkontaktfläche mit Mischpotential  $\Phi$  und Sphärizität  $\Psi$ ; (d) Vergleich der experimentellen Aufnahmen mit den CFD-Daten inkl. radialem Geschwindigkeitsfeld für zwei verschiedene Kapillarpositionen.

## Die Diffusionslänge

$$l_{\text{diff}} = \sqrt{D_{ij} \cdot \tau} \quad (2-19)$$

lässt sich durch den binären Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{Rhodamine B-Water}} = 2.8 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ ) und der Verweilzeit  $\tau$  berechnen und ist im betrachteten Bereich sehr viel kleiner als der Kanalquerschnitt.

Wird die Kapillare am äußeren Rand positioniert, zeigt sich der Einfluss des Strömungsfeldes. In der Kanalkrümmung bildet sich durch den Impuls der Fluide eine sekundäre Strömungsstruktur aus, in welche die Rhodamin B-Struktur eingezogen wird. Die entstehenden stationären Deanwirbel verzerren die Struktur vertikal und sorgen für eine starke Verformung. Während die CFD Simulation eine perfekte Symmetrie aufzeigt, ist diese im Experiment nicht zu erreichen. Auch die Reproduzierbarkeit ist schwer zu erreichen, da die Verformung der Struktur sehr sensitiv auf kleinste Änderungen der Kapillarposition reagiert. Abbildung 47 (d) zeigt hier eine Asymmetrie in Richtung Kanaldeckel. Die sekundäre Struktur ist dennoch gut erkennbar.

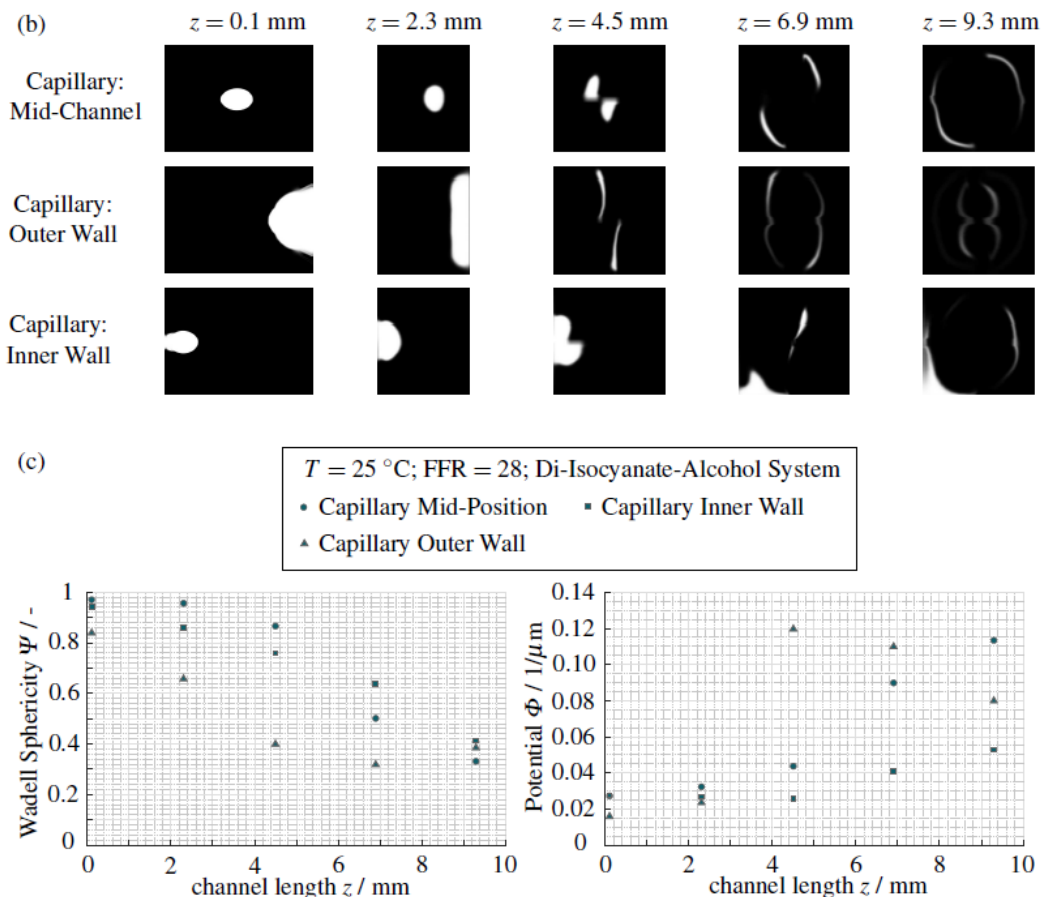


**Abbildung 48** Die quantifizierte Verformung der Konzentrationsstruktur im T-Mischer bei Betriebspunkt 3, Flow Rate Ratio (FFR) = 30: Wadell Sphärizität  $\Psi$  und Potential für diffusives Mischen  $\Phi$  über die Kanallänge (Ende der Kapillare entspricht  $z = 0$  mm).

Diese Beobachtungen sind in Abbildung 48 quantifiziert. Die Sphärizität der Struktur ist deutlich größer bei einer mittigen Kapillarposition, mit dem Potential für diffusives Mischen verhält es sich invers. Bei der Kapillarposition am Kanalrand ist das Konfidenzintervall durch die starke Sensitivität sehr groß, da die Reproduzierbarkeit deutlich schwerer ist.

Eine hohe Sensitivität ist kennzeichnend für einen Bereich chaotischer Advektion, welche sich auch durch die Deanwirbel auszeichnet. Hier ist die Vermischung deutlich stärker bei gleicher Diffusionslänge. Diese Erkenntnis kann auf den Kaskadenmischer 15 übertragen werden.

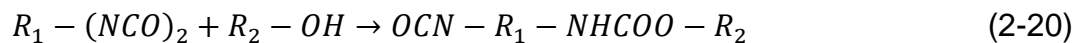
In Abbildung 49 (b) wird die Konzentrationsverteilung verschiedener Kanalquerschnitte entlang der Mischerlänge bei unterschiedlichen Kapillarpositionen verglichen. Die Verformungsparameter  $\Phi$  und  $\Psi$  der Kanalquerschnitte sind in Abbildung 49 (c) über die Kanallänge aufgetragen. Ähnlich zum T-Mischer wird die Struktur in der Krümmung ( $z = 2.3$  mm) gestaucht und durch die Massenträgheit (Zentrifugalkraft) nach außen gedrängt. Dabei zeigt sich bei der Kapillarposition am äußeren Rand analog zum T-Mischer eine starke vertikale Verformung, die durch einen radialen Deanwirbel hervorgerufen wird. Die stark abnehmende Sphärizität quantifiziert diese Beobachtung. Bei  $z = 4.5$  mm ist bereits die erste Split-Stufe sichtbar (vgl. Abbildung 28 rechts); die spiralförmige Strömungsführung in der Mischstruktur führt hier zunächst zu einer horizontalen Verschiebung der Fluidstruktur und erzeugt eine Rotation um die Fließachse. Diese Art einer sekundären Strömung wird „Engulfment“ genannt und zeigt sich deutlich ab  $z = 6.9$  mm und  $z = 9.3$  mm, zusammen mit der ersten Laminierung der Fluidschichten. Deutlich zu sehen ist die effizientere Performance der Kapillarpositionen in der Mitte und am äußeren Rand des Kanals. Dort ist die Verformung zu Beginn des Kaskadenmischers 15 größer und nahezu symmetrisch. Ab einer Kanallänge von  $z = 9.3$  mm dominiert der serielle Laminationsmechanismus des Kaskadenmischers 15 und führt zu einer schnellen Vermischung. Die Unterschiede der Injektionsposition beeinflussen vor allem die ersten 10 mm der Mischerlänge.



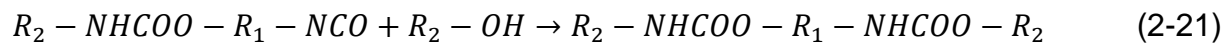
**Abbildung 49** CFD-Simulation: (b) Querschnitte der nicht-reaktiven Konzentrationsverteilung im Kaskadenmischer 15 bei Betriebspunkt 3. HDI in Schwarz, Alkohol in Weiß; (c) Quantifizierung der Verformung der Konzentrationsquerschnitte: Wadell Sphärizität  $\Psi$  und Potential für diffusives Mischen  $\Phi$  über die Kanallänge (Ende der Kapillare entspricht  $z = 0$  mm).



Im realen Prozess im Kaskadenmischer 15 bildet sich bei Umgebungstemperatur eine vernachlässigbar kleine Menge an Oligomeren, daher wird die Oligomerisierung von dem Monomer Hexamethylen-diisocyanat (HDI) im Vormischer nicht betrachtet. Die Versuche des Projektpartners COVESTRO haben jedoch bei ungünstig gewählten Betriebspunkten eine Tendenz zur Belagsbildung aufgezeigt. Der Belag im Vormischer wurde als Urethanverbindung charakterisiert und entsteht durch Veresterung des Diisocyanats mit dem Alkohol, der als Lösungsmittel für den Katalysator eingesetzt wird. Die Reaktion des HDI mit Alkohol

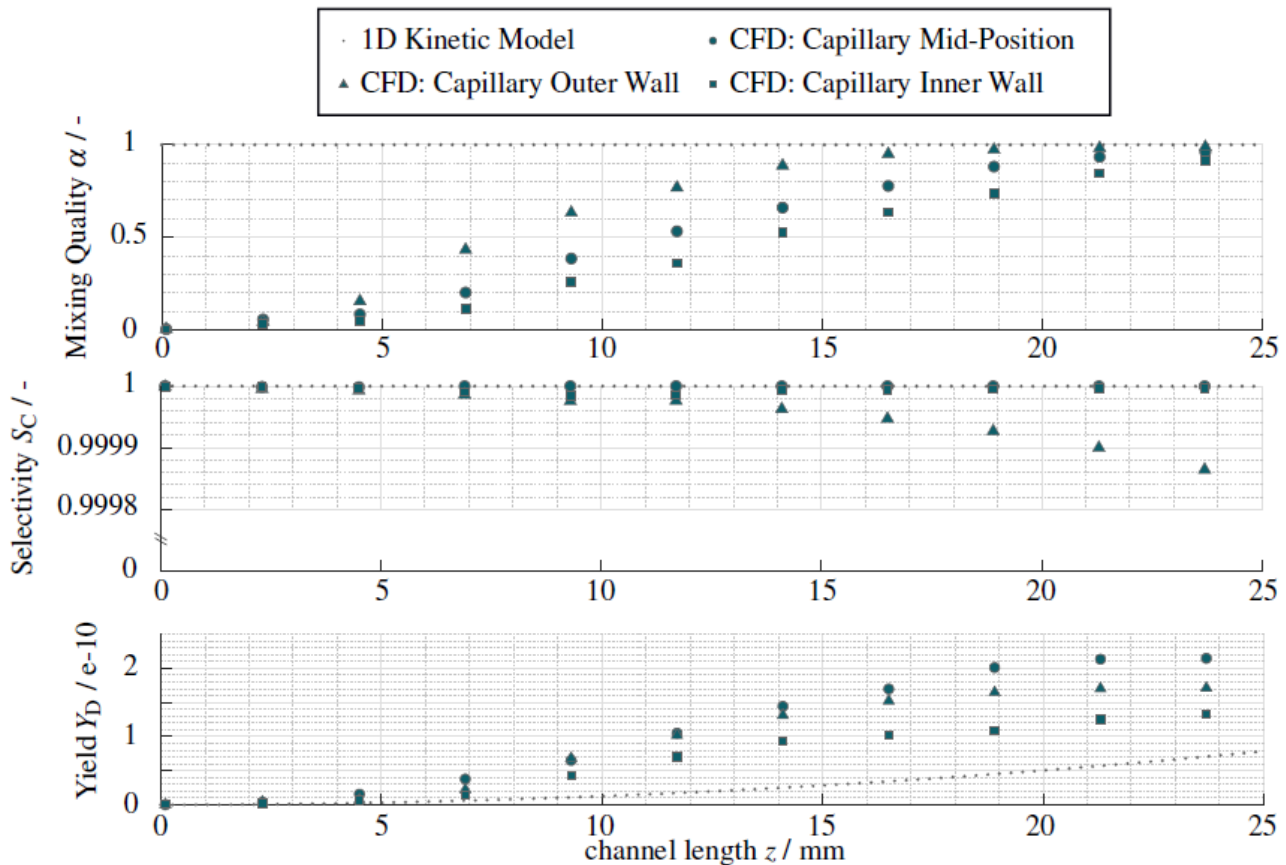


bildet ein Mono-Urethan, welches eine hohe Viskosität aufweist und das Strömungsfeld beeinflussen kann. Anschließend kann die verbliebene Isocyanatgruppe mit einem weiteren Alkohol



zu einem Di-Urethan reagieren, welches sich als Feststoff am Kanalrand absetzen kann. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung stark abhängig von der Anzahl der verfügbaren Isocyanatgruppen, daher läuft die Reaktion (2-20) in etwa doppelt so schnell ab wie die Reaktion (2-21).

The reaktive Simulation enthält ein erweitertes Stoffsystem, welches durch die Gleichungen (2-20) und (2-21) dargestellt ist. Dabei wird ein Multikomponentenmodell für die Diffusion (Stefan-Maxwell-Gleichungen) genutzt. Die Kinetik wird durch COVESTRO und die RUB-FVT bereitgestellt und experimentell validiert. Die RUB-FVT stellt die Produktumsätze in einem eindimensionalen Modell über die Mischerlänge bei idealer Vermischung für die Temperaturen  $T = 25 \text{ °C}$  und  $T = 80 \text{ °C}$  zur Verfügung. Diese Daten werden zur Validierung des Modells genutzt.



**Abbildung 50** CFD-Simulation: Nicht-reaktive Mischgüte  $\alpha$ , Produktselektivität für Mono-Urethan  $S_C$  und Umsatz für Di-Urethan  $Y_D$  über die Mischkanallänge bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Die Validierung erfolgt auf der Basis der Produktumsätze und der Selektivität. Abbildung 50 zeigt zur Orientierung die Mischgüte  $\alpha$  über die Mischkanallänge  $z$ . Die Mischgüte wurde für die nicht-reaktive Simulation aus der massenstromgewichteten Varianz der Konzentrationsverteilung (vgl. Gleichung (2-16)) gebildet, die Mischgüte im 1D-Modell beträgt konstant eins, da eine homogene Durchmischung angenommen wird. Wie auch in Abbildung 49 sichtbar, ist die Mischlänge für die Kapillarposition am äußeren Rand am kleinsten ( $\alpha > 0.95$  bei  $z_{\text{mix}} = 16.5$  mm). Die Kapillarposition am inneren Rand weist die größte Mischlänge mit  $z_{\text{mix}} > 24$  mm auf.

Darunter sind die beiden Größen Produktselektivität des Monourethans  $S_C$  und der Umsatz des Di-Urethans  $Y_D$  aufgetragen, dabei gilt  $S_C + S_D = 1$ . Die Selektivität des Mono-Urethans liegt für alle Fälle bei  $S_C \approx 1$ , was durch das 1D-Modell bestätigt wird. Da sich eine Vermischung in der CFD-Simulation erst nach der Mischlänge einstellt, kann lokaler Mangel an Di-Isocyanat auftreten und die langsamere Reaktion (2-21) findet vermehrt statt. Daher wird bei ungleicher Konzentrationsverteilung eine kleinere Selektivität des Mono-Urethans  $S_C$  im Vergleich zum 1D-Modell erwartet. Folglich bedeutet dies eine größere Produktausbeute des Di-Urethans  $Y_D$  für die CFD-Simulationen.

Obwohl die Kapillarposition an der äußeren Wand zu einer schnelleren Vermischung führt, zeigt sich in diesen Fällen die geringste Selektivität des Mono-Urethans. Da die Zugabe des Alkohols an der Wand in einem Bereich hoher Verweilzeit stattfindet, wird trotz der räumlich besseren Vermischung eine hohe Verweilzeit in Zonen hoher Konzentration erreicht. Die Betrachtung der Zugabe muss daher nicht nur auf Basis der Mischgüte, sondern auch der Zeitskala beurteilt werden.



Im Vormischer tritt Belag bei den gezeigten Betriebspunkten erst nach einer Zeit auf, die die Zeitskala im reaktiven Modell übersteigt. Daher ist das bisherige Modell für die Abbildung von Belagsbildung im Langzeitbetrieb nicht geeignet. Zudem ist eine Validierung durch den tatsächlich entstandenen Belag oder den ansteigenden Druckverlust schwer möglich.

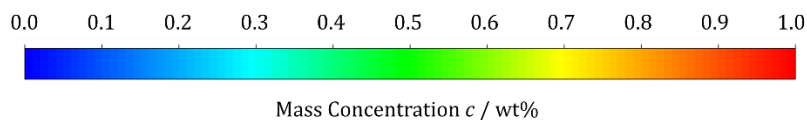
Im Rahmen einer Fallstudie mit dem reaktiven Modell wird ein interessantes Mischverhalten beobachtet.<sup>13</sup> Die advektiven Sekundärstrukturen haben auch bei sehr kleinen Reynoldszahlen ( $Re < 100$ ) einen großen Einfluss auf die Vermischung, wenn die Katalysatorzugabe durch die Kapillare nahe diesen Strukturen stattfindet. Eine große Sensitivität der Kapillarposition wird beobachtet, was für das Vorhandensein von chaotischer Advektion spricht. Laut Definition ist chaotische Advektion stark sensitiv für kleine Änderungen der Startbedingungen.

## 2.1.2.4 Modellbasierte Optimierung von Reaktor- und Mischergeometrien zur Reduzierung / Vermeidung von Belägen (AP5.1)

### 2.1.2.4.1 CFD-gestützte Optimierung des Kaskadenmischers

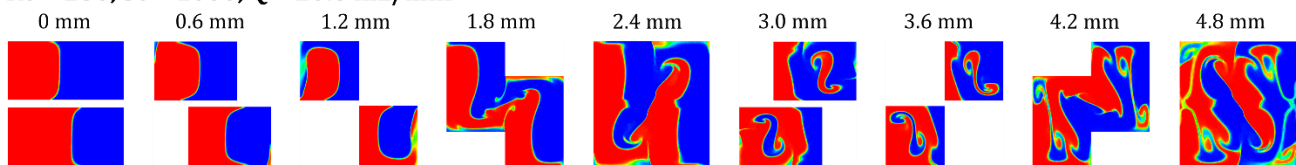
Der Projektpartner EHRFELD erstellt optimierte Versionen des Kaskadenmischers 15 und stellt diese dem IMS-TUHH für eine CFD-Mischercharakterisierung zur Verfügung. Die existierenden CFD-Modelle und der AMR-Algorithmus des IMS-TUHH werden genutzt, um eine gitterunabhängige Konzentrationsverteilung zu berechnen und die Mischleistung der optimierten Modelle zu charakterisieren.

Die Konzentrationsverteilungen für symmetrische Mischaufgaben sind exemplarisch für den Kaskadenmischer 15 und ein Schritt des iterativ optimierten Designs in Abbildung 51 gezeigt. Es zeigt sich für  $Re = 250$  eine verbesserte Mischleistung, vor allem im vorderen Teil des Mixers.



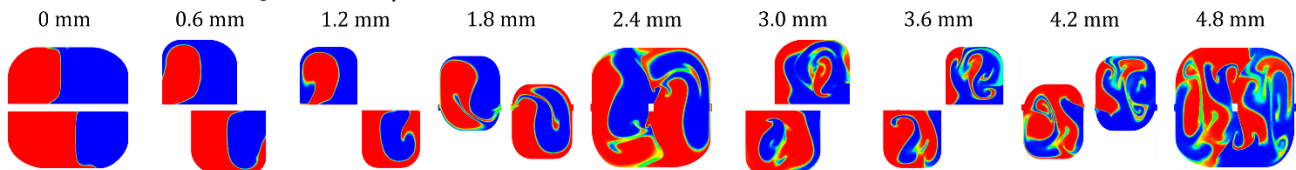
#### Kaskadenmischer 15

$Re = 250$ ,  $Sc = 1000$ ,  $Q = 20.8$  mL/min



#### Neues Mischerdesign

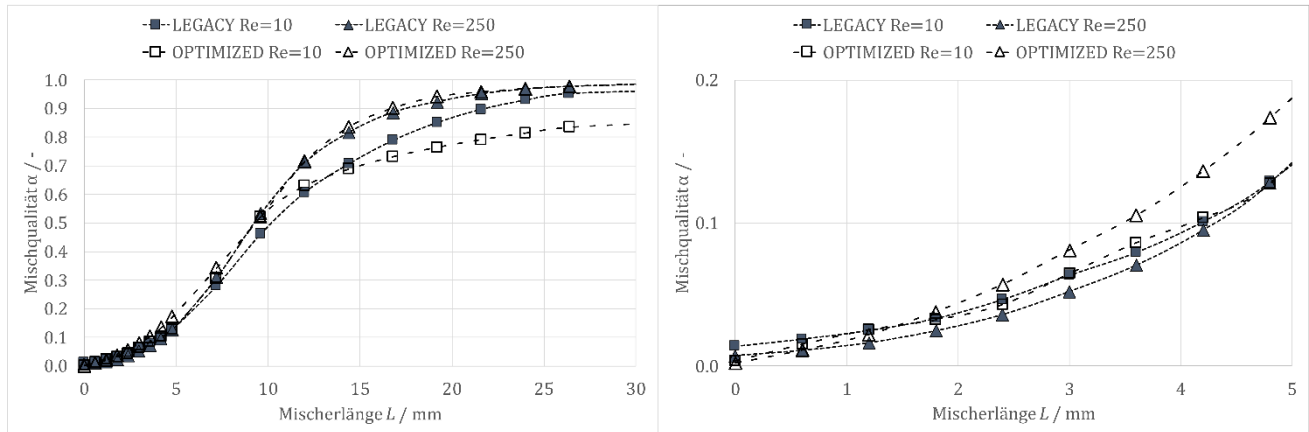
$Re = 250$ ,  $Sc = 1000$ ,  $Q = 29.8$  mL/min



**Abbildung 51** Querschnitte der Konzentrationsverteilung im Kaskadenmischer 15 und einem optimierten Mischerdesign für eine Reynoldszahl von  $Re = 250$ .

<sup>13</sup> T. Frey et al., Journal of Flow Chemistry 2021, 11, 599 - 609.

Die quantitative Mischgüte  $\alpha$  ist in Abbildung 52 gezeigt. Es zeigt sich eine verbesserte Mischleistung für Engulflent-dominierte Fluidodynamik (vgl.  $Re > 130$  im T-Mischer), vor allem im vorderen Teil des Mischers. Im Stokes-Regime ( $Re < 130$  im T-Mischer) ist die Mischleistung der ursprünglichen Geometrie des Kaskadenmischers 15 überlegen, da sich im hinteren Teil des Mischers große Lamellen nicht von der Mischerwand lösen können.



**Abbildung 52** Mischgüte  $\alpha$  über die Mischerlänge des Kaskadenmischers 15 (LEGACY) und des neuen Mischerdesigns (OPTIMIZED) für die Reynoldszahlen  $Re = 10$  und  $Re = 250$ .

Die Ergebnisse der CFD-Modelle werden genutzt, um iterativ die Geometrie des Kaskadenmischers skalierbar und fertigbar anzupassen. Weitere Details sind dem Abschlussbericht von EHRFELD zu entnehmen.

### 2.1.2.5 Der Fluitec Halbschalenreaktor

Im Rahmen des KoPPonA-Projekts stellte Fluitec einen sog. Halbschalenreaktor zur Verfügung, der wie ein Sandwich geöffnet werden kann, um den Ort der Belagsbildung zu visualisieren. In den Versuchsserien zeigte sich direkt der Nutzen, den das Öffnen des Reaktors mit sich bringt. Es war eindeutig Belagsbildung zu erkennen, wobei der Belag nicht fest mit den Einbauten verwachsen, sondern als Gelpartikel im Reaktor angehäuft waren. Die bereits entwickelte These, dass Belagsbildung aus der Lösung stattfindet und nicht durch die Oberfläche induziert wird, ist damit bestätigt. Der Belag ließ sich einfach mechanisch von der Metalloberfläche lösen. Vergleiche Abbildung 53.

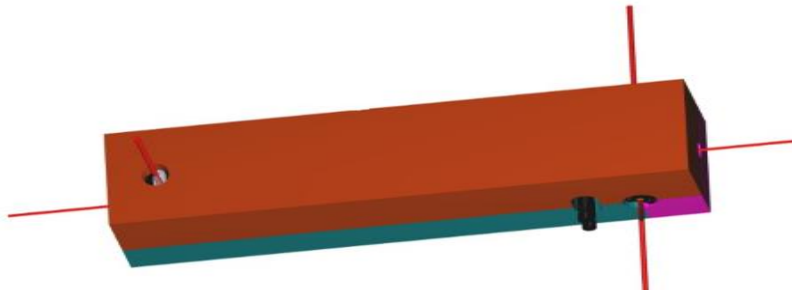
Basierend auf diesem Befund fanden keine Kooperationen zum Thema Oberflächenbeschichtungen statt, da die Notwendigkeit nicht gegeben war.

Trotz zahlreicher Bemühungen die Prozessparameter (Temperatur, Verweilzeit, Rezepturanpassungen) zu variieren, ist es während der Projektlaufzeit nicht gelungen, eine belagsfreie oder zumindest stabile Fahrweise im Labor zu etablieren.



**Abbildung 53** Geöffneter Halbschalenreaktor mit sichtbarer Belagsbildung.

In Kooperation mit Fluitec wurde im Rahmen des Projekts eine maßgeschneiderte Isolierung entworfen und gefertigt. Diese hat sich im Praxistest bewährt.

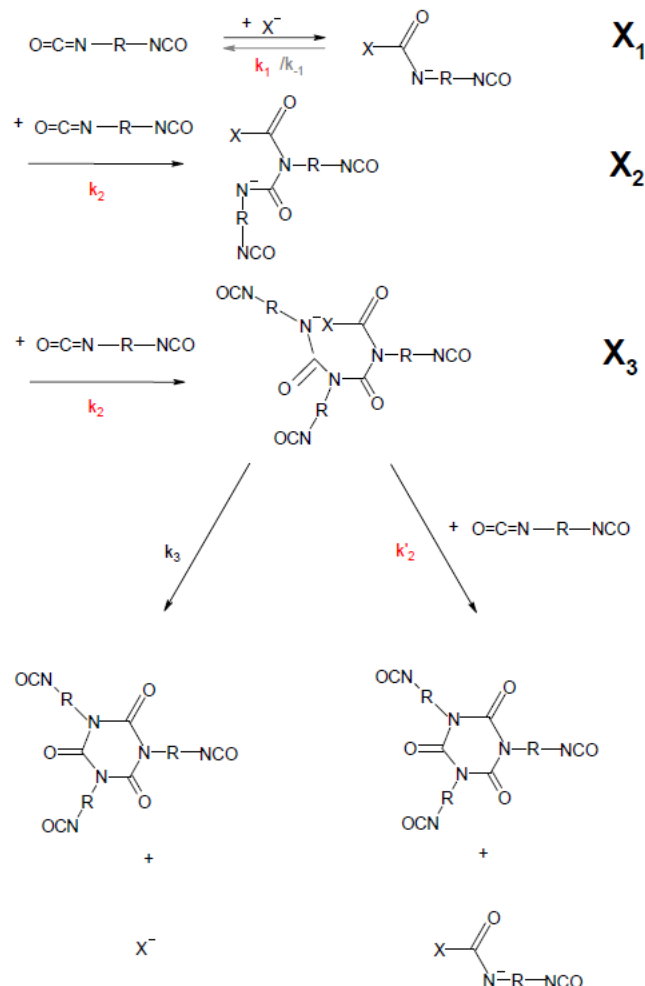


**Abbildung 54** Fertigungszeichnung für die maßgeschneiderte Isolierung des Halbschalenreaktors.

## 2.1.3 Modellhafte Beschreibung von Belagsbildungsvorgängen

### 2.1.3.1 Kinetik Grundlagen

Aus früheren Messungen wurde bei Covestro ein Reaktionsnetzwerk abgeleitet, welches als Basis für eine Modellierung der Trimerisierung von Hexamethyldiisocyanat (HDI) verwendet werden konnte.<sup>14</sup> Im KoPPonA 2.0-Projekt wurden die bisherigen Daten den jeweiligen Partnern (RUB-FVT und IMS-TUHH) für die Modellierung zur Verfügung gestellt. Wie *Tracht* und *Richter* beschrieben haben, geht man davon aus, dass die Trimerisierung von HDI einem anionischem Additionsmechanismus folgt, der durch einen Eliminierungsschritt früh beendet wird, um einen Ring zu bilden, der drei NCO-Gruppen bindet und als Trimer bezeichnet wird. Die freien NCO-Gruppen des Trimers können ebenso in eine Ringbildung involviert sein, sodass Oligomere gebildet werden. Da die Intermediate  $X_1 - X_3$  experimentell nicht erfassbar sind, wurde für die CFD- und Compartmentmodellierung eine stark vereinfachte Kinetik festgelegt.

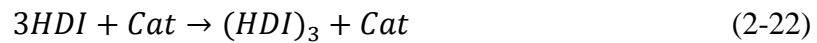


**Abbildung 55** Darstellung der Trimerisierung eines Diisocyanats gemäß einem anionischen Additionsmechanismus mit abschließendem Eliminierungsschritt.<sup>12</sup>

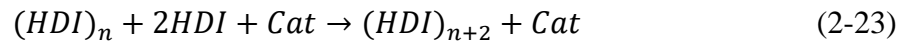
<sup>14</sup> U. Tracht, F. U. Richter, *Macromol. Symp.* 2013, 324, 33-40



Die vereinfachte Kinetik beschreibt eine direkte Entstehung der Produkte ohne Intermediate, setzt aber die Anwesenheit des Katalysators voraus. Für die Entstehung des Trimers ( $HDI_3$ ) ist der Reaktionsschritt daher



Und für die höheren Oligomere



Mit  $(HDI)_5$  als Pentamer,  $(HDI)_7$  als Heptamer usw. Neben der Oligomerisierung wurde mit der Bildung von  $\alpha$ -Nylon ein weiterer Belagsbildungsmechanismus identifiziert, welcher zu einer heterogenen Belagsbildung und somit zu einem Partikelaustritt führt. Anders als bei der Oligomerisierung, bei der der Eliminierungsschritt frühzeitig auftritt, kommt es bei der Bildung von  $\alpha$ -Nylon erst sehr spät zu diesem Schritt, sodass sich langkettige Moleküle bilden. Die stark von der Temperatur abhängigen Bildung des  $\alpha$ -Nylons wird vereinfacht durch einen Reaktionsschritt dargestellt



Anhand von Experimenten konnte festgestellt werden, dass die Bildung von  $\alpha$ -Nylon überwiegend bei Temperaturen unter  $60^\circ\text{C}$  auftritt und die Oligomerisierung kaum stattfindet. Bei höheren Temperaturen kommt es überwiegend zur gewollten Oligomerisierung und die Bildung des  $\alpha$ -Nylons ist gehemmt. Um diesen Mechanismuswechsel modellhaft beschreiben zu können, sind sowohl für die Oligomerisierung, als auch die Bildung des  $\alpha$ -Nylons Kinetikkonstanten für einen Temperaturbereich unter  $50^\circ\text{C}$  bestimmt worden (Low Temperature, LT) und für den Bereich über  $60^\circ\text{C}$  (High Temperature, HT). Mit einer Sigmoid-Funktion wird der temperaturabhängige Wechsel modellhaft beschrieben. Die Geschwindigkeitskonstante für einen Reaktionsschritt ergibt sich somit allgemein zu

$$k(T) = (1 - sig(T)) \cdot k_{0,LT} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,LT}}{R \cdot T}\right) + sig(T) \cdot k_{0,HT} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,HT}}{R \cdot T}\right) \quad (2-25)$$

Mit

$$sig(T) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{T - T_{shift}}{K}\right)} \quad (2-26)$$

Die Sigmoid-Funktion nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Für eine Temperatur unter  $50^\circ\text{C}$  liefert die Funktion einen Wert von fast 0, sodass lediglich der Mechanismus für niedrige Temperaturen vorhanden ist. Ab  $60^\circ\text{C}$  nimmt die Sigmoid-Funktion einen Wert von nahezu 1 an, sodass lediglich der Mechanismus für hohe Temperaturen vorhanden ist.





## Kinetikmessungen bei Covestro

Zu Beginn der Projektphase wurde eine bereits bei COVESTRO bestehende Laboranlage an die projektspezifischen Anforderungen zur Bestimmung von Reaktionskinetiken von Trimerisierungsreaktionen angepasst.

Die Anlage besteht aus einem 0,5 Liter Doppelmantel-Glasreaktor (Fa. Büchi), welcher bis zu einem Betriebsdruck von 6 bar und einer Betriebstemperatur von 200 °C betrieben werden kann. Die Beheizung des Reaktorinnenraums erfolgt über ein an den Doppelmantel angeschlossenes Thermostat. Die Temperaturregelung im Thermostat erfolgt anhand der im Reaktorinnenraum mit einem Thermoelement gemessenen Temperatur. Eine möglichst homogene Durchmischung im Reaktor wird mit einem über den Reaktordeckel eingelassenen Rührer gewährleistet. Zur prompten Dosierung von Chemikalien kann bei Bedarf ein bis 200°C beheizbarer Dosierbehälter aus Edelstahl mit einem zulässigen Druck von 10 bar verwendet werden. Als Standard-Detektionsmethode zur Online-Reaktionsverfolgung wurde ein ATR-MIR-Spektrometer (Fa. Bruker) in den experimentellen Aufbau integriert. Hierbei wird der IR-Strahl aus dem Probenraum des Spektrometers über einen eigens hierfür konstruierten Spiegeltisch in den im Reaktorboden eingelassenen ATR-Kristall umgelenkt. Des Weiteren kann über den Reaktordeckel eine Raman-Sonde in den Reaktor eingeführt und zusätzlich zur Online Reaktionsverfolgung genutzt werden. Zudem besteht die Möglichkeit aus dem Reaktor mittels einer Spritze Proben für Offline-Analysen zu entnehmen.

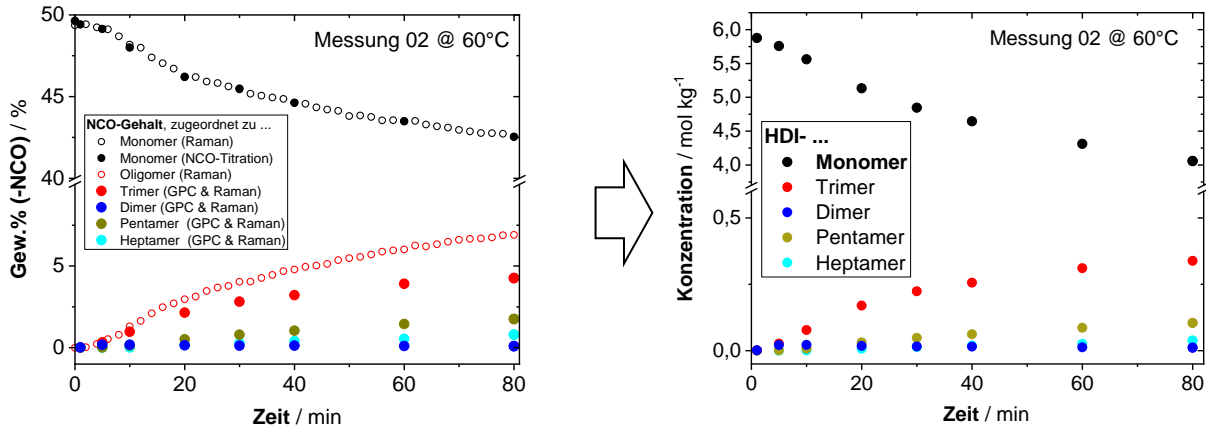
Die erste Versuchsreihe (Experiment 02-08) zur Bestimmung der Reaktionskinetik der katalysierten HDI-Trimerisierungsreaktion wurde bei 60°C unter Verwendung einer definierten Katalysatorkonzentration (Triton B/Methanol in 2-Ethylhexanol) durchgeführt. Hierbei wurde zunächst eine definierte Menge HDI im Reaktor vorgelegt und auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Anschließend wurde die Katalysator-Lösung über eine Öffnung im Reaktordeckel mittels einer Spritze zur HDI-Lösung hinzugegeben. Die Dosierzeit betrug ca. 3s.

Der Reaktionsfortschritt wurde zunächst mit beiden Spektroskopie-Methoden, Raman und ATR-MIR, Online aufgezeichnet. Bei letzterem zeigte sich, dass sich der im Aufbau integrierte ATR-Kristall nicht für die Messungen in hochkonzentrierten Isocyanat-Lösungen eignet. Sowohl die Carbonyl-Bande des Isocyanats, als auch die des während der Reaktion gebildeten Isocyanurats waren in der Signalsättigung. Die apparative Anpassung des Reaktorbodens zur Reduzierung der Anzahl der Lichtreflexionen im Kristall und der daraus resultierenden notwendigen Reduzierung der Absorbanz in der Probe ist bereits in Arbeit.

Zur Kalibrierung der erhaltenen Raman-Spektren wurden während der Reaktionszeit Proben aus dem Reaktor entnommen und deren Isocyanat-Gehalt titrimetrisch bestimmt. Unter der Annahme, dass das HDI ausschließlich zum Isocyanurat und Uretdion reagiert, konnten die Anteile an den in den Isocyanurat- und Uretdion-Ringen gebundenen NCO-Gruppen berechnet werden. Anhand von GPC-Analysen und der daraus erhalten Oligomer-Verteilungen wurden sowohl die HDI-Monomer-, -Trimer-, -Dimer-, -Pentamer- und -Heptamer-Konzentration zeitaufgelöst ermittelt.

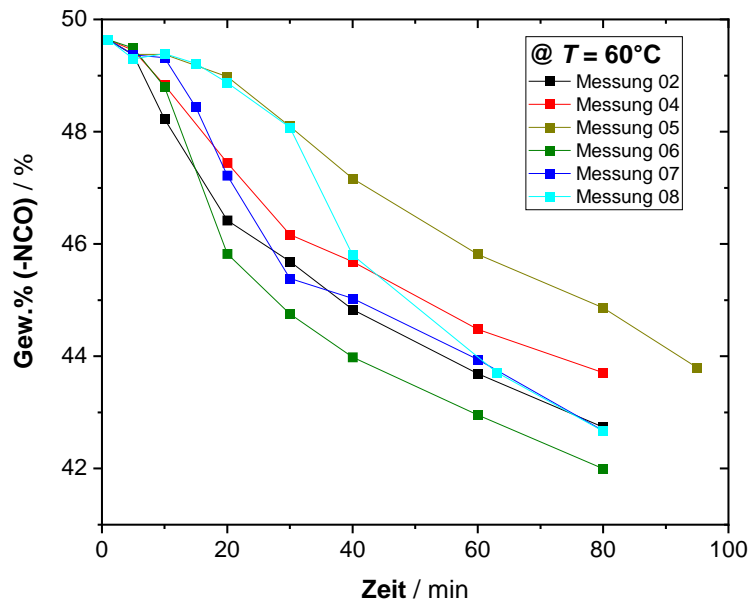
Die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile eines im Rahmen der Versuchsreihe durchgeführten Experiments sind in Abbildung 56 dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde der

Katalysator zudosiert. Erst nach einer Induktionszeit von ca. 5 min startete die Reaktion. Anschließend kam es zur erwarteten Abreaktion von HDI unter gleichzeitiger Bildung des Trimers und der höheren Oligomere (siehe Abbildung 56 rechts). Nach einer Reaktionszeit von 80 min wurde das Experiment durch die Zugabe einer Stopper-Lösung (Dibutylphosphat in Butylacetat) durch die vollständige Desaktivierung des Katalysators beendet.



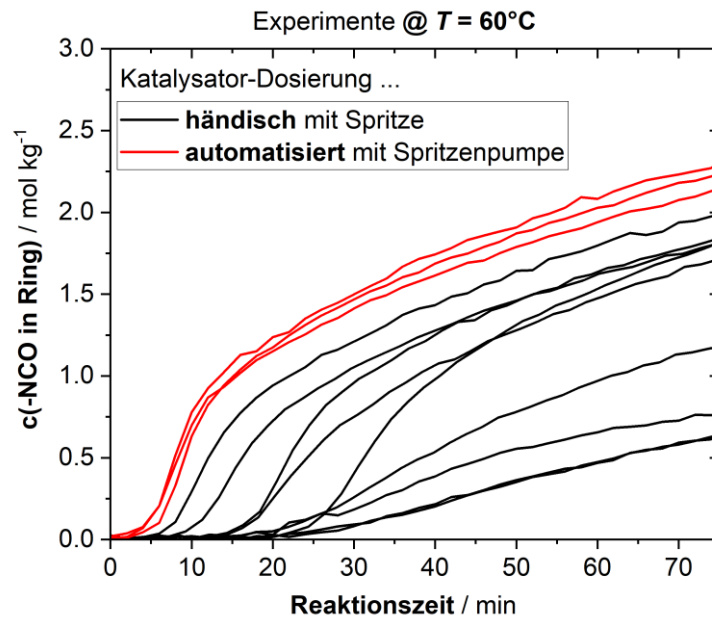
**Abbildung 56** Zeitlicher Verlauf des NCO-Gehalts in den HDI-Monomeren und -Oligomeren (**links**); Konzentrations-Zeit-Profile des HDI-Monomers, -Dimers, -Trimers, -Pentamers und -Heptamers (**rechts**). Als Detektionsmethoden wurde die Raman-Spektroskopie, NCO-Titration und GPC verwendet.

Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurde das Experiment unter gleichen Reaktionsbedingungen mehrmals wiederholt (siehe Abbildung 57). Es zeigten sich trotz der gleichen Reaktionsbedingungen deutliche Abweichungen im zeitlichen Verlauf der mittels Titration gemessenen Isocyanat-Gehalte. Ein Grund für die fehlende Reproduzierbarkeit könnte die Art der Katalysator-Dosierung sein. In allen Experimenten wurde der Katalysator händisch über eine Spritze zugegeben. Hierdurch können evtl. Abweichungen bzgl. der Dosierate und dem Ort der Dosierung auftreten, was wiederum zu einer veränderlichen Mischcharakteristik führen würde. Hieraus würden in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen unterschiedliche Induktionszeiten resultieren.



**Abbildung 57** Mittels Titration gemessener zeitlicher Verlauf des NCO-Gehalts in unterschiedlichen Messungen bei 60°C unter gleichen Bedingungen.

Der Einsatz einer Pumpe zur Dosierung der Katalysatorlösung anstelle der händischen Zugabe mit einer Spritze brachte die gewünschte Genauigkeit, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Die in den Experimenten mit automatisierter Katalysator-Dosierung erhaltenen Profile zeigen eine gute Übereinstimmung zueinander (vgl. Abbildung 57). Es zeigt sich eine deutliche Verbesserung insbesondere hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Retentionszeit.



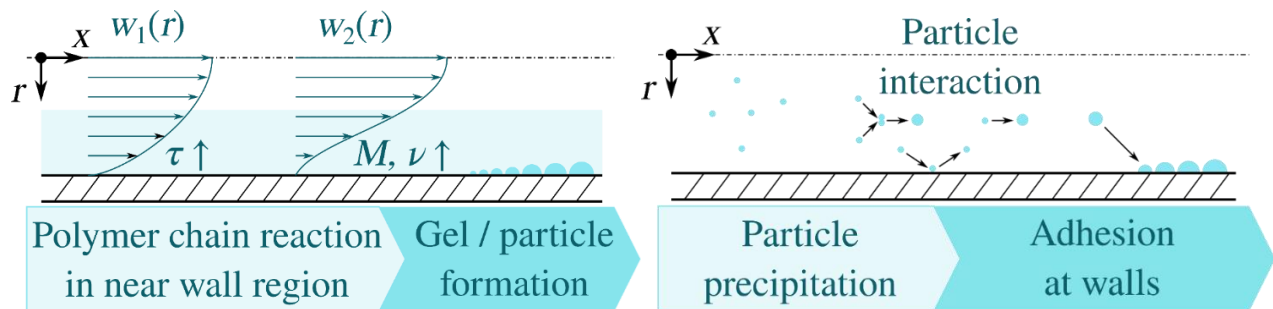
**Abbildung 58** Experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit-Profile der in den Isocyanurat-Ringen eingebauten NCO-Gruppen während der Trimerisierungsreaktion. Alle abgebildeten Profile wurden bei  $60^\circ\text{C}$  mit gleicher Katalysatorkonzentration mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gemessen.

Mit diesem experimentellen Aufbau wurden mehrere Versuchsreihen zur Vervollständigung der Kinetik für das Covestro-Stoffsystem aufgenommen, die den Partnern RUB-FVT und IMS-TUHH zur weiteren Auswertung zur Verfügung gestellt worden sind.

## 2.1.3.2 Skalenübergreifende Modellierung von Fluidodynamik und Belagsbildungsvorgängen durch Kombination von CFD, Reaktionskinetik und anderen Modellierungstechniken (AP3.4)

### 2.1.3.2.1 CFD-Modell der Verweilzeitstrecke

Für die Modellierung der Belagsbildung in der Verweilzeitstrecke (vgl. Kapitel 2.1.2.5) wird der beheizte Rohrreaktor mit statischen Einbauten der Firma Fluitec mixing + reaction solutions AG betrachtet. Der Mechanismus zur Entstehung von Fouling ergibt sich in diesem Teilprozess aus der Bildung von höheren HDI-Oligomeren und von  $\alpha$ -Nylon. Die Betriebsparameter ergeben sich aus Tabelle 7, wobei durch die vorgeschaltete Vormischstufe eine homogene Vermischung anzunehmen ist. Die Viskosität der Fluide kann zunächst als Newtonsche Viskosität angesehen werden und nimmt im Zuge der Oligomerisierung zu, wodurch homogene Belagsbildung auftreten kann (vgl. Abbildung 59 links).

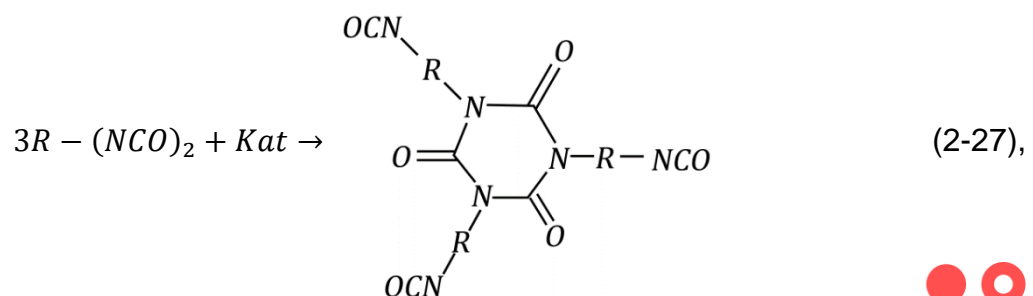


**Abbildung 59** Schema der homogenen Belagsbildung aufgrund von Polymerreaktionen (links) und Schema der heterogenen Belagsbildung aufgrund von Phasenseparation.

Aufbauend auf das einphasige reaktive Modell wird eine zweite Lagrange'sche Phase implementiert, um Phasenseparation abzubilden. Somit kann zusätzlich zur Euler'schen (kontinuierlichen) Phase eine Lagrange'sche (diskrete) Phase berechnet werden und Partikelfällung mittels diskreten 1D-Partikel modelliert werden. Somit wird heterogene Belagsbildung im Reaktor (Abbildung 59 rechts) adressiert.

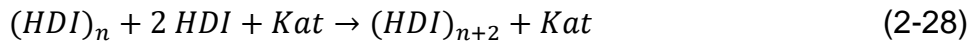
#### 2.1.3.2.1.1 CFD-Modell der homogenen Belagsbildung

In der Verweilzeitstrecke wird zunächst die Bildung der Oligomere modelliert, welche sich als katalytische Polymerisierung des HDI  $R - (NCO)_2$  darstellen lässt. Dabei ist das erwünschte Zielprodukt das HDI-Trimer



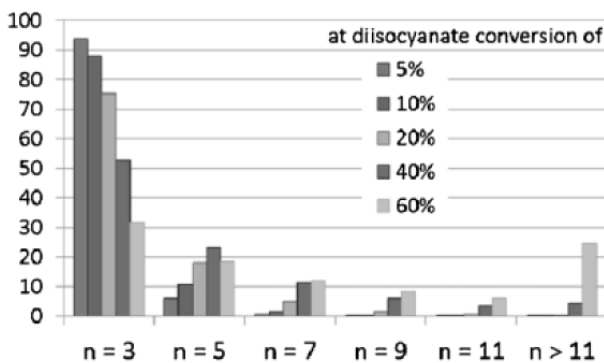


welches durch eine Ringbildung dreier HDI-Monomere entsteht, aber auch längerkettige Oligomere. Die HDI-Oligomere entstehen nach dem Schema

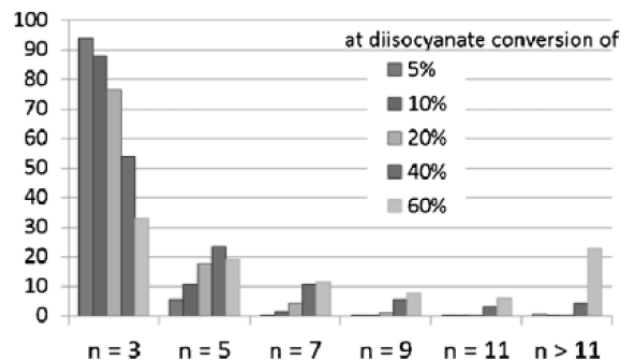


für  $n \in \mathbb{N}_U$  (Menge ungerader natürlicher Zahlen), wobei HDI die limitierende Komponente darstellt. Aus vorausgehenden Untersuchungen von COVESTRO<sup>15</sup> sind die Massenanteile höherer Oligomere bei verschiedenen HDI-Umsätzen bekannt (siehe Abbildung 60). Es treten bei den eingestellten Betriebspunkten nur sehr kleine Mengen an Oligomeren mit  $n > 9$  auf. Für die CFD-Simulation werden daher nur Oligomere bis zum Nonamer ( $n = 9$ ) abgebildet. Während die Stoffeigenschaften von HDI gut bekannt sind, gibt es nur wenige Daten über das gewünschte HDI-Trimer (2-27) und keine Informationen zu Zwischenprodukten und höheren Oligomeren (2-28).

wt% oligomer according to Schulz-Flory



wt% oligomer simulated with "NCO trapping"

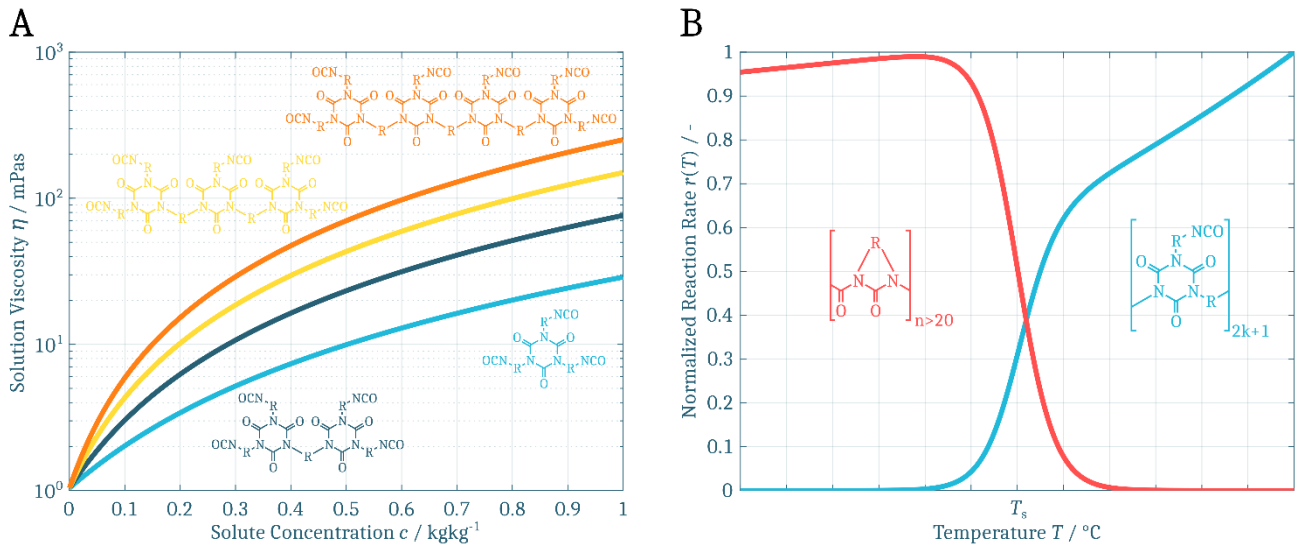


**Abbildung 60** Molekulargewichtsverteilung der HDI-Oligomere in Abhängigkeit vom HDI-Umsatz nach Modellierung von Tracht und Richter<sup>16</sup>,  $M = 168.2 \cdot n \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ : Trimer ( $n = 3$ ), Pentamer ( $n = 5$ ), Heptamer ( $n = 7$ ), usw.

Für die Modellierung wird ein Lösungsmittel-Ansatz gewählt, da der HDI-Umsatz durch Wahl der Betriebspunkte klein ist und HDI am Reaktorausgang im Überschuss vorliegt. Die Lösungsmittelviskosität des Modells ist in Abbildung 61 in Abhängigkeit der Oligomerkonzentration dargestellt.

<sup>15</sup> U. Tracht, F. U. Richter, Macromol. Symp. 2013, 324, 33-40.

<sup>16</sup> U. Tracht, F. U. Richter, Macromol. Symp. 2013, 324, 33-40.



**Abbildung 61** Modellerte Viskosität der Oligomerlösung (A) nach dem Lösungsmittelansatz in Abhängigkeit der verschiedenen Oligomerkonzentrationen und Kinetikkonstanten der Oligomerisierung und Alpha-Nylon in Abhängigkeit der Temperatur.

Mit dem gezeigten Lösungsmittelansatz wird ein einphasiges reaktives CFD-Modell des Fluitec Halbschalenreaktors mit CSE-XD/6 Mischelementen erstellt, welche Zonen erhöhter Viskosität aufgrund der fortgeschrittenen Polymerreaktion aufzeigt. Aufgrund der geringen Reynoldszahl ( $Re < 20$ ) wird ein stationär-laminare Impulsmodell gewählt. Das einphasige Modell zur Oligomerisierung verfolgt den Ansatz der homogenen Belagsbildung (Abbildung 59) und zeigt Zonen im Verweilzeitreaktor auf, die durch eine hohe Viskosität die Fluidodynamik beeinflussen. Die Viskosität der Lösung

$$\eta_{\text{solution}} = \eta_{\text{solvent}}(1 + \eta_{\text{sp}}) \quad (2-29)$$

ergibt sich aus der Viskosität des Lösemittels  $\eta_{\text{solvent}}$  und der spezifischen Viskosität  $\eta_{\text{sp}}$  der gelösten Stoffe. Die spezifische Viskosität ist nicht bekannt und wird aus der Expansion der Huggins-Gleichung modelliert

$$\eta_{\text{sp}} = [\eta]c + \kappa \cdot ([\eta]c)^2, \quad (2-30)$$

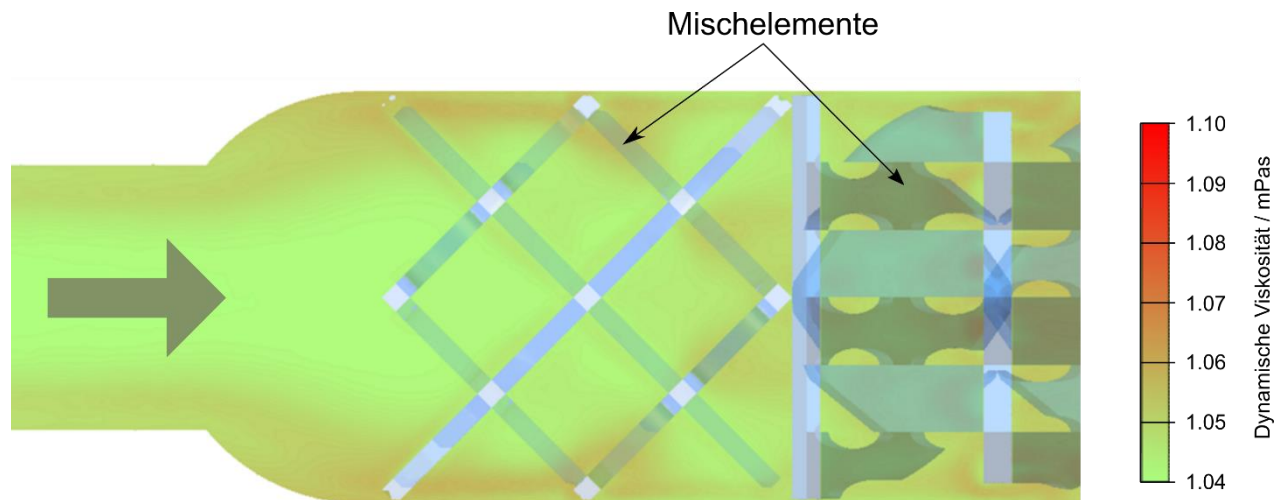
welche die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität und den Staudingerindex  $[\eta]$  der gelösten Stoffe berücksichtigt. Hierbei ist  $\kappa$  eine empirische Konstante und wird aus den bekannten Viskositätsdaten der Lösung abgeschätzt. Der Staudingerindex kann für Polymere nach Han<sup>17</sup> in Abhängigkeit der Molmasse des gelösten Oligomers mit der Mark-Houwink-Gleichung

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (2-31)$$

bestimmt werden. Der Exponent  $\alpha$  liegt für Lösungsmittel zwischen 0.5 und 2 und gibt eine Aussage über die Flexibilität der Kette. Im CFD-Modell wird die Mischviskosität (2-29) - (2-31)

<sup>17</sup> C. Han, Polymer 1979, 20, 1083-1086.

in Abhängigkeit der berechneten Chemie durch eine User Defined Function (UDF) in den Solver integriert.



**Abbildung 62** Qualitativer Viskositätsanstieg im Querschnitt der Einlaufstrecke des Fluitec Halbschalenreaktors mit CSE-XD/6 Mischelementen bei stationär-laminarem CFD-Modell.

Da die Rechnung mit mehreren Spezies sehr aufwändig ist, werden zunächst nur vier Mischelemente modelliert, um die Rechenzeit zu reduzieren. Eine Viskositätskontour in der Einlaufzone auf der Mittenebene des Reaktors ist in Abbildung 62 dargestellt. Es zeigt sich ein Viskositätsanstieg in Wandnähe des Einlaufs. Hier stößt die strikt laminare Strömung auf eine Kanalaufweitung und das erste Mischelement. Im Verweilzeitreaktor von Fluitec zeigt sich eine sehr gute radiale Vermischung, lediglich die Einlaufzonen bieten bei kleinen Reynoldszahlen Angriffsfläche zu homogener Belagsbildung. Im weiteren Verlauf der Reaktorlänge (d.h. nach den nächsten drei Mischelementen) steigt die Viskosität kontinuierlich an aufgrund der fortschreitenden Reaktion, jedoch ist die radiale Viskositätsverteilung nahezu homogen.

Belagsbildung wird in dem Modell nicht abgebildet, da die Zeitskalen der Belagsbildung weit über die der CFD-Simulation hinaus gehen. Es kann lediglich ein Hinweis auf Zonen mit erhöhter Viskosität und langer Verweilzeit geben. Das am IMS-TUHH erstellte Modell wird an die RUB-FVT übergeben, wo ein Compartmentmodell zur effizienten Berechnung des gesamten Reaktors erstellt wird (siehe Kapitel 2.1.3.4).

#### 2.1.3.2.1.2 CFD-Modell der heterogenen Belagsbildung

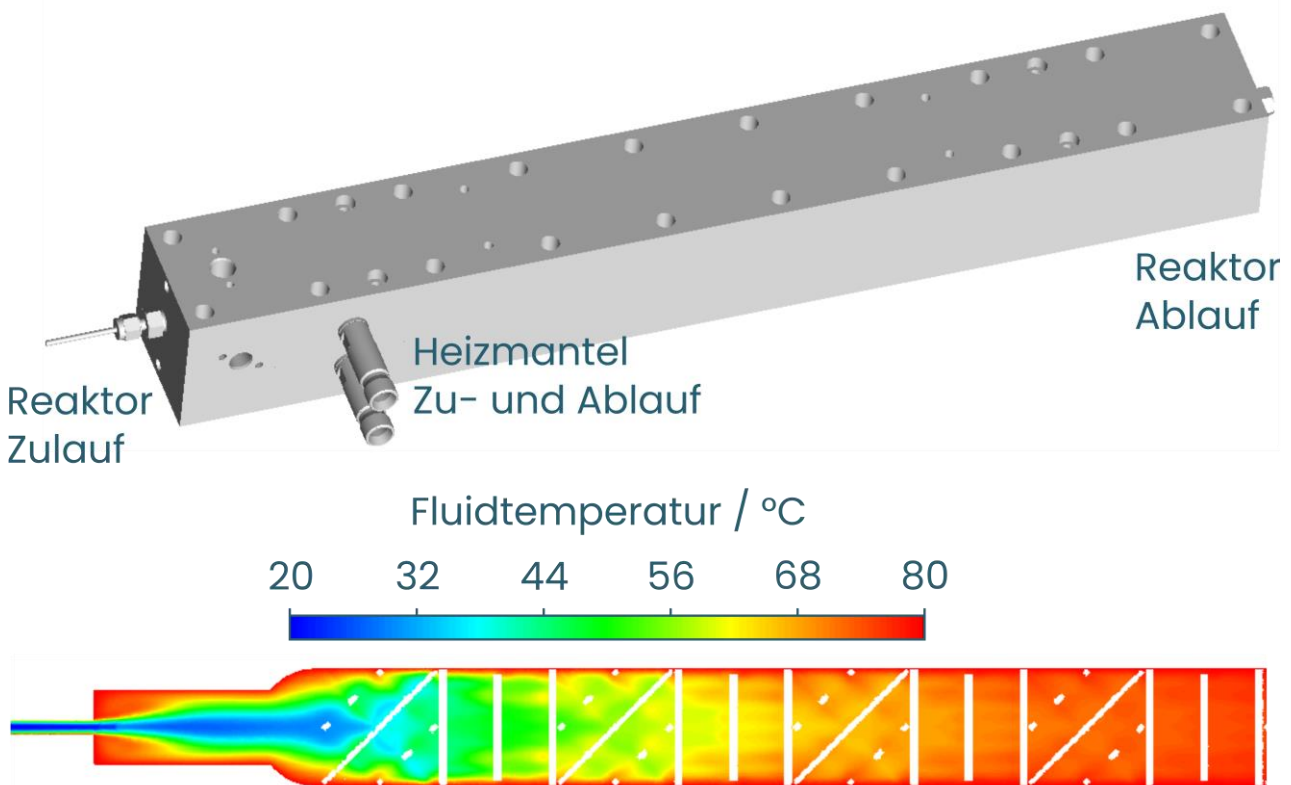
Zusätzlich zur Oligomerisierung (2-27) und (2-28) wird ein weiterer Belagsbildungsmechanismus identifiziert. Bei den eingestellten Betriebspunkten wird im Experiment ein Feststoff identifiziert, der als Alpha-Nylon<sup>18</sup> bezeichnet wird. Im CFD-Modell wird Alpha-Nylon als diskrete HDI-Kette  $(HDI)_{20}$  als Parallelreaktion



<sup>18</sup> M. Widemann et al., ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018, 6, 9753-9759.

betrachtet. Die Kettenlänge von 20 HDI-Molekülen wird im Projekt als Grenzlänge für Feststofffällung festgelegt. Die detaillierte Kinetik ist in Kapitel 2.1.3.1 beschrieben. Da Alpha-Nylon ( $HDI$ )<sub>20</sub> nur in sehr kleinen Mengen auftritt, wird auf eine Modellierung der Stoffdaten in der Euler'schen Phase verzichtet.

Für das Modell wird die Einlaufstrecke des Verweilzeitreaktors (50 mm) mit einer Reaktorlänge von 12 Mischelementen (150 mm) betrachtet. Somit werden Einlaufeffekte, sowie ein quasi-stationärer Zustand im Reaktor berücksichtigt, der für die gesamte Verweilzeitstrecke (3 m) extrapoliert und validiert werden kann. Das existierende Modell (Kapitel 2.1.3.2.1.1) wird erweitert, um die kalte Einlaufströmung in den beheizten Reaktor und die Reaktionswärme abzubilden. Abbildung 63 zeigt den Halbschalenreaktor und die verwendete Geometrie für das CFD-Modell. Das Monomer wird bei Umgebungstemperatur ( $T_U = 20\text{ °C}$ ) in den Reaktor geleitet, die Wandtemperatur des Reaktors wird auf die jeweilige Reaktionstemperatur eingestellt (z.B.  $T_R = 80\text{ °C}$ ). Die weiteren Spezifikationen des CFD-Modells sind in Tabelle 10 aufgelistet.



**Abbildung 63** (Oben) Halbschalenreaktor mit Ein-, Auslass und Heizmantel; (Unten) Mittenschnitt der CFD-Geometrie mit Temperaturkontur.

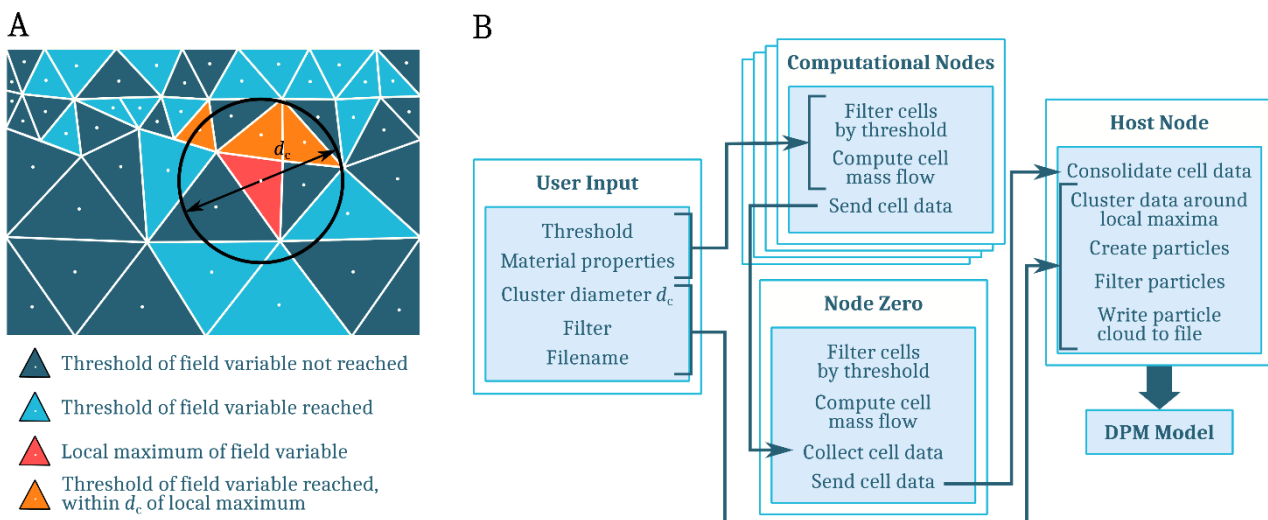
**Tabelle 10** Modellspezifikation der Oligomerisierung im Verweilzeitreaktor.

Software	ANSYS Fluent	v2021r2
----------	--------------	---------

<b>Modelle und Solver</b>	laminar Wandtemperatur reaktiv	stationär-SIMPLE konstant explizit
<b>Stoffdaten und Kinetik</b>	Viskosität Diffusivität Wärmeleitfähigkeit Reaktionssystem	siehe Abbildung 61 $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ $\lambda_i = \text{const}$ (2-27), (2-28), (2-32)
<b>Diskretisierung und Relaxation</b>	Impulstransport Energietransport Stofftransport	2nd Order 2nd Order, 90 % 2nd Order, 95 %

Aufbauend auf dem einphasigen reaktiven Modell mit Lösungsmittelansatz wird eine zweite Lagrange'sche Phase implementiert, um Phasenseparation abzubilden. Als Basis der Lagrangeschen Phase wird das Discrete Phase Model (DPM) von ANSYS Fluent genutzt. Das DPM kann auf der Eulerschen (kontinuierlichen) Phase eine Lagrangesche (diskrete) Phase berechnen, wenn kleine Volumenanteile (bis etwa 10 %) der diskreten Phase vorliegen. Dabei können die diskreten 1D-Partikel mit der Eulerschen Phase interagieren und mit verschiedenen Volumenkräften beaufschlagt werden. Somit wird heterogene Belagsbildung im Reaktor (Abbildung 59 rechts) adressiert.

Standardmäßig (ANSYS Fluent) können Partikel nur an Flächen oder an Punkten bzw. Punktescharen initialisiert werden. Daher werden für das Phasenfällungsmodell User Defined Functions (UDF) programmiert, welche kompiliert werden und den Solver ergänzen.



**Abbildung 64** Arbeitsfluss des Phasenfällungsmodells: Lokale Konzentrationsmaxima (A) werden innerhalb eines Radius als Partikel zusammengefasst und durch die UDF (B) in ein Injection File geschrieben.

Die UDF nutzt die konvergierte Lösung eines reaktiven stationären CFD-Modells und generiert anhand des Konzentrationsfeldes einer Spezies, die ausfällt, eine Partikelwolke und schreibt ein sog. Injection File. Die Injection File beinhaltet die Informationen über Position, Größe und Zustandsparameter der einzelnen Partikel. Dabei werden Partikel, welche um ein Konzentrationsmaximum in der Euler'schen Phase lokalisiert werden (Abbildung 64 A) zu einem größeren Partikel zusammengefasst, um den Einfluss des Rechengitters zu umgehen

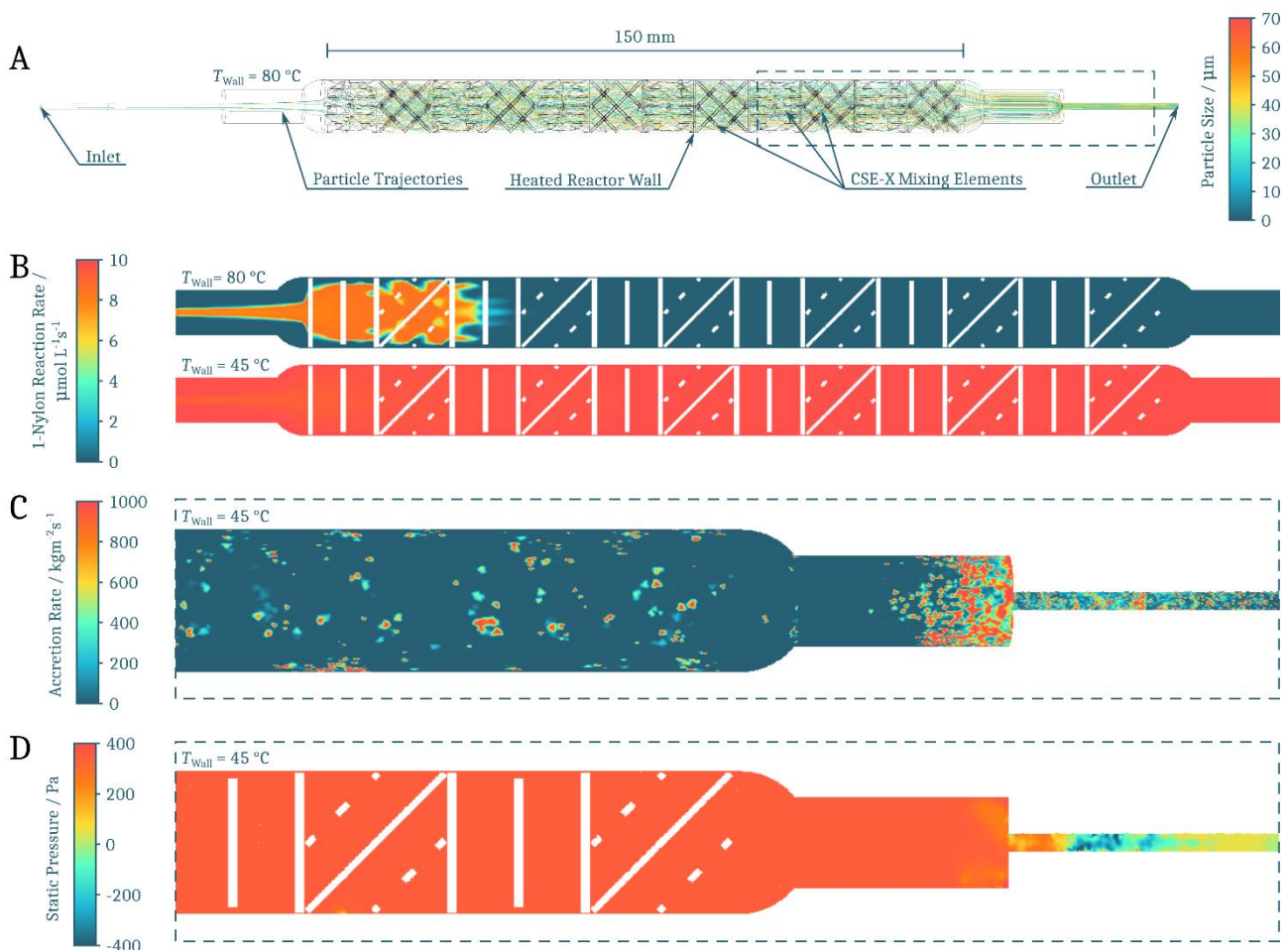


und die Rechenzeit zu optimieren. Das allgemeine Schema der UDF für parallele Simulation ist in Abbildung 64 B skizziert.

Anschließend kann die Partikelwolke im DPM-Modell von ANSYS Fluent integriert werden. Das Kriterium für heterogene Belagsbildung bildet die Partikel-Wand-Interaktion und wird als Partikelbelastung auf den Oberflächen der Mischelemente quantifiziert. Der Belastungsparameter

$$r_{\text{acc}} = \sum_1^{n_p} \frac{\dot{m}_p f(d_p, \gamma)}{A} \quad (2-33)$$

ist eine Funktion des Partikelmassenstroms  $\dot{m}_p$ , des Partikeldurchmessers  $d_p$ , des Aufschlagwinkels  $\gamma$  sowie der belasteten Wandfläche (bzw. Gitterzellfläche) aller Partikel. So kann die lokale Partikelgrößenverteilung und heterogene Belagsbildung lokal modelliert werden. Die Kopplung des Reaktionsmodelles und des Euler-Lagrange'schen Modells erfolgt durch eine User Defined Functions (UDF), welche in den Solver integriert wird. Die Modellierung der Partikel-Partikel und Partikel-Wand-Interaktion wird nicht weiter betrachtet. Hierzu stehen die generischen Modelle in ANSYS Fluent zur Verfügung.



**Abbildung 65** (A) Geometrie und Partikeltrajektorien, (B) Bildungsrate von Alpha-Nylon bei verschiedenen Temperaturen, (C) Wandbelastung des Reaktorausgangs bei 45 °C, (D) Druckverlust der Euler'schen Phase mit gekoppelter Partikelfällung bei 45 °C.



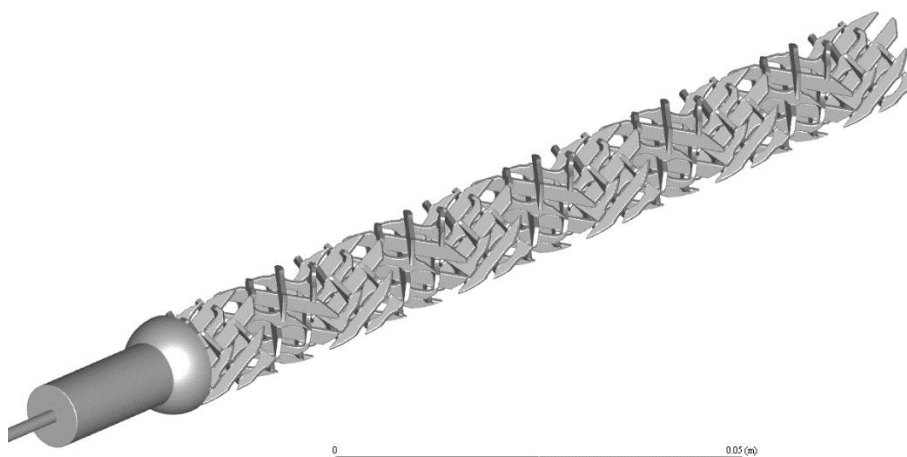
Abbildung 65 zeigt die Simulation heterogenen Foulings im Verweilzeitreaktor. Abhängig von der Reaktortemperatur wird die Bildung von Alpha-Nylon unterdrückt oder bevorzugt (vgl. Kinetik in Abbildung 61 B). Bei 45 °C zeigt sich eine hohe Bildungsrate von Alpha-Nylon und dementsprechend auch eine hohe Partikelbelastung an der Reaktorwand. Durch die Kopplung der Lagrange'schen Phase mit der Euler'schen Phase lässt sich in einem stationär-laminaren Modell die Verstopfung des Reaktors und der damit einhergehende Druckverlust durch eine CFD-Simulation demonstrieren. In Laborversuchen kann durch Öffnen des Halbschalenreaktors nach der Verstopfung der Ort der Belagsablagerung qualitativ validiert werden.

### 2.1.3.3 Implementierung der erarbeiteten CFD-Modelle bei Covestro

Um die spätere Nutzung der an der TUHH entwickelten CFD-Modelle für die Anwendung bei Covestro sicherzustellen, wurden Testrechnungen mit den erhaltenen Routinen durchgeführt. Der Fokus lag dabei auf der Erprobung der in C++ geschriebenen User-Defined Functions (UDFs) für die Reaktionskinetik (insbesondere hinsichtlich des temperaturabhängigen „Switches“ für die Umschaltung zwischen langsamer und schneller Kinetik gemäß Abschnitt 2.1.3.1), für die Berechnung der Gemischviskosität sowie für das Particle Seeding zur Generierung von Partikeln, abhängig von der lokalen Konzentration an alpha-Nylon. Alle drei UDFs wurden anhand von Beispielrechnungen auf Covestro-Hardware getestet, wobei die Beispiele als komplette Datensätze (Geometrie, Stoffdaten, Betriebsdaten etc.) in den entsprechenden Formaten des verwendeten kommerziellen CFD-Codes (Ansys Fluent 2021R1) von der TUHH übernommen wurden.

#### 2.1.3.3.1 Basis-Annahmen

Als Beispiel-Geometrie wurde ein Fluitec-Mischer vom Typ CSE-XD/6 verwendet, der mit einer Kette von 11 Mischelementen ausgestattet war und mittels eines Tetraeder-Gitters mit 37 Mio. Zellen abgebildet wurde. Die grundsätzliche Geometrie ist in Abbildung 66 dargestellt:



**Abbildung 66** CFD-Geometrie des untersuchten Fluitec-Mischers

Randbedingungen und Lastannahmen sind in Tabelle 11 zusammengestellt:

**Tabelle 11** Randbedingungen und Lastannahmen der CFD-Rechnung für den Fluitec-Mischer

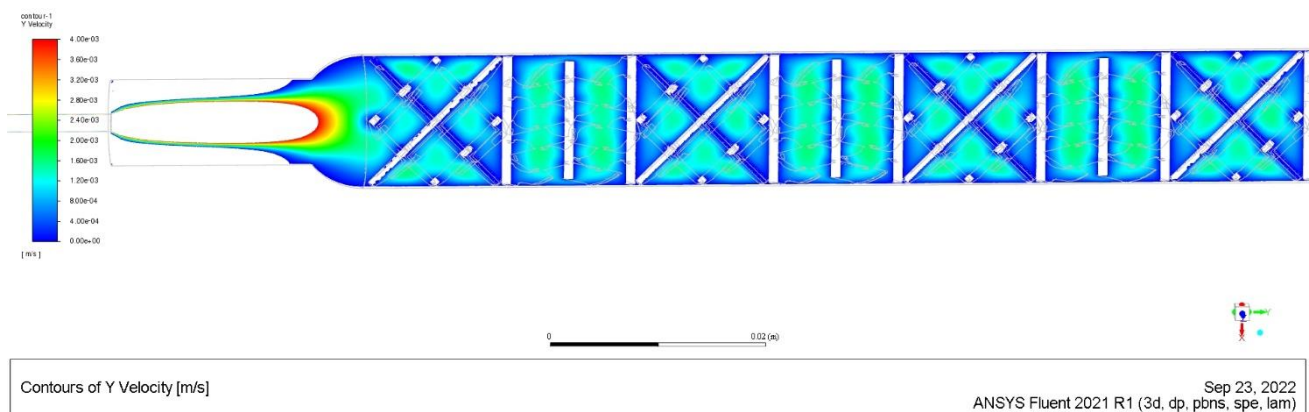
Inlet HDI Flow Velocity [m/s]	0,0441211
HDI Inlet Cross-Sectional Area [m <sup>2</sup> ]	2,07E-06
Inlet Diameter [m]	0,00162
HDI Inlet Flow Rate [m <sup>3</sup> /h]	3,29E-04
HDI Inlet Temperature [°C]	20
HDI Inlet Density [kg/m <sup>3</sup> ]	1031
HDI Inlet Mass Flow Rate [kg/h]	0,339
Outlet Pressure [mbar abs.]	1013,25
Reactor Wall Temperature [°C]	80

Das HDI wird kalt in den Reaktor gefahren und muss sich im auf 80 °C beheizten Reaktor zunächst aufwärmen, so dass die temperaturabhängigen Oligomerisierungs-Reaktionen entsprechend verzögert starten.

Die einphasige Berechnung mit Reaktionskinetik gemäß den Abschnitten 2.1.3.1 und 2.1.3.2.1.1 wurde stationär unter Annahme laminarer Strömung durchgeführt. Bis zur weitestgehenden Konvergenz waren ca. 5300 Iterationsschritte erforderlich, was auf einem Standard-Windows-PC mit 4 Prozessoren (Taktfrequenz 3,6 GHz) und 64 GB Hauptspeicher einer Rechenzeit von ca. 8 Tagen entsprach. Der Rohdatensatz umfasste ca. 5,4 GB.

### 2.1.3.3.2 Auswertung der einphasigen Rechnung mit Reaktionskinetik

Für die Auswertung der Rechnung wurde als erstes die Verteilung der axialen Geschwindigkeit auf der Mittelebene des Mixers untersucht; die entsprechende Darstellung findet sich in Abbildung 67:



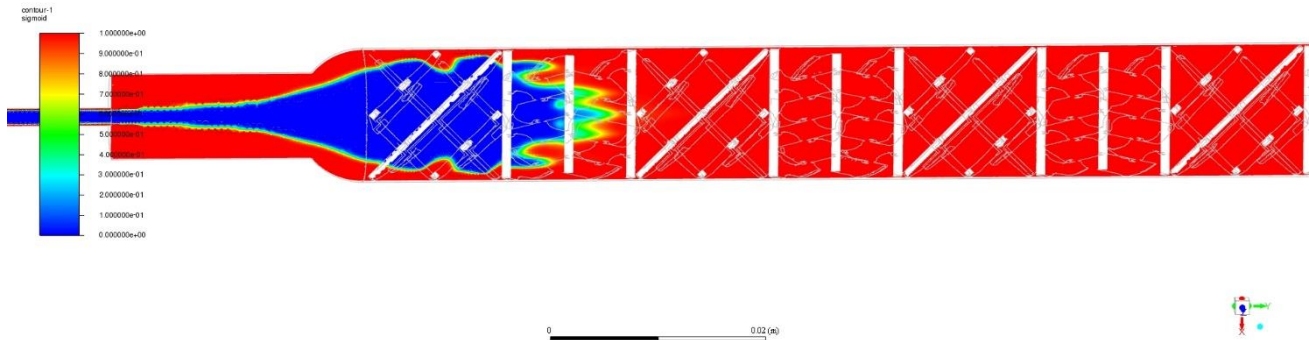
**Abbildung 67** Axiale Geschwindigkeit auf der Mittelebene des Mixers, limitiert von 0 bis 4 mm/s

Die weißen Regionen am Eintritt links zeigen auf der Achse den Bereich des eintretenden Strahls mit hoher Geschwindigkeit und in Wandnähe an der sprunghaften Erweiterung ein großes ringförmiges Rückströmgebiet, welches durch diesen Strahl induziert wird. Bereits das erste Mischelement sorgt für eine gute Vergleichmäßigung der Geschwindigkeit über den vollen Querschnitt des Mixers, welche über die gesamte betrachtete Mischlänge (7 Elemente) beibehalten wird. In Wandnähe sowohl der Mischereinbauten als auch des





Der aus der in Abbildung 70 dargestellten Temperaturverteilung resultierende Verlauf der sigmoidalen Switch-Funktion zum temperaturabhängigen Umschalten zwischen langsamer und schneller Reaktionskinetik gemäß Abschnitt 2.1.3.1 ist in Abbildung 70 wiedergegeben:

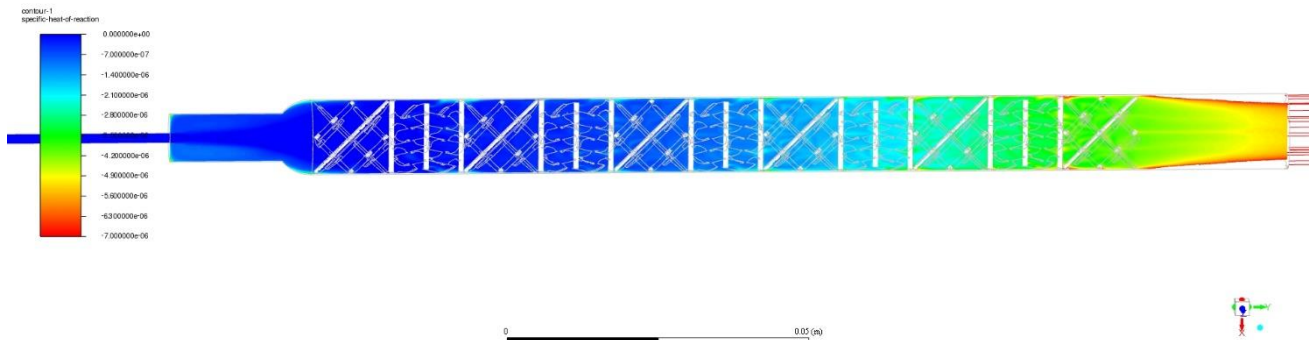


Contours of sigmoid

Sep 23, 2022  
ANSYS Fluent 2021 R1 (3d, dp, pbns, spe, lam)

**Abbildung 70** Verlauf der sigmoidalen Switch-Funktion zum Umschalten zwischen langsamer und schneller Kinetik auf der Mittelebene des Mischers

Es ist ersichtlich, dass die langsamen Reaktionskinetiken nur in der Eintrittsleitung, im Strahlbereich hinter der sprunghaften Rohrerweiterung sowie in den ersten zwei Mischelementen zum Einsatz kommen (blaue Bereiche); im größten Teil des Mischers kommen aufgrund der hohen Temperaturen die schnellen Reaktionskinetiken zum Tragen (rote Bereiche), gemittelte Werte (grüne und gelbe Bereiche) sind nur sehr gering vertreten. Die lokale Verteilung der Reaktionsenthalpie kann Abbildung 71 entnommen werden:



Contours of specific-heat-of-reaction

Sep 23, 2022  
ANSYS Fluent 2021 R1 (3d, dp, pbns, spe, lam)

**Abbildung 71** Verteilung der Reaktionsenthalpie auf der Mittelebene des Fluitec-Mischers (Farbskala limitiert auf 0 bis  $7e-6$  W/m<sup>3</sup>)

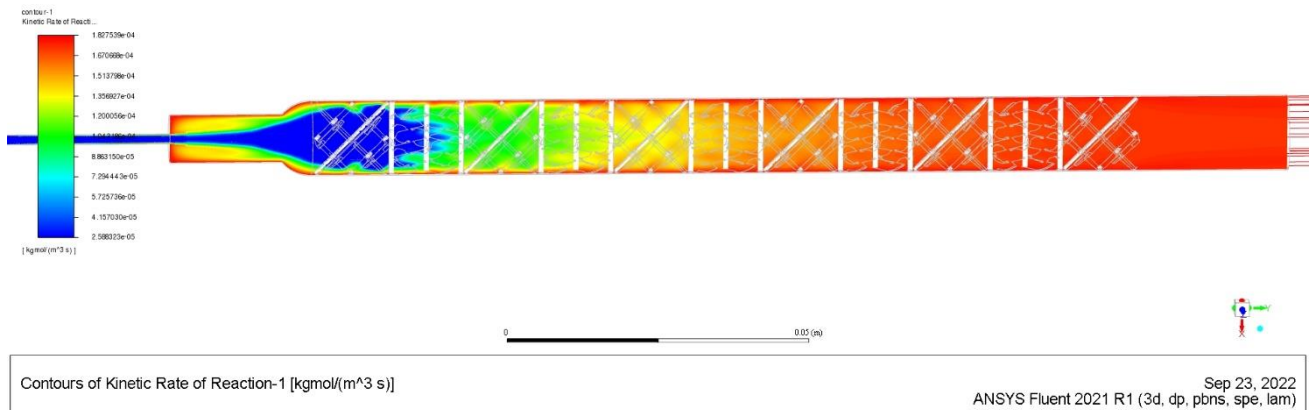
Die Werte der Reaktionsenthalpie sind generell negativ, was in der Notation der verwendeten Software (Ansys Fluent) endotherme Reaktionen bedeutet. Betragsmäßig erhöhte Werte der Reaktionsenthalpie lassen sich in der ringförmigen Totzone hinter der sprunghaften Rohrerweiterung am Eintritt sowie stromab in den hinteren Mischelementen finden (weiße Bereiche), wo die Temperatur auf dem vollen Querschnitt soweit angestiegen ist, dass die Reaktionen in signifikantem Umfang ablaufen. Die generelle Größenordnung der Reaktionswärmen ist mit einigen mW/L als sehr niedrig einzustufen. Auffällig ist, dass im hinteren Reaktorbereich nach dem Ende der Mischerkette in Wandnähe die betragsmäßig



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

höchsten Werte der Reaktionsenthalpie festzustellen sind; dies ist auf die vergleichsweise hohe Verweilzeit in Wandnähe aufgrund des sich ausprägenden laminaren (parabolischen) Geschwindigkeitsprofils in diesem Bereich zurückzuführen. Bei der weiteren Auswertung und Bewertung der Reaktionen im Mischer muss die Verfälschung durch diesen Bereich berücksichtigt werden.

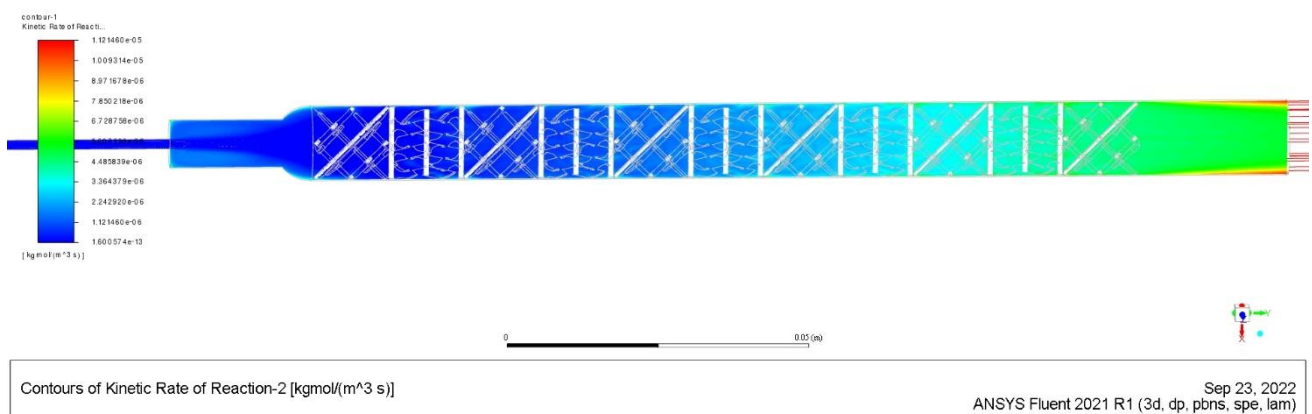
Die Detailauswertung der Reaktionen beginnt mit der Auftragung der Trimerisierungsreaktion (Reaktion (2-27)) wie in Abbildung 72 gezeigt:



**Abbildung 72** Reaktionsrate der Trimerisierungsreaktion (Reaktion (2-27)) auf der Mittelebene des Mixers

Es ist ersichtlich, dass die Reaktion erst bei höheren Temperaturen signifikant in Gang kommt, also im Bereich der ringförmigen Totzone an der sprunghaften Durchmessererweiterung am Eintritt sowie ab dem dritten Mischelement auf dem vollen Reaktorquerschnitt.

Der örtliche Verlauf der Pentamerisierungsreaktion (Reaktion (2-28)) ist in Abbildung 73 dargestellt:

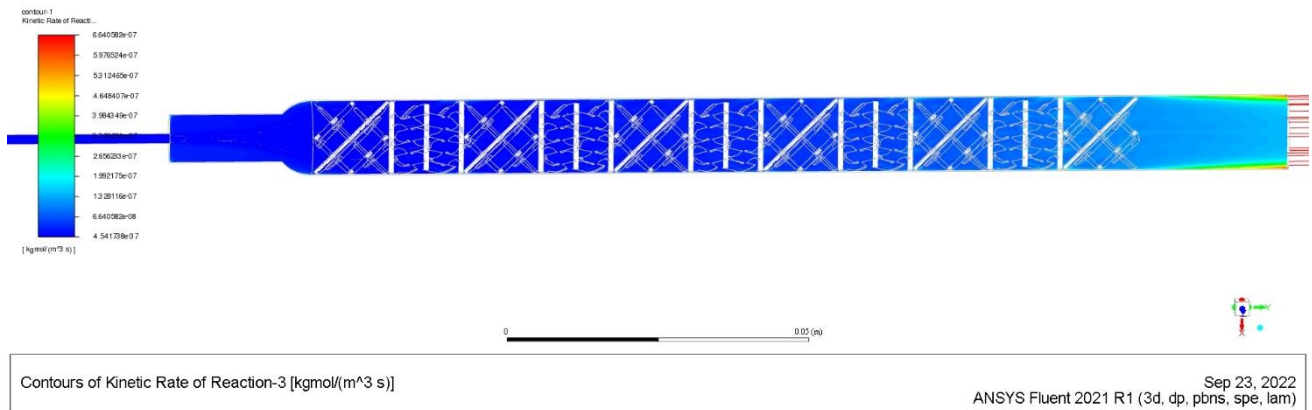


**Abbildung 73** Reaktionsrate der Pentamerisierungsreaktion (Reaktion (2-28)) auf der Mittelebene des Mixers

Ähnlich der Trimerisierung findet auch die Pentamerisierung in der ringförmigen Totzone am Eintritt sowie ab dem dritten Mischelement auf dem vollen Reaktorquerschnitt statt, wobei die Reaktionsrate bis zum Austritt weiter ansteigt und das globale Maximum erst in der laminaren

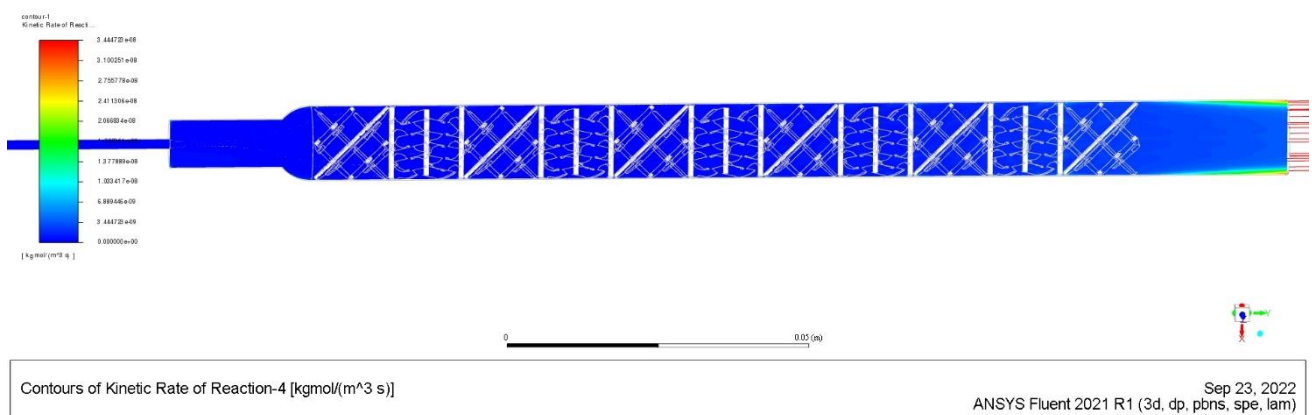
aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Wandgrenzschicht hinter dem Ende der Mischerkette auftritt. Die Größenordnung der Reaktionsraten liegt um mehr als eine Zehnerpotenz niedriger als bei der Trimerisierung. Die Verteilung der Heptamerisierungsreaktion (Reaktion (2-28)) kann der Abbildung 74 entnommen werden:



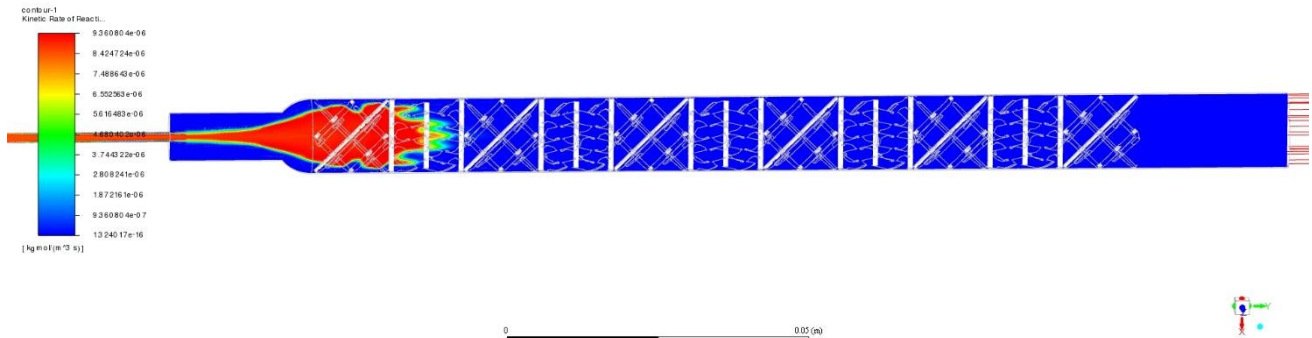
**Abbildung 754** Reaktionsrate der Heptamerisierungsreaktion (Reaktion (2-28)) auf der Mittelebene des Mixers

Die Bildung des Heptamers startet erst sehr weit stromab nach ca. 8 Mischelementen in signifikantem Umfang; wie bei der Pentamerisierung tritt das globale Maximum erst in der laminaren Wandgrenzschicht kurz vor dem Austritt auf. Die maximale Reaktionsrate bei der Bildung des Heptamers ist um einen Faktor von ca. 300 geringer als die der Trimerisierung. Nochmals deutlich geringer sind die Reaktionsraten bei der Bildung des Nonamers, wie der Abbildung 76 entnommen werden kann:



**Abbildung 76** Reaktionsrate der Nonamerisierungsreaktion (Reaktion (2-28)) auf der Mittelebene des Mixers

Die Reaktion tritt erst in der laminaren Wandgrenzschicht hinter dem Ende der Mischerkette in nennenswertem Umfang auf; die maximale Nonamerisierungs-Reaktionsrate liegt um einen Faktor von ca. 5000 niedriger als die der Trimerisierung. Deutlich anders als bei den zuvor betrachteten Reaktionen sieht die Reaktionsraten-Verteilung für die Bildung von alpha-Nylon aus (Reaktion (2-32)), wie in Abbildung 77 dargestellt:



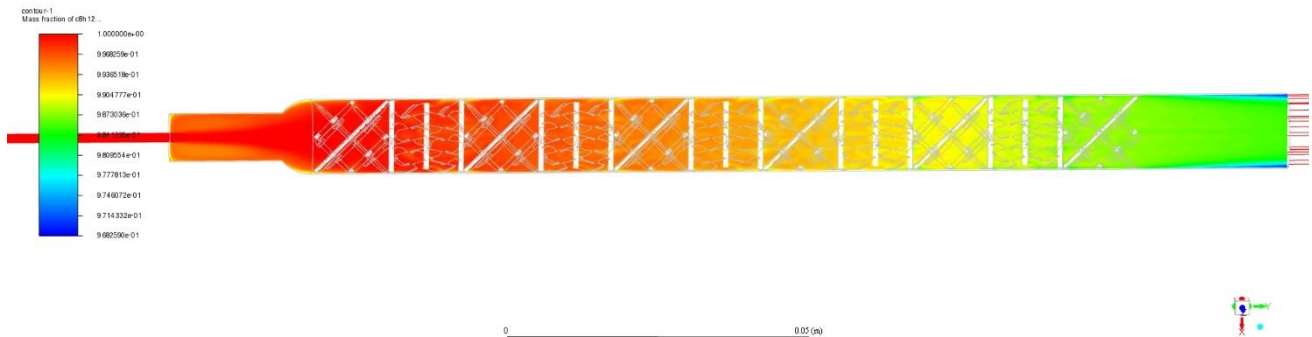
Contours of Kinetic Rate of Reaction-5 [kgmol/(m<sup>3</sup> s)]

Sep 23, 2022  
ANSYS Fluent 2021 R1 (3d, dp, pbns, spe, lam)

**Abbildung 77** Reaktionsrate der Bildung von alpha-Nylon (Reaktion (2-32)) auf der Mittelebene des Mixers

Die Reaktionsrate für die Bildung von alpha-Nylon ist nicht von der sigmoidalen Switch-Funktion abhängig. Die Reaktionsraten sind mit einer Größenordnung von  $1e-6$  kmol/(m<sup>3</sup>s) sehr niedrig, und die Bildung von alpha-Nylon findet in signifikanten Umfang nur im kalten Bereich des Eintritts und der ersten zwei Mischelemente statt.

Entsprechend den Reaktionsraten entwickeln sich auch die Konzentrationsverteilungen über die Länge des Reaktors. Abbildung 78 zeigt die Verteilung des Edukts HDI:



Contours of Mass fraction of c8h12n2o2

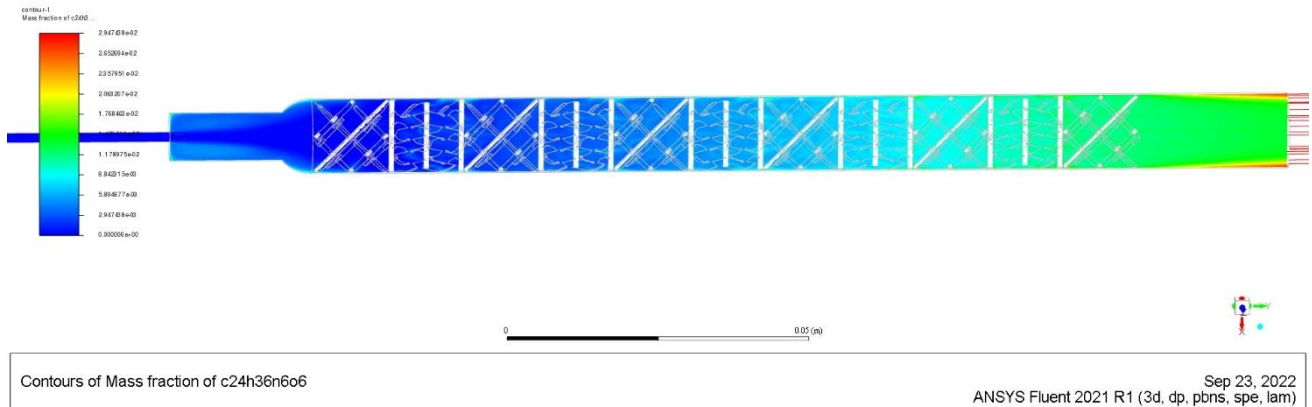
Sep 23, 2022  
ANSYS Fluent 2021 R1 (3d, dp, pbns, spe, lam)

**Abbildung 78** Konzentration des Edukts HDI auf der Mittelebene des Mixers

Die Konzentration von HDI nimmt erst in den Bereichen ab, in denen die Reaktionstemperatur hinreichend hoch ist, also in geringem Maße in der ringförmigen Totzone am Reaktoreintritt sowie in stärkerem Umfang ab dem dritten Mischelement auf dem vollen Reaktorquerschnitt. Die niedrigsten HDI-Konzentrationen sind in der laminaren Wandgrenzschicht kurz vor dem Austritt zu erkennen; mit immer noch 96,8 Gew.-% ist die Konzentration auch dort aber immer noch hoch, der Umsatz ist wie erwartet gering.

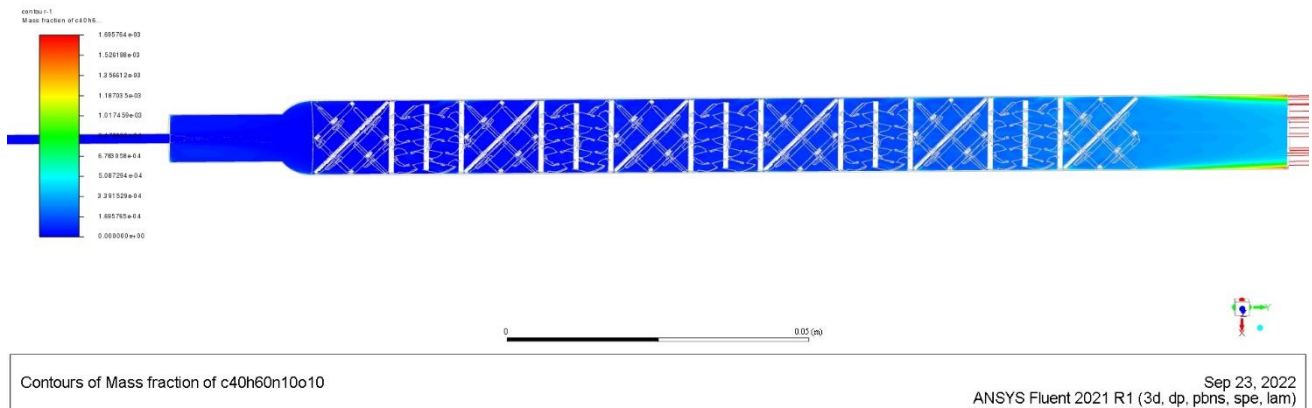
Die Konzentration des Zielprodukts HDI-Trimer steigt mit der Verweilzeit, entsprechend sind Bereiche hoher Konzentration in der ringförmigen Totzone am Reaktoreintritt sowie zunehmend über die Mischerlänge festzustellen, wie in Abbildung 79 dargestellt:

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 79** Konzentration des Zielprodukts HDI-Trimer auf der Mittelebene des Mischers

Die maximale HDI-Trimer-Konzentration tritt in der laminaren Wandgrenzschicht hinter dem Ende der Mischerkette auf; mit einem Wert von 2,95 Gew.-% ist sie allerdings erwartungsgemäß niedrig. Die über den Austrittsquerschnitt gemittelte HDI-Trimer-Konzentration ist mit 1,7 Gew.-% niedriger; die für den Umsatz im eigentlichen Reaktorbereich maßgebliche querschnittsgemittelte Konzentration auf der Austrittsebene des letzten Mischelements liegt mit 1,3 Gew.-% noch niedriger. Die Konzentration des Nebenprodukts HDI-Pentamer steigt erst spät etwa nach dem achten Mischerelement nennenswert an, wie in Abbildung 80 zu erkennen:

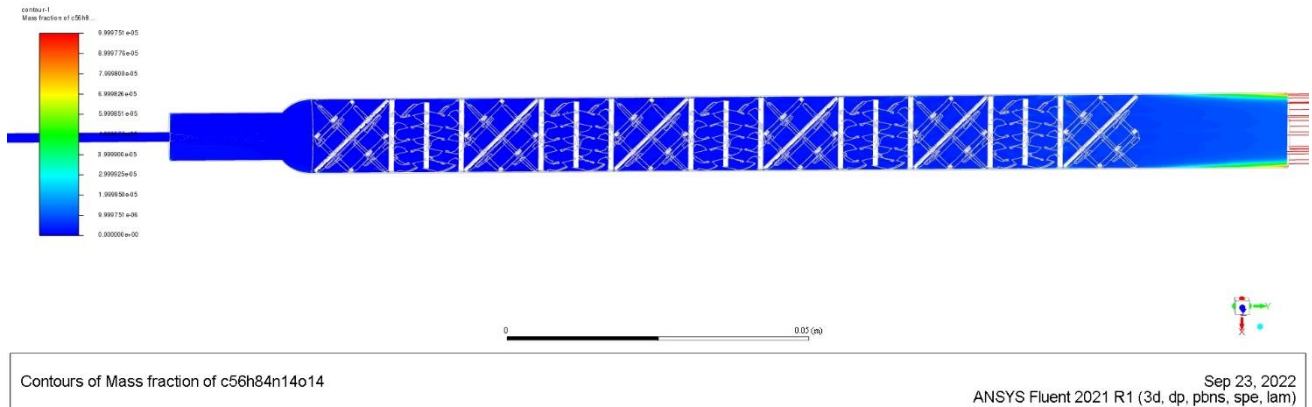


**Abbildung 80** Konzentration des Nebenprodukts HDI-Pentamer auf der Mittelebene des Mischers

Die maximale Konzentration an HDI-Pentamer wird wiederum in der laminaren Wandgrenzschicht am Austritt beobachtet; mit 0,17 Gew.-% liegt sie um mehr als eine Größenordnung niedriger als die Konzentration des Zielprodukts HDI-Trimer. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Betrachtung der querschnittsgemittelten Konzentration auf dem Austritt; dort liegt der Wert bei 0,06 Gew.-% (Vergleichswert des Trimers: 1,7 Gew.-%). Die Bildung des Nebenprodukts HDI-Heptamer startet erst sehr spät, entsprechend sind in Abbildung 81 nennenswerte Konzentrationen erst ab dem letzten Mischerelement zu erkennen:



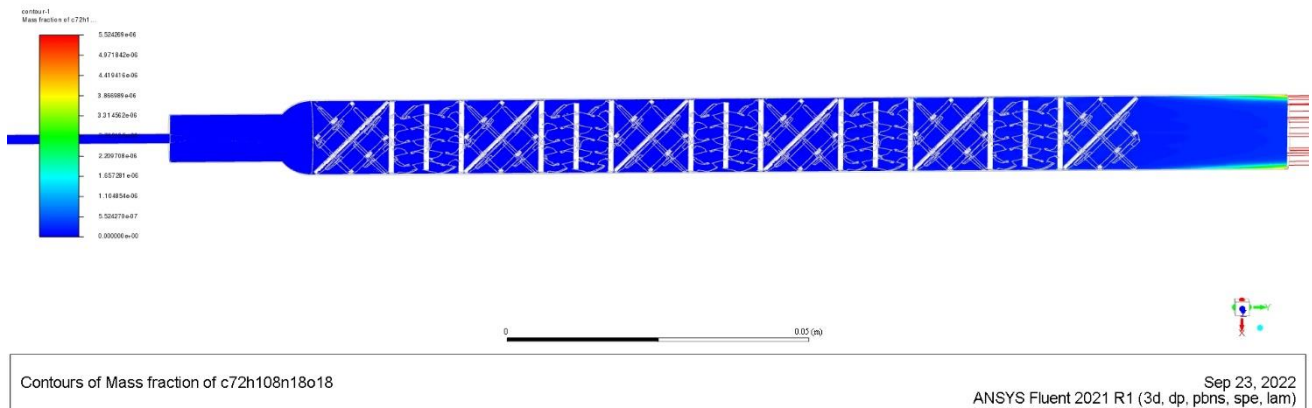
aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 81** Konzentration des Nebenprodukts HDI-Heptamer auf der Mittelebene des Mischers

Der Maximalwert der Heptamer-Konzentration tritt wiederum in der laminaren Wandgrenzschicht unmittelbar vor dem Reaktoraustritt auf; mit ca. 100 ppm liegt er sehr niedrig. Die querschnittsgemittelte Konzentration auf dem Reaktoraustritt liegt mit 25 ppm nochmals deutlich niedriger.

Optisch sehr ähnlich wie beim Heptamer sieht die Konzentrationsverteilung für das Nebenprodukt HDI-Nonamer aus, allerdings auf nochmals deutlich niedrigerem Niveau wie in Abbildung 82 zu erkennen:



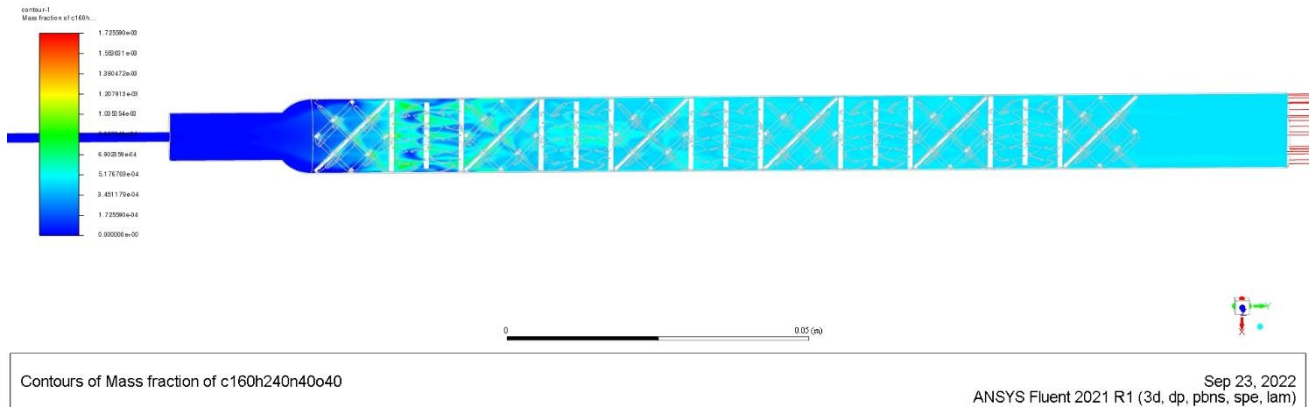
**Abbildung 82** Konzentration des Nebenprodukts HDI-Nonamer auf der Mittelebene des Mischers

Wiederum tritt der Maximalwert der Nonamer-Konzentration in der laminaren Wandgrenzschicht hinter dem Ende der Mischerkette auf; mit 5,5 ppm liegt er nochmals um mehr als eine Größenordnung niedriger als der des Heptamers. Für die querschnittsgemittelte Nonamer-Konzentration auf dem Reaktoraustritt gilt mit einem Wert von 1 ppm ähnliches.

Für das Nebenprodukt alpha-Nylon stellt sich die Konzentrationsverteilung aufgrund der Entstehung in kalten Bereichen deutlich anders dar als für die zuvor betrachteten Nebenprodukte, wie Abbildung 83 entnommen werden kann:



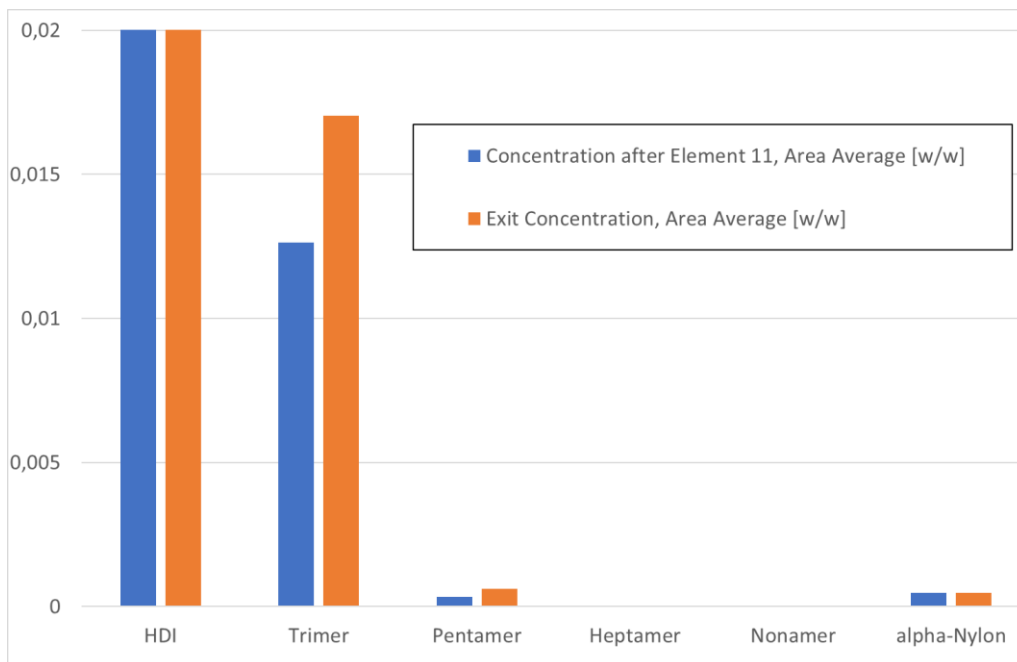
aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 83** Konzentration des Nebenprodukts alpha-Nylon auf der Mittelebene des Mixers

Alpha-Nylon entsteht im Wesentlichen in den ersten beiden Mischelementen, entsprechend ist dort ein Konzentrationsanstieg festzustellen. Im verbleibenden Reaktorvolumen wird das Produkt dann durch die statischen Mischelemente nur noch radial vermischt, bis eine weitgehend homogene Verteilung über den Reaktorquerschnitt erreicht ist. Die mittlere Konzentration an alpha-Nylon im stromab gelegenen Bereich und auf dem Austritt liegt bei ca. 0,05 Gew.-%. Es bleibt anzumerken, dass in dieser Betrachtung das alpha-Nylon noch nicht als Feststoff ausfällt, sondern homogen gelöst bleibt.

Für einen Vergleich wurden die querschnittsgemittelten Konzentrationen aller beteiligten Komponenten für die Austrittsebene sowie für den Austrittsquerschnitt des elften (letzten) Mischelements berechnet und in Abbildung 84 dargestellt:



**Abbildung 84** Querschnittsgemittelte Konzentrationen auf der Austrittsebene sowie auf dem Austritt des letzten Mischelements



Die HDI-Konzentration wurde bei der Auswertung in Abbildung 84 nach oben hin abgeschnitten, um die Werte der anderen Komponenten (insbesondere Trimer und alpha-Nylon) deutlicher herauszustellen. Es zeigt sich, dass die Selektivität zum erwünschten Zielprodukt HDI-Trimer relativ hoch ist; Heptamer und Nonamer treten nur in Spuren auf, alpha-Nylon als potenzieller Feststoffbildner allerdings in signifikantem Umfang. Generell ist zu erkennen, dass die Konzentrationen der Produkte zwischen dem Ende der Mischerkette und dem Austritt des Rechengebietes nochmals deutlich ansteigen, vor allem bedingt durch die lange Verweilzeit in der sich ausbildenden laminaren Wandgrenzschicht; zur Bewertung der Leistung der statischen Mischelemente sollte daher besser die querschnittsgemittelte Konzentration auf dem Austritt des letzten Mischelements herangezogen werden, oder es muss der Austrittsbereich des Reaktors realitätsnäher abgebildet werden.

### 2.1.3.3 Auswertung der Particle-Tracking-Rechnung

Um die Entstehung von Feststoff, dessen Transport und Ablagerung genauer abbilden zu können, ist an der TUHH ein Konzept entwickelt worden, mittels dessen aus der lokalen Konzentration an alpha-Nylon in der homogenen Flüssigphase und den weiteren Bedingungen (insbesondere der ggf. temperaturabhängigen Sättigungskonzentration) die Menge an ausfallendem Feststoff bestimmt und der Weg der entstehenden Feststoffpartikeln durch die Mischergeometrie verfolgt und ausgewertet werden kann. Dazu ist wiederum eine User-Defined Function (UDF) in C++ erstellt worden, welche in Ansys Fluent zum Einsatz kommt. Voraussetzung ist dazu eine auskonvergierte Lösung der homogenen Strömung mit Reaktionskinetik, wie sie in Abschnitt 2.1.3.3.2 erläutert worden ist. Überschreitet die lokale Konzentration an alpha-Nylon in einer Gitterzelle einen vorgegebenen Schwellwert, so wird dort ein Partikel initialisiert; optional können Partikeln innerhalb eines vorgegebenen Cluster-Radius zu einem größeren Partikel zusammengefasst werden, um den Rechenaufwand in vertretbarem Rahmen zu halten und das Partikelverhalten an die physikalisch beobachtete Realität anzupassen.

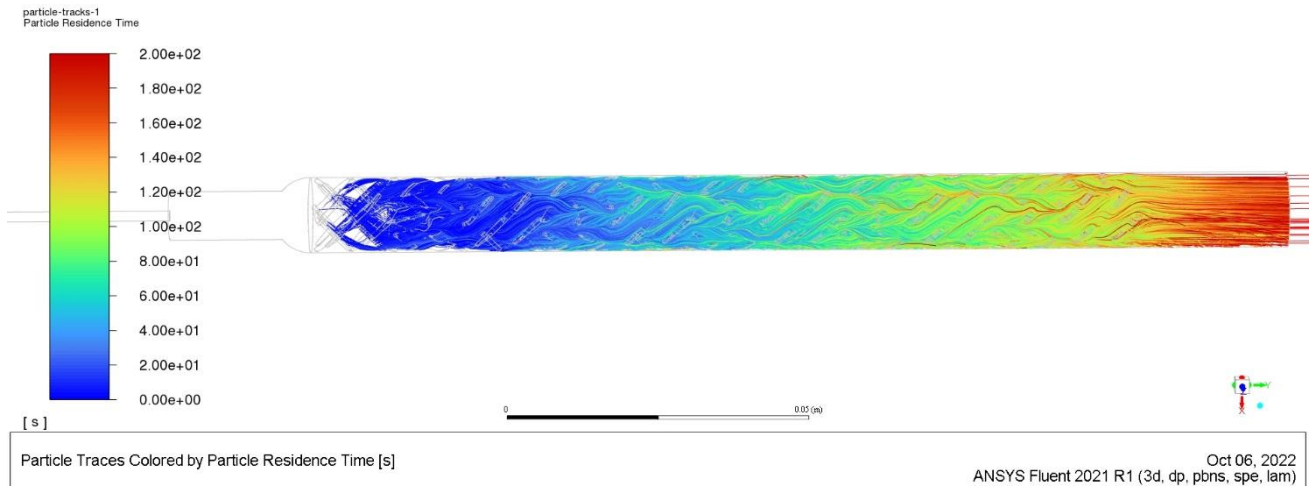
Nach Erreichen der Konvergenz für die homogene Strömung mit Reaktionskinetik wird die UDF einmalig manuell gestartet; dabei müssen die folgenden Parameter gewählt werden:

- Konzentrations-Schwellwert des alpha-Nylons für die Ausfällung von Partikeln: 0,06 Gew.-% (zunächst willkürlich gewählt, da keine echten Löslichkeitsdaten vorliegen)
- Dichte der erzeugten Partikeln: 1400 kg/m<sup>3</sup> (Dichte von alpha-Nylon)
- Cluster-Radius: 0,5 mm
- Minimale Zellzahl pro Cluster: 10

Die UDF erzeugt als Ausgabe eine Datei, welche die Startpositionen der (in diesem Fall knapp 6000) Partikeln sowie ihre Anfangsgeschwindigkeiten (im betrachteten Fall überall gleich Null), ihre Durchmesser, Temperatur und den assoziierten Massenstrom tabelliert enthält. Diese Datei wird dann in einem zweiten Schritt verwendet, um die Startbedingungen für eine Particle-Tracking-Rechnung (Euler-Lagrange-Verfahren) durch das vorhandene homogene Strömungsfeld zu definieren. Dabei können optional auch die Rückwirkungen der Partikeln auf die Flüssigkeitsströmung berücksichtigt werden (sinnvoll bei hohen Partikelkonzentrationen); bei der hier betrachteten Rechnung ist dies zur Vereinfachung zunächst vernachlässigt worden. Die Partikeln werden als sphärisch angenommen und der Einfluss der Schwerkraft wird berücksichtigt (Annahme: Der Mischer ist horizontal liegend aufgebaut); wenn ein Partikel eine Wand trifft, wird es dort als abgeschieden („trapped“) registriert.

Die resultierenden Partikelbahnen sind dann in Abbildung 85 dargestellt:

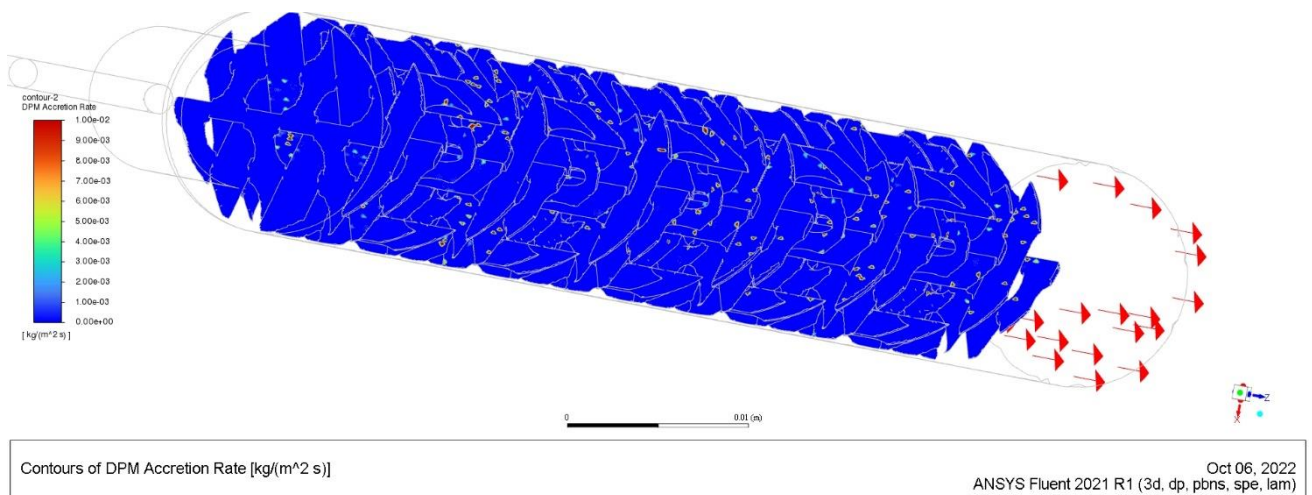
aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 85** Partikelbahnen für den betrachteten Beispielfall, eingefärbt mit der Verweilzeit der Partikeln

Wie zuvor in Abbildung 77 und Abbildung 83 dargestellt, wird alpha-Nylon primär in den noch kalten Bereichen am Eintritt und in den ersten zwei Mischelementen gebildet; dies schlägt sich auch in den Partikelbahnen nieder, die ihren Ausgang in den ersten beiden Mischelementen nehmen, wo der vorgegebene Konzentrations-Schwellwert (0,06 Gew.-%) überschritten ist. Ein großer Teil der Partikeln wird nicht an der Reaktorwand oder den Mischelementen abgeschieden, sondern verlässt das Rechengebiet am Austritt, wozu Verweilzeiten bis über 200 s benötigt werden.

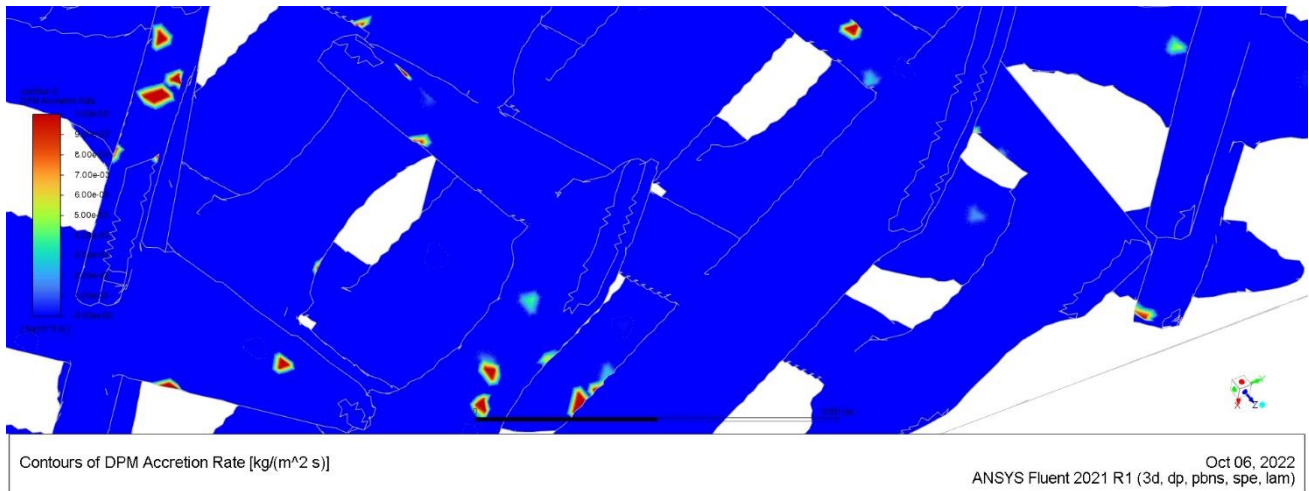
Die Ablagerung von Partikeln auf den Wänden der Mischelemente kann Abbildung 86 entnommen werden:



**Abbildung 86** Lokale Ablagerungsrate auf den Wänden der Mischelemente

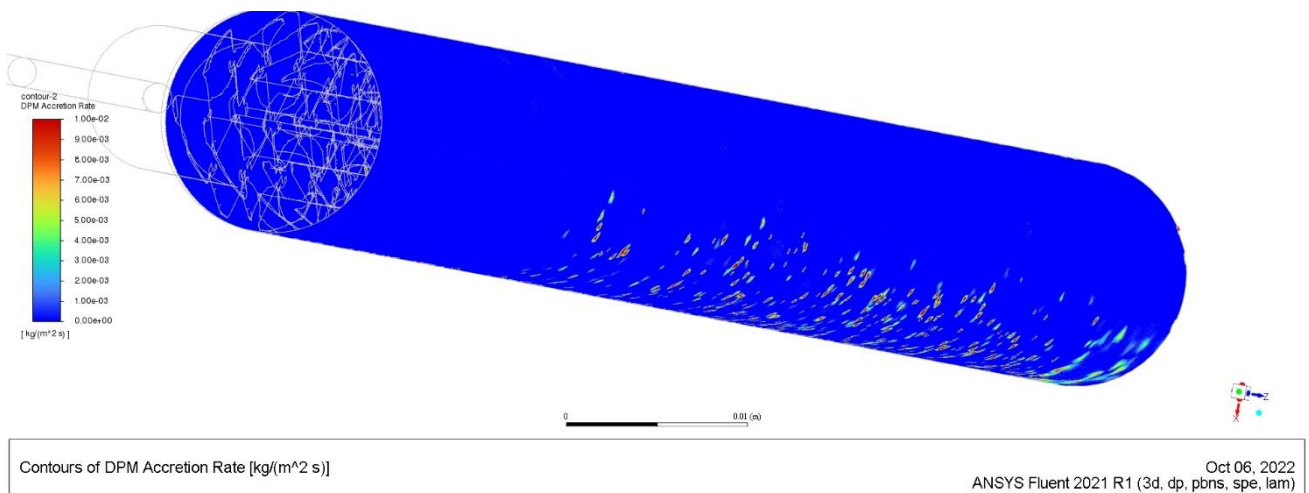
Aufgrund der relativ niedrigen Zahl der betrachteten Partikeln (knapp 6000) können die Auftreffpunkte der einzelnen Partikeln als rote Punkte auf den ansonsten blauen Wänden in der Abbildung nachvollzogen werden. Die rechnerische mittlere Ablagerungsrate ergibt sich zu 0,29 g/(s m<sup>2</sup>), die integrale Ablagerungsrate für alle Mischelemente wird zu 2,31 mg/s berechnet. Würde man höhere Partikelzahlen und entsprechend längere Rechendauern in Kauf nehmen, so könnten mit dieser Darstellungsmethodik Bereiche auf den Mischelementen identifiziert werden, in denen sich besonders viele Partikeln ablagern, die also besonders durch Fouling gefährdet sind. Eine beispielhafte Nahaufnahme zeigt Abbildung 87:

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 87** Nahaufnahme der lokale Ablagerungsrate auf den Wänden der Mischelemente

Die Ablagerung von Partikeln auf der Reaktorwand kann in gleicher Weise nachverfolgt werden, wie in Abbildung 88 dargestellt:



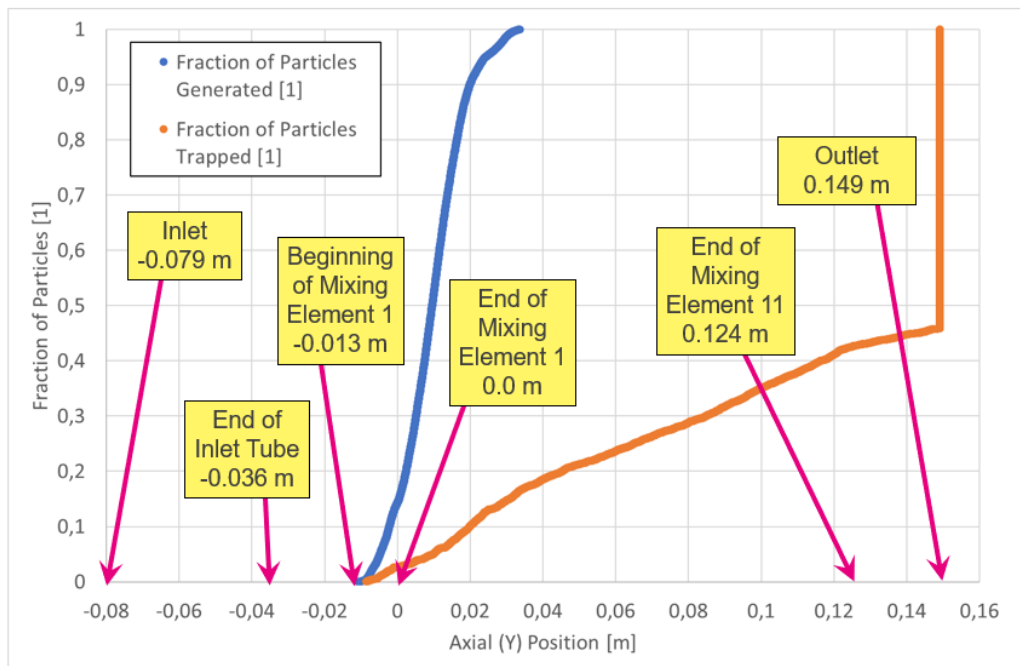
**Abbildung 88** Lokale Ablagerungsrate auf der Reaktorwand

Der Einfluss der in positive x-Richtung wirkenden Schwerkraft ist klar zu erkennen, die Ablagerung von Partikeln findet primär in der unteren Hälfte der Reaktorwand statt und nimmt hinter dem Ende der Mischerkette noch zu. Die mittlere Ablagerungsrate ist mit 0,29 g/(s m<sup>2</sup>) identisch mit der auf den Wänden der Mischelemente, die integrale Ablagerungsrate ist mit 1,83 mg/s niedriger.

Eine etwas quantitativere Analyse der Entstehung und Abscheidung von Partikeln kann man gewinnen, wenn man die Anteile erzeugter und abgeschiedener Partikeln über der axialen Koordinate aufträgt, wie in Abbildung 89 dargestellt:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

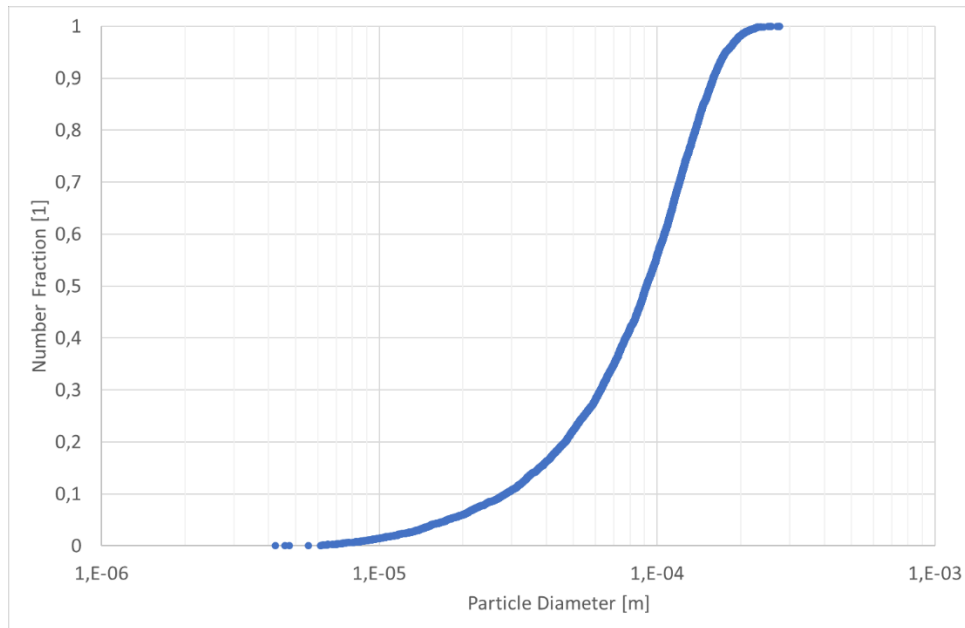


**Abbildung 89** Anteil generierter und abgeschiedener Partikeln über der axialen Koordinate

Die Partikelentstehung beginnt wie schon in Abbildung 89 gezeigt unmittelbar am Anfang des ersten Mischelements; die Abscheidung der Partikeln setzt nur geringfügig später ein. Nach ungefähr vier Mischelementen ist die Partikelentstehung abgeschlossen, da aufgrund der hohen Temperatur quasi kein alpha-Nylon mehr nachgebildet wird. Die Ablagerung der Partikeln setzt sich in der Mischerkette in annähernd linearer Form fort; nach deren Ende werden weiterhin Partikeln abgelagert, allerdings mit etwas reduzierter Rate. Ca. 54 % der Partikeln werden allerdings überhaupt nicht abgelagert, sondern verlassen das Rechengebiet über den Austrittsquerschnitt; diese Auswertung kann allerdings in die Irre führen: Eine Massenbilanz zeigt, dass 6,68 mg/s an Feststoff generiert und 4,17 mg/s abgeschieden werden; da vornehmlich grobe Partikeln mit größerer Masse abgeschieden werden, verlassen nur 37,6 % der Masse das Rechengebiet über den Austrittsquerschnitt. Eine genaue Größenverteilung der generierten Partikeln kann aus den Rechenergebnissen ebenfalls gewonnen werden und für einen eventuellen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen herangezogen werden, wie in Abbildung 90 gezeigt:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 90** Größenverteilung der generierten Partikeln

Die charakteristischen Größen der Verteilung sehen für dieses Beispiel wie folgt aus:

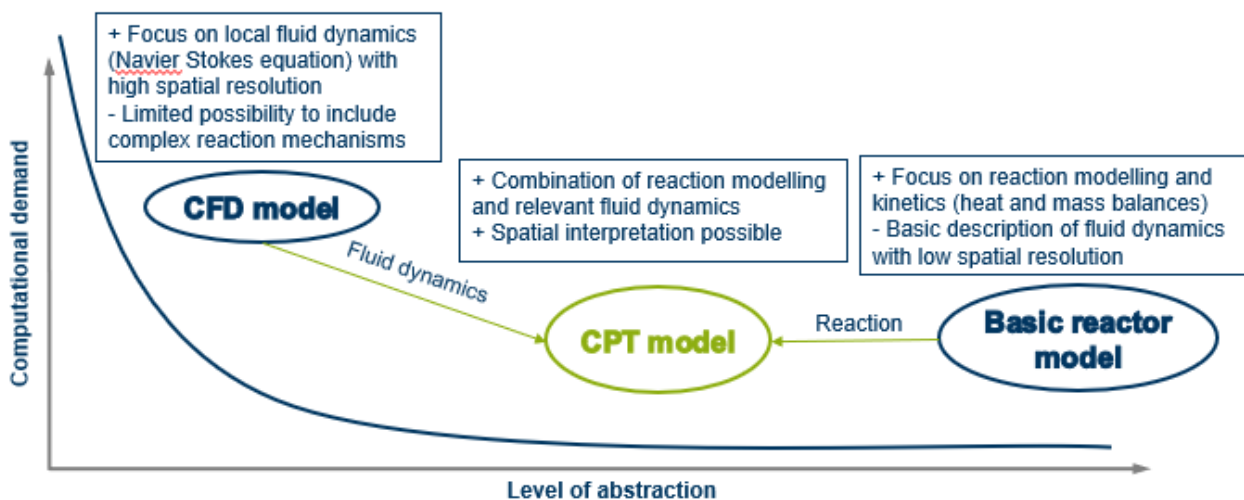
- $D_{10} = 29 \mu\text{m}$
- $D_{32} = 66 \mu\text{m}$
- $D_{50} = 92 \mu\text{m}$
- $D_{90} = 160 \mu\text{m}$

Insgesamt erlaubt das vorstehend erläuterte Modell grundsätzlich nun eine sehr detaillierte Betrachtung der Feststoff-Entstehung und Ablagerung, so dass ein Vergleich beispielsweise verschiedener Reaktorgeometrien oder Verfahrensbedingungen wie Verweilzeit oder Temperaturführung „in silico“ sowie eine Verwendung für die Maßstabsübertragung möglich sind. Für wirklich belastbare Ergebnisse müssten allerdings teilweise noch Parameter wie beispielsweise die temperaturabhängige Sättigungskonzentration des alpha-Nylons beschafft werden, wozu weiterer Forschungsbedarf erforderlich ist; außerdem wäre auch eine Validierung anhand eines real gefahrenen Falls für den hier betrachteten Fluitec-Reaktor in diesem Sinne hilfreich (Vergleich mit aufgefundenen Feststoffmengen und deren lokaler Verteilung). Eine Übertragung der Methodik auf andere Geometrien ist sehr einfach möglich; für andere Stoffsysteme ist ein Einsatz auch denkbar, allerdings ist der Aufwand dabei aufgrund der erforderlichen Anpassung der Reaktionskinetik in den User-Defined Functions höher.

### 2.1.3.4 Compartmentmodell

#### Einordnung Compartmentmodelle

Primäre Aufgabe des Projektpartners RUB-FVT war es, ein auf CFD-Rechnungen basiertes Compartmentmodell für den FLUITEC Verweilzeitreaktor zu erstellen. Unter der Compartmentmodellierung wird die Einteilung eines Systems in funktionelle Zonen verstanden. Diese werden Compartments genannt. Das Compartmentmodell ist repräsentativ für die Systemgeometrie und die örtlich vorkommenden Phänomene<sup>19</sup>. Diese recht neue Art der Reaktormodellierung wird auch als „Network-of-Zones“-<sup>20</sup> oder „Multizonal“-Modellierungsansatz<sup>21</sup> bezeichnet. Jeder Modellierungsansatz ist ein Abwägen zwischen Genauigkeit bzw. Abstraktionsgrad und Rechenaufwand, wie Abbildung 91 schematisch zeigt.



**Abbildung 91:** Schematische Abhängigkeit des Rechenaufwandes vom Abstraktionsgrad bei der Modellierung von Reaktoren

Im Kontext des Detaillierungsgrad und des Rechenaufwands gibt es zwei Extrema der Modellierungsansätze: die CFD und vereinfachte „Basic“ Reaktormodelle. Die CFD fokussiert sich primär auf die Beschreibung der lokalen Fluidodynamik, indem die Navier-Stokes Gleichungen gelöst werden und verfügt über eine hohe lokale Auflösung durch die Vielzahl an CFD-Zellen. Aus mathematischer Sicht können problemlos alle Phänomene von Interesse, wie ein komplexer Reaktionsmechanismus, in die CFD eingebracht und mitgerechnet werden. Allerdings ist der Rechenaufwand für dieses Modell bereits durch das Lösen der Navier-Stokes Gleichungen sehr groß und es kann oft zu numerischen Problemen kommen bei der Mitbetrachtung weiterer Phänomene.

<sup>19</sup> N. Jourdan, T. Neveux, O. Potier, M. Kanniche, J. Wicks, I. Nopens, U. Rehman, Y. Le Moullec, Compartmental Modelling in chemical engineering: A critical review, Chemical Engineering Science 210 (2019) 115196. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115196>.

<sup>20</sup> J. Zahradník, R. Mann, M. Fialová, D. Vlaev, S.D. Vlaev, V. Lossev, P. Seichter, A networks-of-zones analysis of mixing and mass transfer in three industrial bioreactors, Chemical Engineering Science 56 (2001) 485–492. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00252-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00252-9)

<sup>21</sup> F. Bezzo, S. Macchietto, C.C. Pantelides, General hybrid multizonal/CFD approach for bioreactor modeling, AIChE J. 49 (2003) 2133–2148. <https://doi.org/10.1002/aic.690490821>.

Die einfachen Reaktormodelle wie z.B. ideale und laminare Strömungsrohre oder Dispersionsmodelle weisen einen sehr geringen Rechenaufwand auf, wobei im gleichen Zug der Grad der Abstrahierung zunimmt. Die Fluidodynamik wird als ideal angenommen (ideales/laminare Strömungsrohr) oder nur vereinfacht beschrieben z.B. durch einen axialen Dispersionskoeffizienten in einem Dispersionsmodell. Durch diese Vereinfachungen nimmt die örtliche Auflösung stark ab. Die dadurch gewonnenen Rechenkapazitäten können aber genutzt werden, um komplexe Reaktionsmechanismen und Wärme- und Stoffbilanzen in das Modell zu integrieren.

Um die Vorteile von beiden Reaktormodellen zu kombinieren und die Limitierungen zu bewältigen, eignet sich der Compartmentmodellierungsansatz, welcher die Fluidodynamik aus der CFD und die Möglichkeiten der Reaktionskinetik aus den vereinfachten Reaktormodellen vereint. Voraussetzung hierfür ist, dass die zusätzlichen Phänomene die Fluidodynamik (z.B. durch lokale veränderte Stoffdaten wie eine erhöhte Viskosität durch langkettig und verzweigte Polymere) nicht signifikant ändern. Im Sinne für das KoPPonA 2.0 Projekt bedeutet dies, dass das Modell kritische Zonen bis zu dem Punkt der Belagsbildung berechnen kann und aufgrund des reduzierten Rechenaufwandes aber zugleich geforderter Genauigkeit sich für Parameterstudien sehr gut eignet um optimale Betriebsfenster zu identifizieren.

Da für die Belagsbildung eine korrekte Beschreibung der Fluidodynamik und des Mischungsverhaltens notwendig ist und das Compartmentmodell auf den Ergebnissen einer CFD basiert, muss das erstellte Compartmentmodell zunächst mit der CFD als Benchmark bzgl. der Fluidodynamik verglichen werden. Um diese zu charakterisieren, hat sich während der Projektlaufzeit die Mean-Age Theorie<sup>22</sup> als äußerst nützliches Analyse-Tool herausgestellt. Diese wird im Folgenden erläutert und die Möglichkeit als Analyse-Tool vorgestellt.

## Mean-Age Theorie

Die Mean-Age Theorie basiert auf dem Konzept der Verweilzeitverteilung  $E(t)$ . Dabei ist die Verweilzeitverteilung so definiert, dass mit  $E(t)dt$  der Anteil eines Fluids beschrieben wird, der mit einem Alter zwischen  $t$  und  $t + dt$  den Reaktor am Austritt verlässt.

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (2-34)$$

Dabei ist  $c(t)$  die Konzentration eines Spurenstoffes (Tracers), welche am Austritt des Reaktors zum Zeitpunkt  $t$  ermittelt wird. Aus mathematischer Sicht handelt es sich um eine Dichtefunktion, die durch ihre statistischen Momente charakterisiert werden können. Diese sind im Allgemeinen wie folgt definiert

$$M_n(t) = \int_0^{\infty} t^n \cdot E(t)dt \quad (2-35)$$

Das erste statistische Moment  $M_1$  ist der Mittelwert der Verteilung und die mittlere Verweilzeit bzw. das Mean-Age. Mithilfe des zweiten Moments kann die Varianz  $\sigma^2$  der Verteilung bestimmt werden, welche ein Maß für die breite der Verteilung ist

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - M_1)^2 \cdot E(t)dt = M_2 - M_1^2 \quad (2-36)$$

<sup>22</sup> M. Liu, J.N. Tilton, Spatial distributions of mean age and higher moments in steady continuous flows, AIChE J. 56 (2010) 2561–2572. <https://doi.org/10.1002/aic.12151>.

Eine alternative Darstellung ist der Variationskoeffizient  $CoV$ , bei dem die Standardabweichung mit dem Mittelwert  $M_1$  skaliert wird.

$$CoV = \sqrt{\frac{M_2 - M_1^2}{M_1^2}} \quad (2-37)$$

Mit den höheren Momenten lassen sich weitere Charakteristika der Verweilzeitverteilung bestimmen, wie z.B. die Schiefe als Maß für die Symmetrie mithilfe von  $M_3$ .

Die Mean-Age Theorie überträgt das Konzept der Verweilzeitverteilung auf jeden beliebigen Punkt, sodass  $E(t)$  nicht nur für den Reaktoraustritt definiert ist, sondern für jeden einzelnen Punkt  $\vec{x}$  in einem Gebiet:

$$E(t) \rightarrow E(t, \vec{x}) = \frac{c(t, \vec{x})}{\int_0^\infty c(t, \vec{x}) dt} \quad (2-38)$$

Basierend auf der Transportgleichung eines Tracers mit Konvektion und Diffusion, können die LOKALEN statistischen Momente für eine inkompressible und stationäre Strömung mit einer STATIONÄREN Konvektions-Diffusionsgleichung bestimmt werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}c) = \nabla \cdot (D\nabla c) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \nabla \cdot (\vec{v}M_1) = \nabla \cdot (D\nabla M_1) + 1 \quad (2-39)$$

Analog ergeben sich die Transportgleichungen für die höheren Momente zu

$$\nabla \cdot (\vec{v}M_n) = \nabla \cdot (D\nabla M_n) + nM_{n-1} \quad (2-40)$$

Somit können alle lokalen Momente sukzessiv für jeden Ort bestimmt werden. Der große Vorteil liegt nun darin, dass keine aufwendige instationäre Simulation durchgeführt werden muss um jeden einzelnen Punkt zu charakterisieren, sondern lediglich eine stationäre Simulation. Somit entfallen numerische Probleme bei der Integration der lokalen Verweilzeitkurve und das Problem einer möglichen zu kurzen Simulationsdauer.

Aus chemischer Sicht ist die Transportgleichung für das Mean-Age (Gleichung (2-39)) eine Reaktion 0. Ordnung. Hohe lokale Werte, gleichbedeutend mit hoher lokaler Verweilzeit, zeigen somit Bereiche, in denen tendenziell Belagsbildung aufgrund höherer lokaler Umsätze entstehen kann.

Mithilfe der Ergebnisse der Mean-Age Theorie kann nun die Fluidodynamik charakterisiert und die Mischcharakteristik bestimmt werden. Werden die lokalen Momente am Austritt mit dem Massen- bzw. Volumenstrom aufgrund der konstanten Dichte gemittelt, können die Momente der globalen Verweilzeitverteilung bestimmt werden

$$\overline{M_{n,e}} = \frac{1}{Q} \int_{A_e} \vec{v}M_n d\vec{A} \quad (2-41)$$

Somit ist es möglich auf Basis einer stationären Simulation die Varianz der globalen Verweilzeitverteilung zu bestimmen.

Neben den Größen der globalen Verweilzeitverteilung eignet sich die Mean-Age Theorie ebenfalls dazu, Aussagen und Kenngrößen der lokalen Fluidodynamik zu machen. Hierfür wird von Liu die Häufigkeitsfunktion des Mean-Ages  $g(M_1)$  eingeführt<sup>23</sup>:

<sup>23</sup> M. Liu, Quantitative characterisation of mixing in stirred tank reactors with mean age distribution, Can. J. Chem. Eng. 89 (2011) 1018–1028. <https://doi.org/10.1002/cjce.20563>.

$$g(M_1) = \frac{1}{V} \frac{dV(M_1)}{dM_1} \quad (2-42)$$

Sie kann als Volumenanteil des Reaktors mit einem Mean-Age zwischen  $M_1$  und  $M_1 + dM_1$  aufgefasst werden. Dabei ist  $dV(M_1)$  das Volumen der CFD-Zelle bzw. des Compartments mit dem entsprechenden Wert  $M_1$  und  $V$  das Volumen, welches analysiert wird. Analog lassen sich die Funktionen für die höheren Momente definieren. Für einfache Reaktormodelle lassen sich analytische Funktionen für  $g(M_1)$  angeben. Nachstehend zeigt die Abbildung 92 die mit  $\tau$  skalierten Werte eines idealen Strömungsrohres (PFR), eines laminaren Strömungsrohres (LTR) und eines einfachen Rührkessels (CSTR) <sup>24</sup>

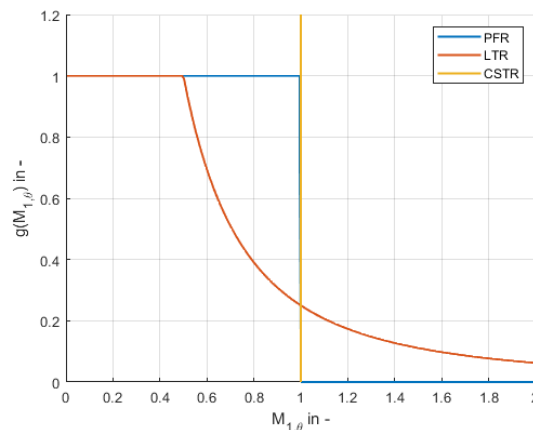


Abbildung 92:  $g(M_1)$  für ideale Reaktoren

Da es sich bei  $g(M_1)$  um eine Dichtefunktion handelt, können hier ebenfalls die statistischen Kenngrößen in Form der Momente bestimmt werden. So liefert das erste Moment von  $g(M_1)$  den volumengewichteten Wert innerhalb eines (sub-) Volumens  $V$

$$\overline{M_{1,V}} = \int_0^{\infty} M_1 g(M_1) dM_1 = \frac{1}{V} \int_V M_1 dV(M_1) \quad (2-43)$$

Weiterhin kann mit Hilfe von  $\overline{M_{2,V}}$  der Durchmischungsgrad  $J$ , basierend auf dem Durchmischungsgrad von Zwietering<sup>25</sup>, bestimmt werden, welchen Liu wie folgt definiert <sup>26</sup>

$$J = \frac{\overline{M_{1,V}^2} - 2\tau(\overline{M_{1,V}})^2 + \tau^2}{\overline{M_{2,V}} - 2\tau(\overline{M_{1,V}})^2 + \tau^2} \quad (2-44)$$

Dieser nimmt Werte zwischen 0 und 1 an und beschreibt, wie sehr der Apparat die Mischcharakteristik eines idealen Rührkessels ( $J = 0$ ) bzw. eines idealen Strömungsrohres ( $J = 1$ ) hat. Diese Kenngröße ist von großer Bedeutung und sollte als zusätzliche Vergleichsgröße stets hinzugezogen werden, da ein Vergleich nur auf Basis der globalen

<sup>24</sup> M. Liu, Age Distribution in the Kenics Static Micromixer with Convection and Diffusion, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 7081–7094. <https://doi.org/10.1021/ie200716v>.

<sup>25</sup> TR. N. ZWIETERING, The degree of mixing in continuous flow systems, Chemical Engineering Science 9 (1958) 87. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)87017-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)87017-7).

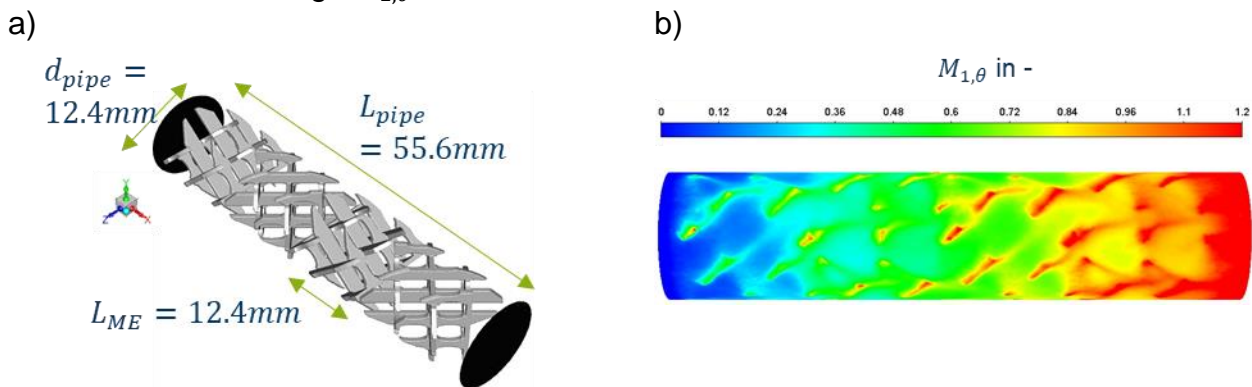
<sup>26</sup> M. Liu, Age distribution and the degree of mixing in continuous flow stirred tank reactors, Chemical Engineering Science 69 (2012) 382–393. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.10.062>



Verweilzeitverteilung nicht ausreichend ist. Zwietering diskutierte bereits für den einfachen Fall eines CSTRs und eines PFRs in Reihe, dass die Reihenfolge der beiden Reaktoren keinen Einfluss auf die globale Verweilzeitverteilung hat. Falls eine Reaktion aber nicht erster Ordnung ist, so ist der Umsatz für die beiden Gesamtreaktormodelle unterschiedlich. Ist die Reaktionsordnung größer 1, liefert das Modell mit dem PFR als erster Reaktor einen größeren Umsatz. Umgekehrt liefert das Gesamtreaktormodell mit dem CSTR als ersten Reaktor einen größeren Umsatz für eine Reaktion mit einer Ordnung kleiner 1. Dies ist auf den unterschiedlichen Durchmischungsgrad zurückzuführen, welcher erstmals mit Hilfe der Mean-Age Theorie bestimmt werden kann.

### Vorgehen bei der Compartmentmodellerstellung

Im Folgenden wird das Vorgehen zur Erstellung des Compartmentmodells auf Basis einer CFD Rechnung vorgestellt. Abbildung 93 zeigt die Geometrie, die berechnet wurde und das mit  $\tau$  skalierte Mean-Age  $M_{1,\theta}$  auf der Reaktorwand für den Fall  $Re=16$



**Abbildung 93:** Berechnete Geometrie in der CFD (a) und skaliertes Mean-Age auf der Reaktorwand für  $Re=16$  (b)

Bereits hier ist gut zu erkennen, in welchen Bereichen die Verweilzeit lokal größer ist, und welche Stellen potentielle Belagsbildungszonen sind. Ausgehend von den Ergebnissen der lokalen statistischen Momente, werden diese am Austritt gemittelt, um die Momente der globalen Verweilzeitverteilung zu ermitteln. Mit diesen wird die Varianz bestimmt und in Relation mit der Anzahl an Rührkesseln eines einfachen Rührkesselkaskadenmodells (TIS, Tank in Series) gebracht.

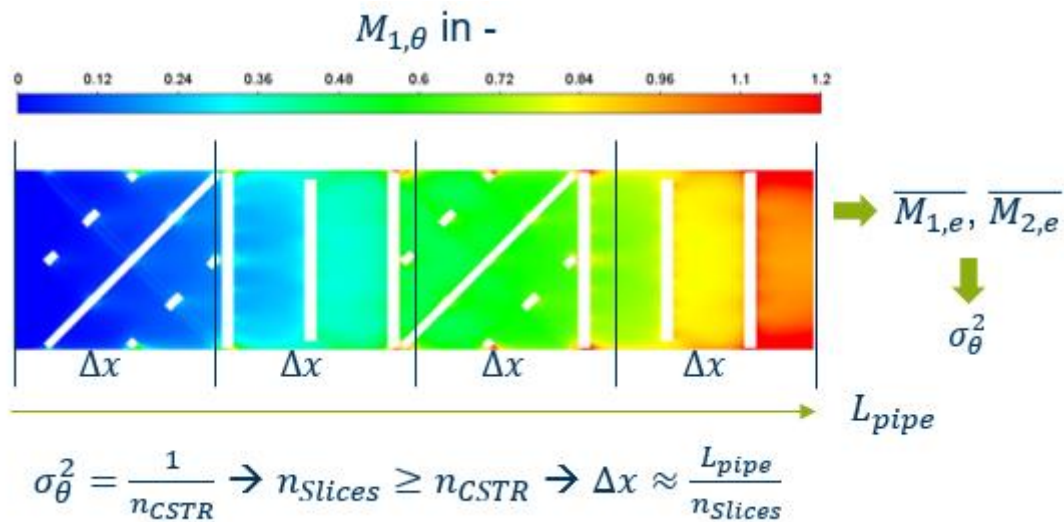
$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{n_{CSTR}} \quad (2-45)$$

Anschließend wird die Geometrie in Scheiben geschnitten und die CFD Zellen auf Basis ihrer Koordinaten des Schwerpunkts den einzelnen Scheiben zugeordnet. Die Anzahl an Scheiben ist dabei mindestens so groß, wie die Anzahl an Rührkesseln und die Scheibenbreite ergibt sich entsprechend aus der Anzahl an Scheiben und der Gesamtlänge der Geometrie

$$n_{slices} \geq n_{CSTR} \quad (2-46)$$

$$\Delta x \geq \frac{L_{pipe}}{n_{slices}} \quad (2-47)$$

Abbildung 94 zeigt schematisch das Vorgehen bei der Einteilung des Rechengebiets. Der Parameter  $n_{slices}$  ist dabei zu 4 gesetzt worden.

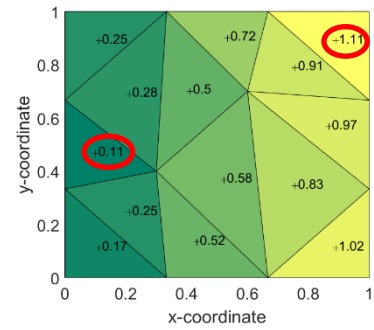


**Abbildung 94:** Schematisches Vorgehen bei der Einteilung des Rechengebiets auf Basis einer äquivalenten Anzahl von Rührkesseln in einem TIS-Modell

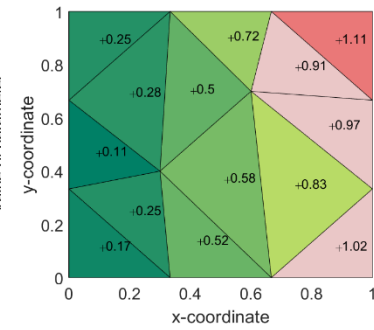
Anschließend werden die CFD-Zellen in jeder Scheibe mit eine Cell-by-Cell Algorithmus<sup>27</sup> basierend auf dem Mean-Age geclustert. Das Vorgehen des Algorithmus ist in Abbildung 95 für einen beliebigen Parameter  $P$  und einem 2D-Netz aus Dreiecken dargestellt. Er lässt sich aber auch im 3D-Fall für jede beliebige Zellgeometrie anwenden und das CFD-Netz kann aus verschiedenen Zellgeometrien bestehen.

<sup>27</sup> Angélique Delafosse, Frank Delvigne, Marie-Laure Collignon, Michel Crine, Philippe Thonart, Dominique Toye, Development of a compartment model based on CFD simulations for description of mixing in bioreactors, Biotechnol. Agron. Soc. Environ. (2010).

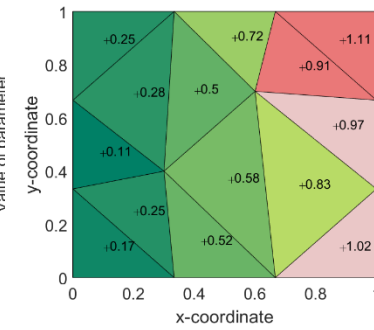
a) aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



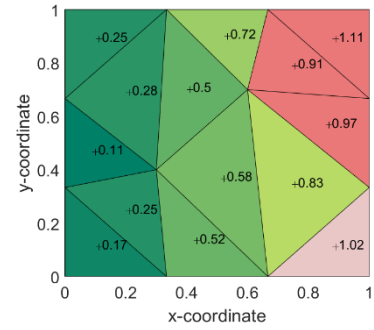
b)



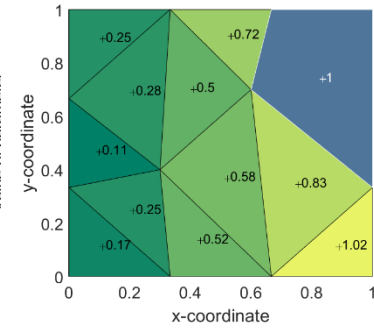
c)



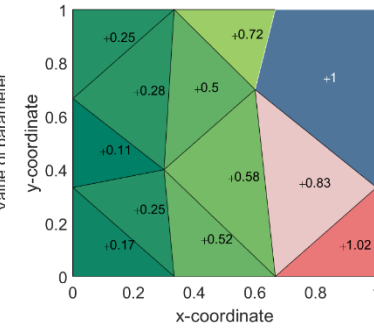
d)



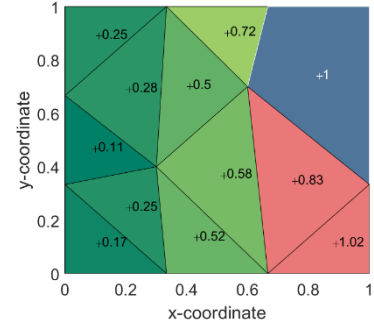
e)



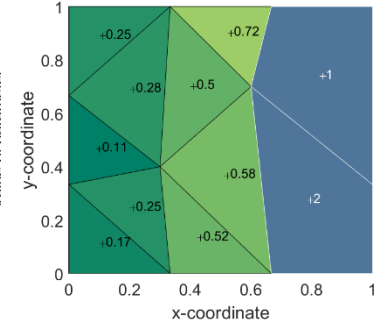
f)



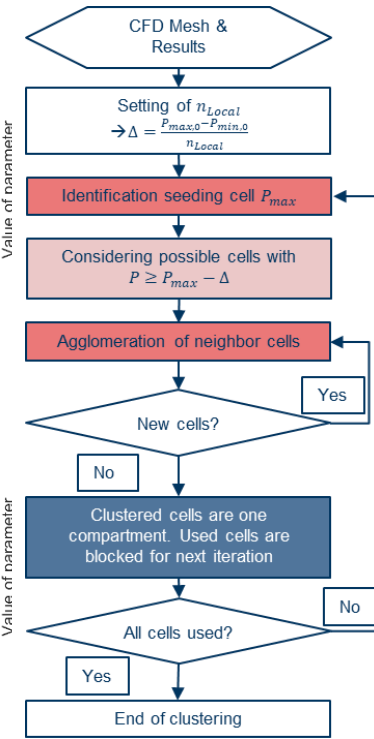
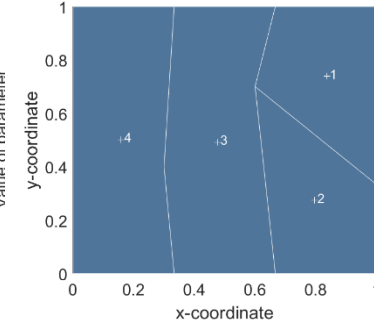
g)



h)



i)



j)

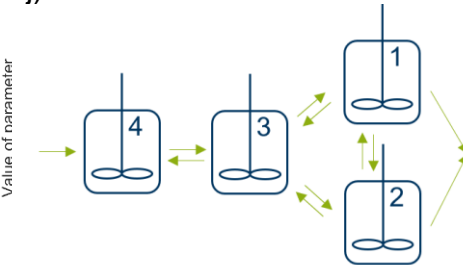


Abbildung 95: Pseudo-Code und Visualisierung des Cell-by-Cell Clusteralgorithmus mit  $n_{Local} = 4$



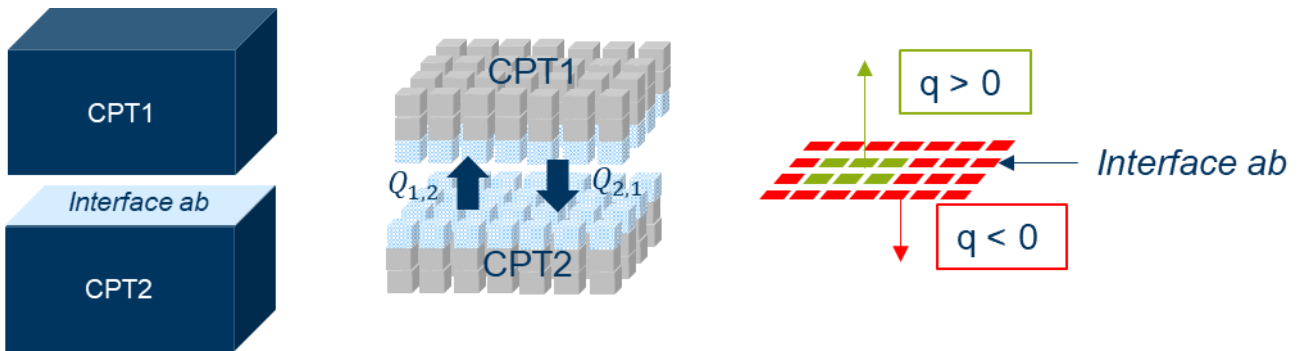
Ausgehend von den Ergebnissen der CFD, wird zunächst ein Parameter  $n_{Local}$  festgesetzt. Dieser bestimmt die maximale Abweichung des Parameterwerts, die zwischen den geclusterten Zellen vorliegen darf, und bestimmt sich aus dem Maximum und dem Minimum des für Clusterung verwendeten Parameters  $P$  zum Beginn (Index 0)

$$\Delta = \frac{P_{max,0} - P_{min,0}}{n_{Local}} \quad (2-48)$$

Im obigen Beispiel wird  $n_{Local}$  zu 4 gesetzt, sodass sich die Abweichung mit  $P_{max,0} = 1,11$  und  $P_{min,0} = 0,11$  zu  $\Delta = 0,25$  ergibt (a)) Diese Abweichung ist für jede Iteration konstant. Nun Beginnt der iterative Clusterprozess: Im ersten Schritt werden das Maximum in der Domain identifiziert (rot), welches die Startzelle ist, und alle Zellen mit einem Parameterwert  $P \geq P_{max} - \Delta = 1,11 - 0,25 = 0,86$  berücksichtigt (rosa, b)). Anschließend werden alle möglichen Zellen, die eine Verbindung zu der Startzelle haben, zu dem Cluster hinzugefügt (c) – d)). Zellen, die zwar vom Wert her in dem betrachteten Bereich liegen, aber keine Verbindung zum Zellencluster haben, wie z.B. die Zelle unten rechts in d), werden für das Cluster nicht berücksichtigt. So wird gewährleistet, dass immer nur eine kohärente Struktur von CFD Zellen vorhanden ist und eine eindeutige örtliche Interpretation des Compartments möglich ist. Sobald keine neuen Zellen dem Cluster hinzugefügt werden können, ist die Iteration beendet und alle agglomerierten CFD-Zellen bilden ein Compartment mit einem ähnlichen Mean-Age und damit einer ähnlichen lokalen Verweilzeit (e)). Dieser iterative Prozess wird im Anschluss wiederholt: Identifizierung des vorhandenen Maximums ( $P_{max} = 1,02$ ) und Berücksichtigung aller Zellen mit  $P \geq P_{max} - \Delta = 1,02 - 0,25 = 0,77$  (f)) und Agglomeration aller möglichen Zellen mit Verbindung zur Startzelle (g)). Sind keine weiteren Zellen für die Iteration vorhanden, bilden die in dieser Iteration geclusterten Zellen ein Compartment (h)). Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis alle Zellen einem Cluster zugeordnet sind (i)). Letztendlich wird das CFD-Netz gezielt vergrößert und in eine Rührkesselkaskade überführt, in der zunächst Austauschströme zwischen allen benachbarten Compartments zugelassen werden (j)).

Das vorgestellte gesamte Vorgehen ist wie folgt begründet: Durch das Schneiden der Domain in Scheiben wird in einem ersten Schritt bereits die globale Verweilzeitverteilung grob wiedergegeben, da Rohrreaktoren ohne Kurzschlussströmung insbesondere mit statischen Mischelementen zunächst oft vereinfacht mit einem TIS- oder Axialem Dispersionsmodell abgebildet werden können. Das Mean-Age eignet sich als Parameter für die Clusterung sehr gut, da es wie bereits beschrieben durch hohe lokale Werte Bereiche anzeigt, in denen lokal höhere Verweilzeiten und damit höhere Umsätze auftreten. Das scheibenweise Clustern der Zellen mit einer Abweichung pro Scheibe wird durchgeführt, da das Mean-Age eine LOKALE hohe Verweilzeit angibt. Es muss daher in jeder Scheibe individuell betrachtet werden, welchen minimalen und maximalen Wert das Mean-Age aufweist und welche Abweichung sich für das Clustern hierfür ergibt.

Nachdem das CFD-Netz in eine Rührkesselkaskade überführt wurde, werden die Austauschströme zwischen den Rührkesseln durch die Summe der konvektiven Ströme über die relevanten Flächen ermittelt, wie in Abbildung 96 dargestellt ist.



**Abbildung 96:** Ermittlung der Austauschströme zwischen zwei Compartments

Zwei Compartments (CPT1 und CPT2) teilen eine gemeinsame Fläche  $ab$ , welche die Summe der Flächen der zugrundeliegenden Zellen sind. Die Fläche wird noch einmal unterteilt in zwei Teilflächen. Eine Teilfläche, die einen Fluss von CPT2 nach CPT 1 hat ( $q > 0$ , grün) und eine Teilfläche, die einen Fluss von CPT1 nach CPT2 hat ( $q < 0$ , rot). Anschließend werden die einzelnen Flüsse über die jeweiligen Flächen summiert

$$Q_{1,2} = \sum q_{ab} \forall q > 0 \quad (2-49)$$

$$Q_{2,1} = \sum q_{ab} \forall q < 0 \quad (2-50)$$

Der Index für einen Strom  $Q_{i,j}$  gibt dabei an, dass das Compartment  $i$  einen Fluss von Compartment  $j$  erhält. Aus Kontinuitätsgründen ergibt sich der gesamte austretende Strom über die Summe aller eingehenden Ströme

$$Q_{i,i} = - \sum_{j=1 \neq i}^N Q_{i,j} \quad (2-51)$$

Die Differentialgleichung für eine Komponente  $c$ , die für jeden Rührkessel  $i$  gelöst werden muss, ergibt sich somit zu

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V_i} \left( \sum_{j=1}^N Q_{i,j} c_j + R_i \right) \quad (2-52)$$

Dabei ist  $R_i$  die Summe aller Quell- und Senkterme wie z.B. Reaktionen.

### Case Study für Re=16: Fluiddynamik

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Clusters und der Einfluss der Parameter  $n_{slices}$  und  $n_{local}$  auf die Ergebnisse bzgl. der Hydrodynamik mit der Mean-Age Theorie für den Fall Re=16 vorgestellt. Mit Hilfe der Mean-Age Theorie wird in der CFD eine Varianz ermittelt, die auch ein TIS-Modell mit  $n_{CSTR} = 19$  aufweist. Dies ist die minimale Anzahl an Scheiben, in die die Domain geschnitten wird. Die Anzahl wird zusätzlich um den geometrischen Faktor  $1/\cos(\alpha)$  (siehe Abbildung 97) erhöht, um die permanente Umlenkung zu berücksichtigen und zunächst einfach verdoppelt

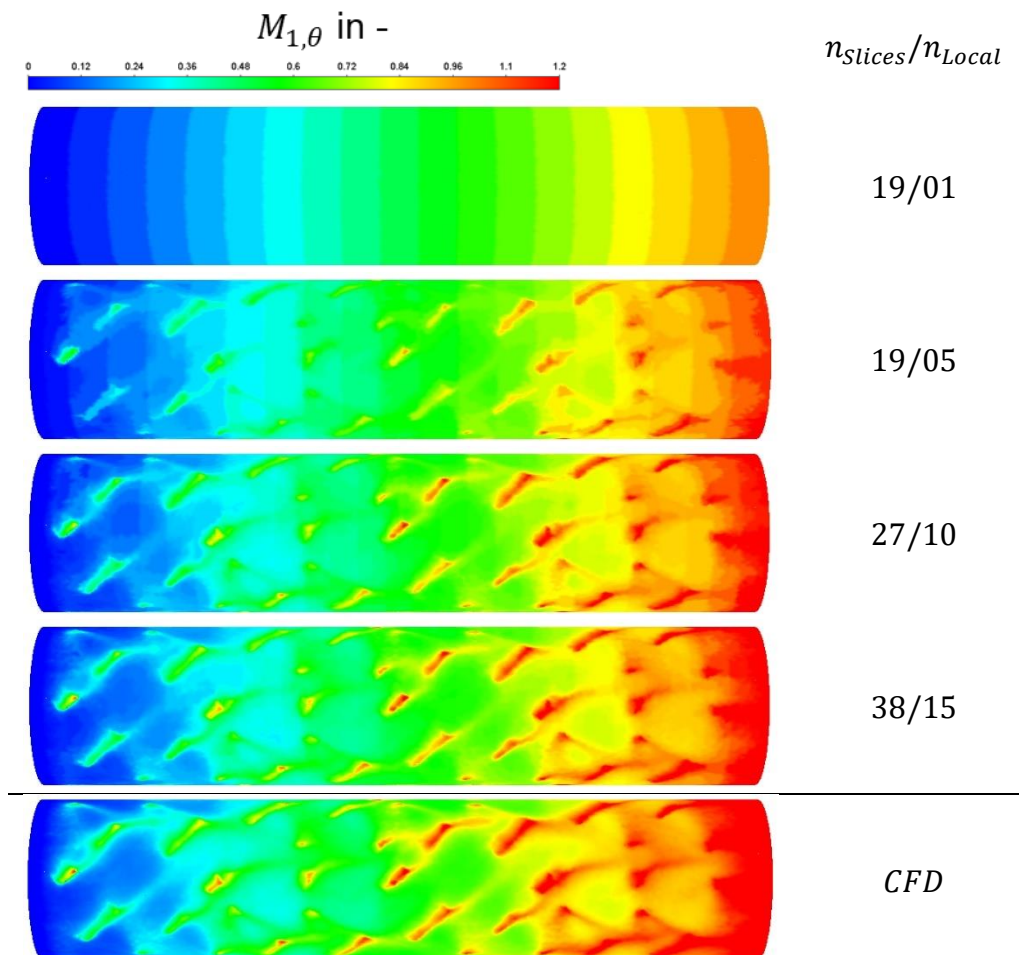


**Abbildung 97:** Veranschaulichung des geometrischen Faktors zur Erhöhung der Scheibenanzahl bei der Compartmentmodellerstellung



Nimmt der Anstellwinkel  $\alpha$  der Mischelemente ab, sodass wenig Umlenkung des Fluids vorhanden ist, entspricht dies immer mehr der einfachen und eindimensionalen Aufteilung der Hauptströmungsrichtung in die Anzahl an Rührkesseln aus dem einfachen TIS-Modell. Nimmt der Anstellwinkel zu, so wird das Fluid immer stärker umgelenkt und die Strömung weicht immer mehr von dem eindimensionalen Fall des einfachen TIS-Modells ab.

Der Faktor  $n_{Local}$  bestimmt letztendlich die Auflösung jeder einzelnen Scheibe. Ein hoher Wert führt zu einer kleinen zugelassenen Abweichung und somit zu einer feineren Auflösung. Der Parameter wird zunächst für jede Scheibe konstant gehalten und in einem ersten Schritt zu 5, 10 oder 15 gesetzt. Abbildung 98 zeigt das skalierte Mean-Age Feld auf der Reaktorwand für ausgewählte Kombinationen von  $n_{Slices}$  und  $n_{Local}$  für das Compartmentmodell sowie die CFD als Benchmark. Darüber hinaus sind in Tabelle 12 für alle Kombinationen der Compartmentmodelle, dem TIS-Modell sowie der CFD die Anzahl an Elementen, aus denen das Modell besteht, der Variationskoeffizient der globalen RTD und der Durchmischungsgrad aufgelistet.



**Abbildung 98:** Skaliertes Mean-Age auf der Reaktorwand für das Compartmentmodell mit Parametervariation von  $n_{Slices}$  und  $n_{Local}$  (oben), sowie der CFD als Benchmark (unten)

Innerhalb von Abbildung 98 ist für das Compartmentmodell 19/01 zu sehen, dass dieses lediglich aus den Scheiben besteht, in die die Domain geschnitten wurde plus mögliche vereinzelt Zellen, die zwar einer Scheibe zugeordnet sind, die möglichen Verbindungszellen aber zu einer anderen Scheibe gehören. So weisen alle Compartmentmodelle mit dem Parameter  $n_{Local} = 1$  mehr Compartments auf, als Scheiben, in die die Domain geschnitten wurden (siehe Tabelle 12). Dieses einfache, an ein TIS Modell angelegtes Modell, weist

global gesehen bereits eine sehr ähnliche Varianz bzgl. Der globalen RTD auf. Allerdings ist im Vergleich zur CFD offensichtlich, dass sich dieses Modell nicht eignet, um die potentiellen Belagsbildungszonen abzubilden und zu beschreiben. Wird  $n_{Local}$  zu 5 gesetzt, so ist gut erkennbar, dass die Belagsbildungszonen bereits aufgelöst werden. Anhand von Tabelle 12 ist erkennbar, dass eine deutliche Reduktion der zu berechnenden Elemente stattgefunden hat. Mit 694 Rührkesseln im Compartmentmodell ist die Anzahl bereits um mehr als drei Größenordnungen kleiner, als die der CFD, wobei eine erste örtliche Auflösung möglich ist. Allerdings ist die Gesamtauflösung noch grob. Die einzelnen Scheiben sind noch gut erkennbar und die potentiellen Zonen für die Belagsbildung sind im Vergleich zur CFD klein. Werden die Parameter  $n_{Slices}$  und  $n_{Local}$  erhöht, so nimmt die Anzahl an zu berechnenden Elementen zu auf 4.282 (siehe Tabelle 12) und die Auflösung wird dadurch insgesamt besser. Dennoch sind die einzelnen Scheiben im Ein- bzw. Auslaufbereich erkennbar. Mit den jeweils höchsten Werten der Parameter für  $n_{Slices}$  und  $n_{Local}$  hat die Anzahl an zu berechnenden Elementen im Modell noch einmal stark zugenommen auf 11.591. Die Auflösung ist nun so gut, dass die einzelnen Scheiben kaum mehr erkennbar sind und die potentiellen Belagsbildungszonen eine ähnliche Größe wie die in der CFD haben.

**Tabelle 12:** Übersicht über die Anzahl an Elementen im Modell,  $CoV$  und  $J$  für die verschiedenen Variationen des Compartmentmodells, des TIS-Modells und der CFD

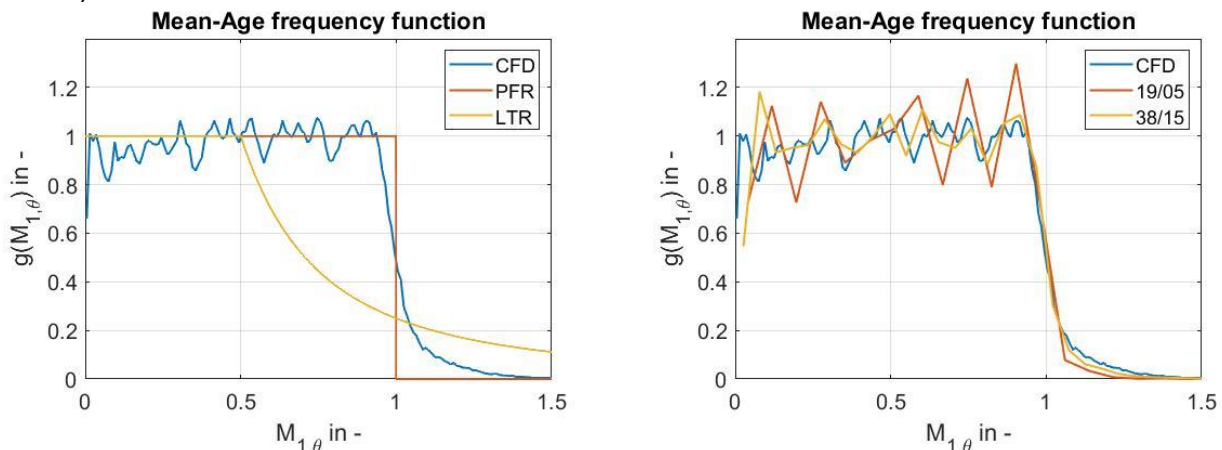
#Elemente $CoV / J$		$n_{Slices}$		
		19	27	38
$n_{Local}$	1	21 0,235 / 0,913	28 0,198 / 0,939	41 0,166 / 0,957
	5	694 0,241 / 0,911	985 0,213 / 0,933	1.288 0,191 / 0,946
	10	3.241 0,241 / 0,914	4.282 0,221 / 0,928	5.122 0,206 / 0,939
	15	7.917 0,236 / 0,920	9.951 0,224 / 0,929	11.591 0,214 / 0,935
	TIS	19 0,229 / 0,917	27 0,193 / 0,943	38 0,163 / 0,960
CFD		969.457 0,225 / 0,932		

Tabelle 12 listet neben der Anzahl an Elementen in den Modellen auch den Variationskoeffizienten  $CoV$  der globalen RTD und den Durchmischungsgrad  $J$  der Modelle auf. Für einen Vergleich sind die gleichen Größen für ein TIS-Modell gegeben sowie die Werte der CFD als Benchmark. Es ist zu erkennen, dass  $CoV$  für die Compartmentmodelle mit steigender Anzahl an Scheiben abnimmt. Dies stimmt mit dem Verhalten des einfachen TIS-Modells überein. Mit steigender Rührkesselanzahl nähert sich das TIS-Modell dem Verhalten eines PFRs an, dessen globale RTD eine Varianz von 0 aufweist. Es ist allerdings darauf zu achten, dass das Schneiden der Domain in Scheiben nicht 1:1 vergleichbar ist mit einem TIS-Modell, da dieses stets Rührkessel mit gleichen Volumen voraussetzt. In diesem Fall wurde lediglich die Domain in gleichdicke Scheiben geschnitten, sodass jede Scheibe ein anderes Volumen aufweisen kann. Während die Scheiben am Ein- und Austritt das volle Leerrohrvolumen einnehmen, weisen die Scheiben innerhalb der Mischelemente ein kleineres Volumen auf. Somit kommt es bereits zu Abweichungen zwischen den

Compartmentmodellen und dem TIS-Modell bzgl.  $CoV$ . Wird der Parameter  $n_{Local}$  zu 5 gesetzt, so werden die ersten Totzonen aufgelöst, wie bereits in Abbildung 98 zu erkennen ist. Dies hat zur Folge, dass für alle Compartmentmodelle nicht ideale Zonen mit hohen lokalen Verweilzeiten mitberücksichtigt werden und die Verweilzeitverteilung sich verbreitert im Vergleich zum TIS-Modell, wie anhand von  $CoV$  zu erkennen ist. Wird  $n_{Local}$  weiter erhöht, so ist zu erkennen, dass sich das Compartmentmodell immer mehr der CFD annähert. Ist  $CoV$  im Compartmentmodell größer als in der CFD ( $n_{slices} = 19$ ), so nimmt der Wert ab, ist dieser kleiner als in der CFD, nimmt er zu ( $n_{slices} = 27; 38$ ). Besonders für die Modelle mit 27 bzw. 38 Scheiben, die bereits eine zu starke PFR-Charakteristik haben, verbreitert sich die die Verweilzeitverteilung durch einen ansteigenden Wert von  $CoV$ .

Ein ähnliches Verhalten lässt sich beim Durchmischungsgrad  $J$  beobachten. Dieser nimmt zunächst im TIS-Modell mit steigender Anzahl an Rührkesseln zu und strebt gegen einen Wert von 1 eines PFRs. Die Compartmentmodelle mit  $n_{Local} = 1$  weichen wieder geringfügig ab aufgrund der unterschiedlichen Volumina der Rührkessel. Durch das erste Auflösen der Totzonen mit  $n_{Local} = 5$  werden Nichtidealitäten berücksichtigt und das Verhalten weicht von der PFR Charakteristik ab, indem der Durchmischungsgrad sinkt und sich das Verhalten einem CSTR annähert. Anschließend führt eine weitere Erhöhung von  $n_{Local}$  dazu, dass das Compartmentmodell gegen die CFD strebt. Ist der Durchmischungsgrad kleiner als in der CFD ( $n_{slices} = 19$ ), so nimmt dieser mit feinerer Auflösung weiter zu. Ist dieser größer ( $n_{slices} = 27; 38$ ), so nimmt der Wert ab um der zu starken PFR Charakteristik entgegenzuwirken.

Anhand von Abbildung 98 ist bereits gut zu erkennen, dass potentielle Totzonen mit hohen lokalen Verweilzeiten in den Compartmentmodellen aufgelöst werden. Um nicht nur die Reaktorwand qualitativ zu berücksichtigen, sondern den kompletten Reaktor, können die Häufigkeitsverteilungen  $g(M_1)$  bzw.  $g(M_{1,\theta})$  in einem Diagramm dargestellt werden. Abbildung 99 zeigt dies für die CFD einmal im Vergleich mit einem PFR und LTR und einmal mit dem Compartmentmodell der größten Auflösung (19/05) und der höchsten Auflösung (38/15)



**Abbildung 99:** Vergleich der Häufigkeitsverteilung  $g(M_{1,\theta})$  für die CFD mit einem PFR und LTR (links) und der CFD mit den Compartmentmodellen 19/05 und 38/15 (rechts)

Wie in Abbildung 99 zu erkennen ist, weist die CFD ein Verhalten auf, welches sich zwischen einem PFR und LTR einordnen lässt: Ein um den Wert 1 schwankender Verlauf bis zu  $M_{1,\theta} = 1$  wie ein PFR und ein Tailing für  $M_{1,\theta} > 1$  wie bei einem LTR. Die schwankenden Werte zeigen, die Unregelmäßigkeiten und die Variation des Mean-Age innerhalb des Reaktors und



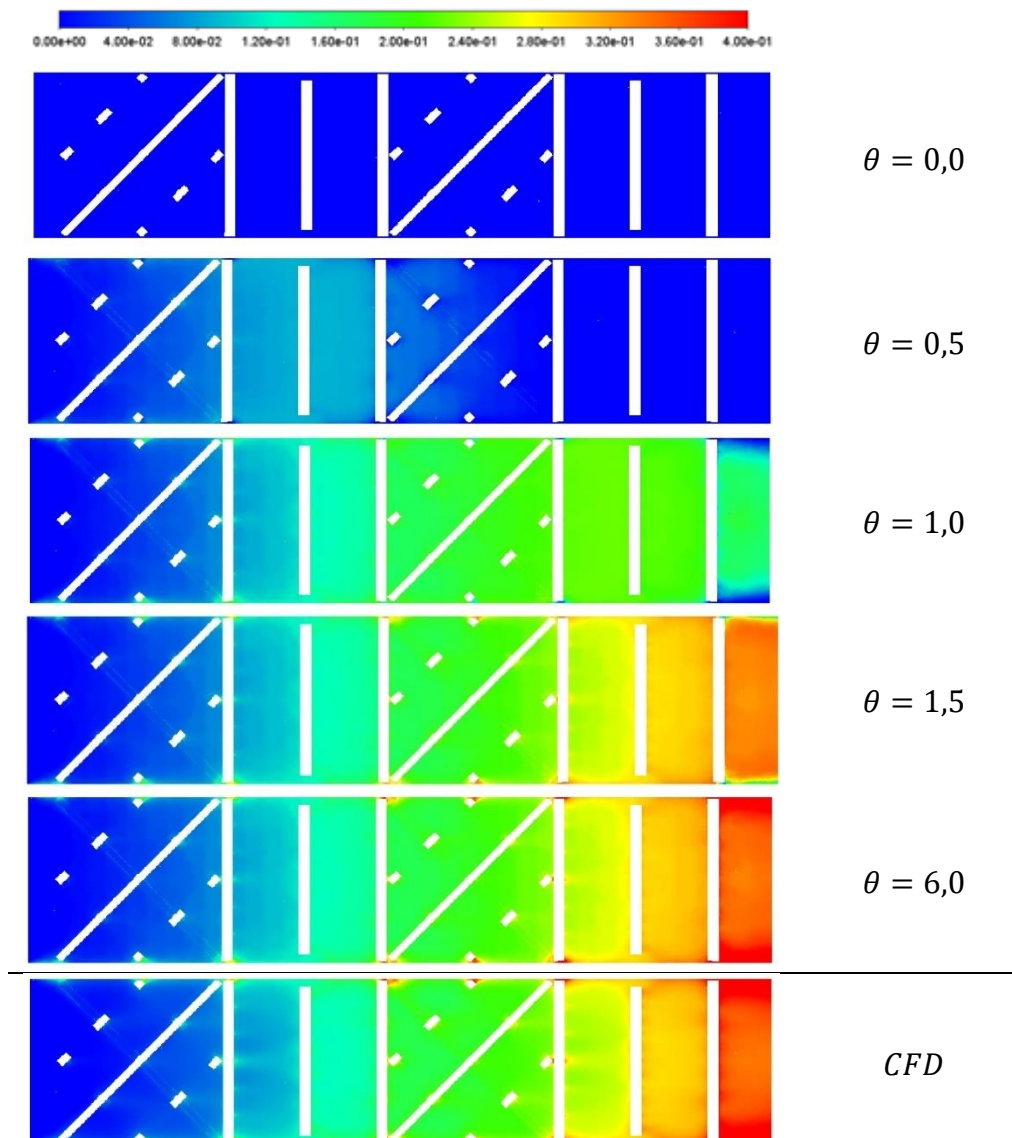
es wird erneut offensichtlich, dass einfache Reaktormodelle wie ein PFR oder LTR nicht geeignet sind, um die statischen Mischelemente beschreiben zu können. Anders ist dies bei den Compartmentmodellen. Bereits mit der geringsten Auflösung (19/05) werden Unregelmäßigkeiten und die Schwankungen aufgelöst, sowie das Tailing des LTRs. Mit zunehmender Anzahl an Rührkesseln im Compartmentmodell nimmt die Auflösung zu, sodass die Schwankungen und Unregelmäßigkeiten weniger ausreißen und sich das Compartmentmodell der CFD annähert. Dies äußert sich ebenfalls in einer besseren Abbildung des Tailings. Zusammenfassend lässt sich zeigen, dass das Compartmentmodell die Fluidodynamik und die Mischcharakteristik der CFD und die potentiellen Totzonen sehr gut abbilden kann.

### Case Study für Re=16: Reaktion

Im Folgenden wird sowohl in der CFD, als auch im Compartmentmodell die Kinetik der Oligomerisierung von Hexamethylen-Diisocyanat (HDI) implementiert (siehe Abschnitt 2.1.3.1). Dabei wird eine Temperatur angenommen, bei der die Bildung von  $\alpha$ -Nylon zu vernachlässigen ist. Verglichen werden die Ergebnisse der stationären CFD und das instationären Compartmentmodell mit der größten und feinsten Auflösung (19/05 bzw. 38/15). Hierfür wird die Katalysatorkonzentration im Fall der CFD mit den Geschwindigkeitskonstanten verrechnet und im Fall der Compartmentmodelle durch eine Sprungaufgabe am Eintritt modelliert. Abbildung 100 zeigt den instationären Umsatz im Compartmentmodell 38/15 zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Katalysatoraufgabe, sowie in der stationäre CFD im Schnitt.



### $X_{HDI}$ in [%]



**Abbildung 100:** Umsatz von *HDI* im Compartmentmodell (38/15) zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Katalysatoraufgabe (oben) und in der stationären CFD als Vergleich (unten) im Schnitt

Zum Zeitpunkt  $\theta = 0,0$  ist der Katalysator noch nicht eingetreten. Bei  $\theta = 0,5$  ist zu erkennen, dass die Reaktion eingesetzt hat und der Katalysator bereits etwas über die Hälfte der Strecke zurückgelegt hat. Zum Zeitpunkt  $\theta = 1,0$  hat der Katalysator den Austritt des Reaktors erreicht und die Reaktion ist weit fortgeschritten. Es ist trotzdem zu erkennen, dass der Katalysator in der laminaren Grenzschicht am Ausgang noch nicht angekommen ist, da noch kein bzw. ein sehr geringer Umsatz vorhanden ist. Ein Vergleich der Zeitpunkte  $\theta = 1,0$  und  $\theta = 1,5$  zeigt sehr gut, dass die Reaktion in schwierig erreichbare Zonen sehr spät einsetzt, dafür aber ein erhöhter Umsatz vorliegt. Besonders gut ist dies am Übergang vom dritten zum vierten Mischelement in der Nähe der Reaktorwand zu erkennen. Weiterhin zeigt  $\theta = 1,5$ , dass die Reaktion in der Austrittszone in der Kernströmung weiter vorangeschritten ist und auch der Umsatz in der laminaren Grenzschicht zugenommen hat. Letztendlich wird für  $\theta = 6,0$  der stationäre Punkt angenommen. Der höchste Umsatz ist, wie zu erwarten, in





der Austrittszone in der laminaren Grenzschicht vorhanden. Der optische Vergleich mit der CFD zeigt, dass das Compartmentmodell auch die Reaktion sehr gut wiedergeben kann. Um die Ergebnisse auch quantitativ zu vergleichen, können die Werte in Tabelle 13 verglichen werden. In dieser sind die Selektivität, das Verhältnis von maximaler zu gemittelter Konzentration am Austritt für das Trimer und Pentamer sowie die benötigte Rechenzeit für die CFD und die Compartmentmodelle 19/05 und 38/15 aufgelistet.

**Tabelle 13:** Selektivität und Verhältnis von maximaler zu gemittelter Konzentration am Austritt für das Trimer und Pentamer sowie die benötigte Rechenzeit für die CFD und die Compartmentmodelle 19/05 und 38/15

	$S_{(HDI)_3}$ [%]	$S_{(HDI)_5}$ [%]	$\frac{c_{(HDI)_3,max}}{c_{(HDI)_3}}$ [-]	$\frac{c_{(HDI)_5,max}}{c_{(HDI)_5}}$ [-]	$t_{calc}$ [s]
CFD	99,34	0,6570	2,99	9,10	≈300
19/05	99,33	0,6614	2,11	4,60	≈30
38/15	99,34	0,6544	2,81	8,20	≈180

Anhand von Tabelle 13 ist zu erkennen, dass die Selektivitäten in allen Fällen sehr ähnlich bzw. gleich sind. Alle Modelle liefern global gesehen das gleiche Ergebnis. Wird nun das Verhältnis von maximaler zu gemittelter Konzentration am Austritt betrachtet, so lässt sich erkennen, dass das Compartmentmodell eine räumliche Interpretation zulässt und die Totzonen abbilden kann. Für das Trimer ist bereits der Wert für das größte Compartmentmodell 19/05 sehr gut. Mit feinerer Auflösung strebt der Wert auch gegen den der CFD. Wird aber nun der Wert für das Folgeprodukt Pentamer betrachtet, so ist dieser für das Compartmentmodell 19/05 in etwa nur halb so groß, wie in der CFD. Erst durch die feine Auflösung des Compartmentmodells 38/15 ist der Wert nahe bei der CFD. Für den berechneten Fall ist die Bildung von höheren Oligomeren aufgrund des geringen Umsatzes zu vernachlässigen. Für spätere Abschnitte mit höheren Umsätzen und damit noch mehr Folgereaktionen ist die höhere Auflösung durchaus notwendig. In beiden Fällen des Compartmentmodells lässt sich aber zeigen, dass die Rechenzeit deutlich reduziert wurde. Alle Rechnungen wurden mit Intel Xeon Gold 6240R Prozessoren (24 Kerne) und 256 GB RAM durchgeführt. Während die stationäre CFD mit ANSYS FLUENT 2019R1 etwa 300s benötigt, wird das Compartmentmodell 19/05 mit dem Matlab ode45-solver in nur 30s gerechnet und benötigt etwa nur ein Zehntel der Zeit. Das feinste Compartmentmodell benötigt ca. 180s für die komplette Berechnung und damit in etwa nur die Hälfte der Zeit. Das Compartmentmodell ist nicht nur schneller in der Berechnung, sondern liefert durch die instationäre Berechnung zusätzliche weitere dynamische Informationen wie bereits in Abbildung 100 zu sehen ist. Somit bietet das Compartmentmodell ein schnelles und effizientes Simulationstool für Parameterstudien und die Simulation möglicher Spülvorgänge in Form einer transienten Katalysatorkonzentration am Eintritt, welche aufgrund der geringen Menge die Fluidynamik nicht stört.

### Compartmentmodell als Scale-Up Tool und Parameterstudie

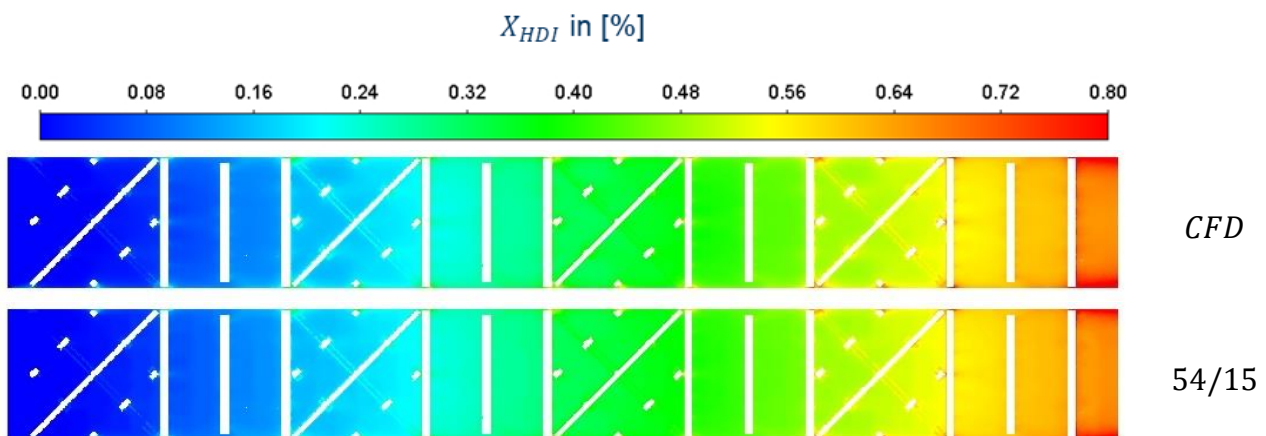
Die vorgestellte Methodik zur Erstellung des Compartmentmodells wird im Folgenden auf eine größere Domain übertragen, um das Scale-Up Potential zu beurteilen. Hierzu wird eine Geometrie mit insgesamt acht Mischelementen in der CFD gerechnet und die Ergebnisse für die Clusterung verwendet. Die CFD-Simulation liefert für  $Re=16$  mit der Mean-Age Theorie eine Varianz, die äquivalent mit einem TIS-Modell mit 38 Rührkesseln ist. Wie bei der kleinen

Geometrie wird die Anzahl um den geometrischen Faktor  $1/\cos(\alpha)$  erhöht bzw. verdoppelt, sodass  $n_{sclies}$  für die Clusterung 38, 54 oder 76 gewählt wird. Der Faktor  $n_{Local}$  wird wie zuvor zu 5, 10 bzw. 15 gesetzt. Nachstehend sind die Ergebnisse für das Compartmentmodell 54/15 dargestellt. Tabelle 14 zeigt zunächst, die Reduzierung der zu berechnenden Elemente in den Modellen sowie die Parameter für die fluiddynamische Charakterisierung.

**Tabelle 14:** Übersicht über die Anzahl an Elementen im Modell, CoV und J für das Compartmentmodell 54/15 mit 8 Mischelementen und der CFD

	#Elemente	CoV	J
CFD	1.919.224	0,161	0,963
54/15	18.914	0,160	0,963

Die Anzahl zu berechnenden Elementen ist signifikant geringer und beträgt nur noch etwa ein Hundertstel der der CFD. Dennoch sind die fluiddynamischen Parameter  $CoV$  der globalen RTD und der Durchmischungsgrad  $J$  quasi identisch mit denen der CFD. Dies äußert sich ebenfalls in quasi gleichen Ergebnissen bei den reaktiven Systemen, wie Abbildung 101 und Tabelle 15 zeigen.



**Abbildung 101:** Umsatz von  $HDI$  in der stationären CFD und dem transienten Compartmentmodell 54/15 nach  $\theta = 6,0$  für acht Mischelemente

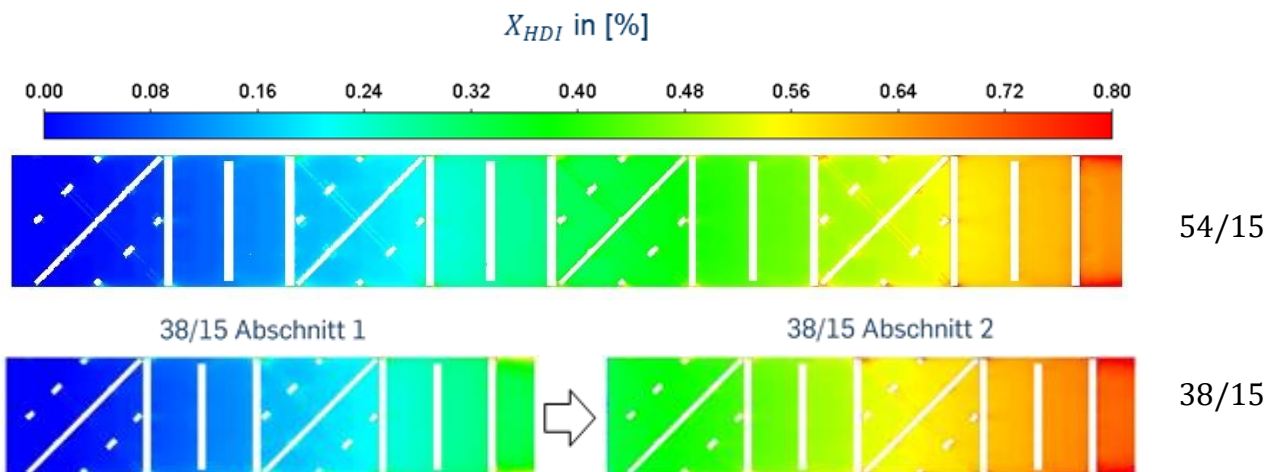
**Tabelle 15:** Selektivität und Verhältnis von maximaler zu gemittelter Konzentration am Austritt für das Trimer, Pentamer und Heptamer sowie die benötigte Rechenzeit für die CFD und das Compartmentmodell 54/15 für acht Mischelemente

	$S_{(HDI)_3}$ [%]	$S_{(HDI)_5}$ [%]	$S_{(HDI)_7}$ [%]	$\frac{C_{(HDI)_3,max}}{C_{(HDI)_3}}$ [-]	$\frac{C_{(HDI)_5,max}}{C_{(HDI)_5}}$ [-]	$\frac{C_{(HDI)_7,max}}{C_{(HDI)_7}}$ [-]	$t_{calc.}$ [s]
CFD	98.78	1.20	0.01	2.22	4.99	11.31	≈840
54/15	98.78	1.20	0.01	2.13	4.64	10.29	≈350

Auch in der großen Geometrie kann das Compartmentmodell die potentiellen Totzonen zwischen Reaktorwand und Mischelemente abbilden. Sowohl die globalen Kennzahlen in Form der Selektivität, als auch die lokale Auflösung durch das Verhältnis von maximaler zu

durchschnittlicher Konzentration am Austritt stimmen sehr gut überein, auch für das Heptamer als nächste Komponenten in der Folgereaktion. Erneut ist die reduzierte Rechenzeit des Compartmentmodells ein großer Vorteil gegenüber der CFD weil auch hier anzumerken ist, dass das Compartmentmodell instationär bis  $\theta = 6,0$  berechnet wurde und somit wieder mehr Informationen in kürzerer Zeit liefert.

Wie bereits gezeigt werden konnte, ist das Compartmentmodell dazu in der Lage, in kürzerer Zeit mehr Informationen zu liefern mit Ergebnissen, die sehr nahe an der CFD liegen. Da das Compartmentmodell auf den CFD-Simulationen aufbaut, muss vorher immer eine CFD-Simulation durchgeführt werden. Die Modellierung eines gesamten Reaktors aus deutlich mehr Mischelementen würde daher zunächst eine entsprechend große CFD Rechnung erfordern. Um dies zu vermeiden und einen gesamten Reaktor simulieren zu können, wird das kleine Modell von vier bzw. acht Mischelementen mehrfach hintereinandergeschaltet und sukzessiv gerechnet, sodass ein kompletter Reaktor durch ein Numbering-Up des Submodells dargestellt wird. Dabei entsteht folgende Problematik: Bei dem verwendeten Clusteralgorithmus können eine unterschiedliche Anzahl und Größe an Rührkesseln in der ersten und letzten Scheibe entstehen, die Kontakt zur Ein- bzw. Austrittsfläche haben. Eine Aufteilung von z.B. 5 Rührkesseln mit Kontakt zur Austrittsfläche auf 4 Rührkesseln mit Kontakt zur Eintrittsfläche ist nicht möglich, ohne Annahmen zu treffen. Auch wenn die Anzahl an Rührkesseln übereinstimmt, müssen die Positionierung und Größe der entsprechenden Flächen identisch sein. Dies wird mit dem entwickelten Algorithmus nicht berücksichtigt. Daher werden die flussgemittelten Größen am Austritt von Abschnitt 1 gleichmäßig als Eingangsgröße für Abschnitt 2 verwendet. Abbildung 102 zeigt dies exemplarisch anhand des Umsatzes für das Compartmentmodell 54/15 für acht Mischelemente und 38/15 durch zwei Abschnitte mit vier Mischelementen.

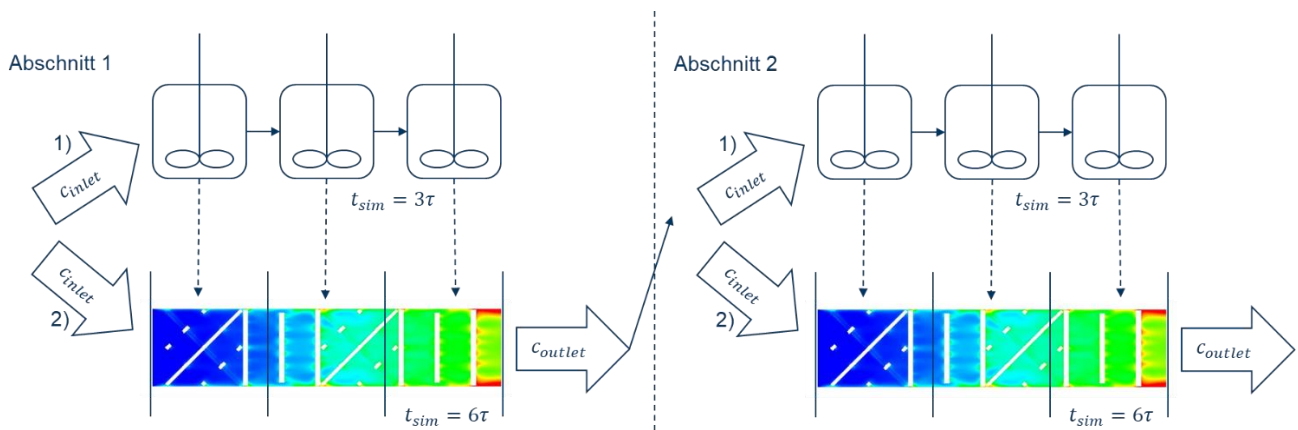


**Abbildung 102:** Umsatz von *HDI* im Compartmentmodell 54/15 für acht Mischelemente und im Modell 38/15 in zwei hintereinander berechneten Abschnitten

Insgesamt ist der Umsatz in dem Modell mit zwei Abschnitten etwas größer, wie anhand der Farbgebung am Austritt zu sehen ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die zwei Abschnitte für die vier Mischelemente insgesamt eine größere Verweilzeit haben, da eine Ein- und Auslaufstrecke, in der keine Mischelemente vorhanden sind, zusätzlich gerechnet werden. Um diesen Einfluss zu verringern, wird die gesamte Reaktoranlage durch ein Numbering-Up des Compartmentmodells für die acht Mischelemente berechnet und nicht die Gesamtanzahl an Mischelemente, sondern so viele Abschnitte, dass die Gesamtverweilzeit übereinstimmt. Weiterhin wird durch das Modell für die acht Mischelemente die Anzahl an

Mittelungen und deren Einfluss auf die Ergebnisse reduziert. Um die benötigte Rechenzeit für einen stationären Punkt des Submodells und damit die Gesamtrechenzeit der Parameterstudie zu verringern, wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Die Katalysatorkonzentration wurde in die Geschwindigkeitskonstanten eingerechnet, sodass die Reaktion bereits zum Zeitpunkt  $t = 0$  überall stattfindet.
- Um gute Anfangswerte für die Simulation des Compartmentmodells zu erhalten, ist für jeden Abschnitt zunächst ein einfaches TIS-Modell mit der Anzahl an Rührkesseln wie Scheiben im Compartmentmodell berechnet worden. Für diese ist eine Gesamtsimulationszeit von  $3\tau$  ausreichend gewesen, um einen stationären Punkt zu erreichen. Die Ergebnisse jedes Rührkessels im TIS-Modell sind dann auf die Zellen in den entsprechenden Scheiben des Compartmentmodells übertragen worden (siehe dazu Abbildung 103).
- Um den Rechenaufwand insgesamt gering zu halten, ist die geringste räumliche Auflösung im Compartmentmodell gewählt worden: die Geometrie wurde nur in die Anzahl an äquivalenten Rührkesseln eines TIS-Modells geschnitten und der Parameter  $n_{Local}$  stets zu 5 gesetzt

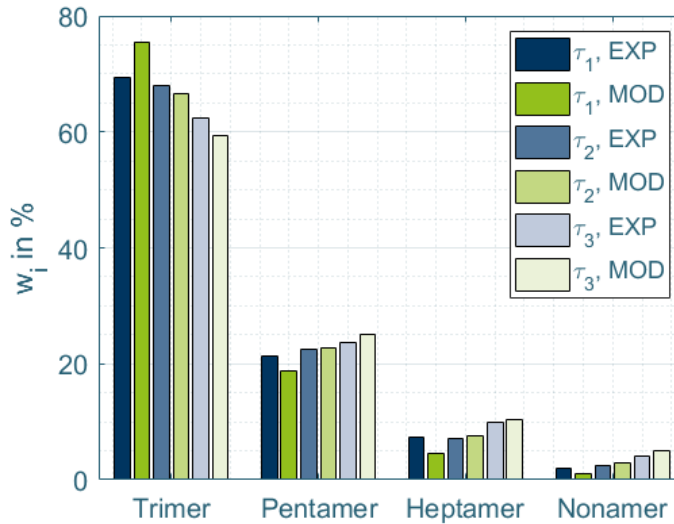


**Abbildung 103:** Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Berechnung von Parameterstudien mit dem Compartmentmodell. Übertragung der Ergebnisse eines TIS-Modells auf das Compartmentmodell für bessere Startwerte

Mit dieser Methode kann nun eine gesamte Reaktoranlage berechnet und ganze Parameterstudien durchgeführt werden. In der Parameterstudie wurde die Gesamtverweilzeit  $\tau$ , die Katalysatorkonzentration  $c_{cat}$  und die Temperatur  $T$  variiert. Für jede Verweilzeit ist eine entsprechende neue CFD für die veränderte Fluidodynamik durchgeführt und das Compartmentmodell wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben erstellt worden

Im Folgenden werden nur noch globale Größen wie Umsatz, Selektivität und Gewichtsverteilung der Oligomere am Austritt verglichen. Zunächst wird die Kinetik und das Compartmentmodell mit experimentellen Daten validiert. Abbildung 104 zeigt beispielhaft die Oligomerverteilung für eine Temperatur und eine Katalysatorkonzentration bei verschiedenen Gesamtverweilzeiten in der Reaktoranlage.





**Abbildung 104:** Oligomerverteilung aus den Experimenten und dem Compartmentmodell für die gesamte Reaktoranlage bei verschiedenen Gesamtverweilzeiten ( $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ )

Es ist gut zu erkennen, dass das Compartmentmodell die experimentellen Daten sehr gut wiedergibt. Der relative Gewichtsanteil des Trimers nimmt mit zunehmender Gesamtverweilzeit ab und die Gewichtsanteile der höheren Oligomere nimmt entsprechend zu. Das Modell kann daher als validiert angenommen werden. Darauf aufbauend wurde die Parameterstudie durchgeführt. Tabelle 16 gibt einen Überblick der durchgeführten Simulationen.

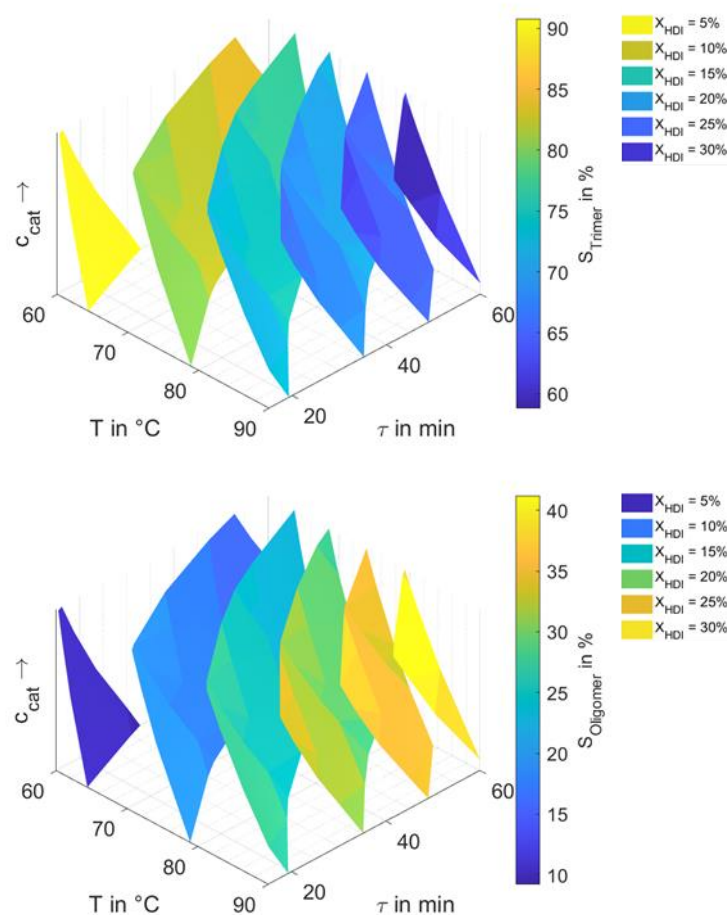
**Tabelle 16:** Übersicht variiertes Parameter für die Parameterstudie

Varierte Parameter	Werte
Temperatur in °C	60; 70; 80; 90
Gesamtverweilzeit in min	15; 30; 45; 60
Katalysatorkonzentration	$c_{cat,1} < c_{cat,2} < c_{cat,3} < c_{cat,4}$

Daraus ergeben sich für jede Verweilzeit, für die jeweils ein eigenes Compartmentmodell aufgrund der veränderten Fluidynamik erstellt werden muss, jeweils 16 Simulationen. Für jede Verweilzeit betrug die Gesamtsimulationsdauer der 16 Kombinationen lediglich etwa 2 Stunden. Die Ergebnisse der gesamten Parameterstudie sind zusammenfassend in Abbildung 105 dargestellt.



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 105:** Selektivität des Trimers (oben) und der höheren Oligomere (unten) aus der Parameterstudie für konstante Umsätze von HDI (Isoflächen)

Dargestellt sind Isoflächen mit konstantem Umsatz bzgl. des HDI, eingefärbt mit der Selektivität des Trimers bzw. der höheren Oligomere. Wie zu erkennen ist, nimmt die Selektivität des Trimers mit steigendem Umsatz ab und im gleichen Zug steigt die der höheren Oligomere. Dies ist bereits in Abbildung 104 zu erkennen, da mit steigender Verweilzeit bei sonst gleichbleibenden Parametern der Umsatz steigt. Anhand der Parameterstudie und den Isoflächen ist aber erkennbar, dass ein gleicher Umsatz nicht zwangsläufig zu der gleichen Selektivität der Produkte führt. So lässt sich anhand der Isofläche für  $X_{\text{HDI}} = 10\%$  erkennen, dass die Selektivität des Trimers mit steigender Verweilzeit und sinkender Temperatur zunimmt. Entsprechendes Gegenteil gilt für die höheren Oligomere.



## 2.1.4 Prävention der Belagsbildungsvorgänge durch physikalische / chemische Maßnahmen (AP5)

### 2.1.4.1 Optimale Betriebspunkte durch CFD-Parameterstudie

Auf Basis der zwei zuvor beschriebenen Belagsbildungsmechanismen wird mit den vorhandenen CFD-Modellen eine Parameterstudie durchgeführt. Ziel der Studie ist die Identifikation von belagsarmen Betriebsweisen sowie einer optimalen Ausbeute an Trimer.

#### 2.1.4.1.1 CFD-Parameterstudie zu homogener Belagsbildung

Zunächst wird der Mechanismus der homogenen Belagsbildung betrachtet. Eine hohe Selektivität des Trimers ist entscheidend für die Vermeidung (bzw. Reduktion) von Belag im Verweilzeitreaktor. Durch die Bildung von höheren Oligomeren nimmt die Viskosität der Lösung zu (vgl. Abbildung 61 A), was lokal zu höheren Verweilzeiten und somit höheren Gesamtumsätzen und homogener Belagsbildung an Oberflächen führen kann.

Die Betriebspunkte der Studie zur Homogenen Belagsbildung sind in Tabelle 17 gezeigt. Aus den Kombinationen von Verweilzeit, Temperatur und Katalysatorkonzentration ergeben sich 80 Simulationskonfigurationen.

**Tabelle 17** Betriebsparametervariation im Verweilzeitreaktor.

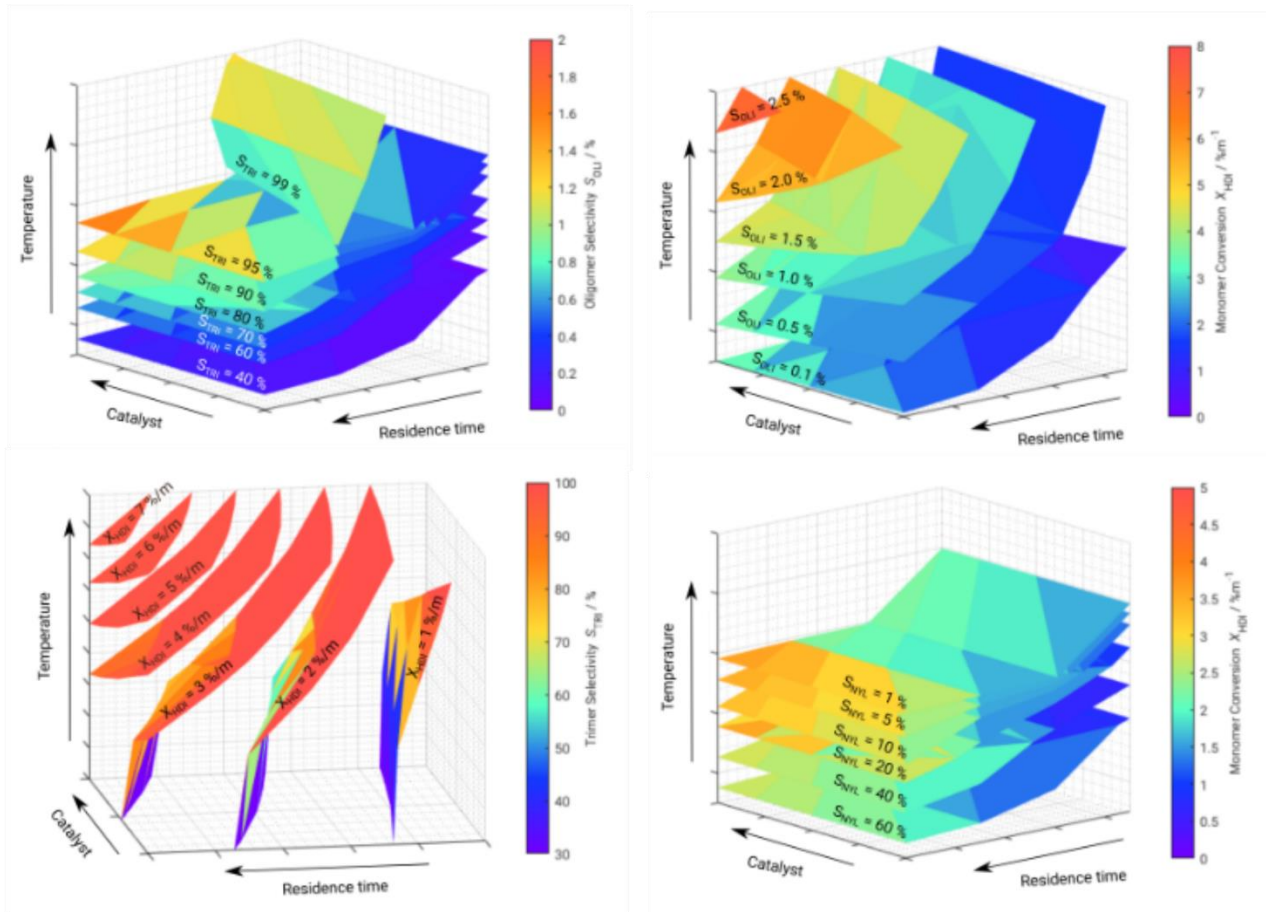
	Exp: COVESTRO	CFD: Parameterstudie
Verweilzeit $\tau$ / min	[30,60]	[15,30,45,60]
Temperatur $T$ / °C	80	[45,60,70,80,90]
Katalysator	K-1	K-0, K-1, K-2, K-3

Die betrachteten Zielgrößen sind

- der Umsatz des Monomers  $X_{\text{HDI}}$  / %/m,
- die Selektivität des Trimers  $S_{\text{TRI}}$  / %,
- die Selektivität der höheren Oligomere  $S_{\text{OLI}}$  / % und
- die Selektivität des Feststoffes Alpha-Nylon  $S_{\text{NYL}}$  / %.

Dabei ist der Umsatz aus dem kontinuierlichen Betriebsbereich auf die Lauflänge normiert und kann auf die gesamte Reaktorlauflänge extrapoliert werden. Die Einlauflänge spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



**Abbildung 106** Interpolierte Isooberflächen: Monomerumsatz und Selektivität des Zielprodukts Trimer und der Nebenprodukte  $(HDI)_5$ ,  $(HDI)_7$ ,  $(HDI)_9$  sowie Alpha-Nylon  $(HDI)_{20}$  und in Abhängigkeit der Temperatur, der Verweilzeit und Katalysatorkonzentration.

### Einfluss der Temperatur:

Die Temperatur ist für den Prozess von entscheidender Wichtigkeit. Bei niedrigen Temperaturen (Abbildung 106 rechts unten) wird der Reaktionsmechanismus zur Bildung von Alpha-Nylon bevorzugt. Die Selektivität von Alpha-Nylon steigt unabhängig von den anderen Betriebsparametern stark an. Auch bei höheren Temperaturen, welche den Mechanismuswechsel einleiten, zeigt sich besonders bei kleinen Verweilzeiten eine hohe Selektivität von Alpha-Nylon. Diese Beobachtungen lassen sich durch die kalte Einlaufströmung erklären, in welcher die notwendige Temperatur zum Mechanismuswechsel erst nach einer gewissen Lauflänge erreicht wird (vgl. Abbildung 63 unten).

Im Hinblick auf die Selektivität der höheren Oligomere kann eine erwartbare Erhöhung der Selektivität bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Für eine optimale Fahrweise bietet sich somit eine niedrige Temperatur über dem Mechanismuswechsel an, eine Vorwärmung kann kalte Zonen im Einlauf vermindern. Eine zu hohe Temperatur mindert die Reinheit des Trimers zu Gunsten der höheren Oligomere im Prozentbereich.

### Einfluss der Verweilzeit:

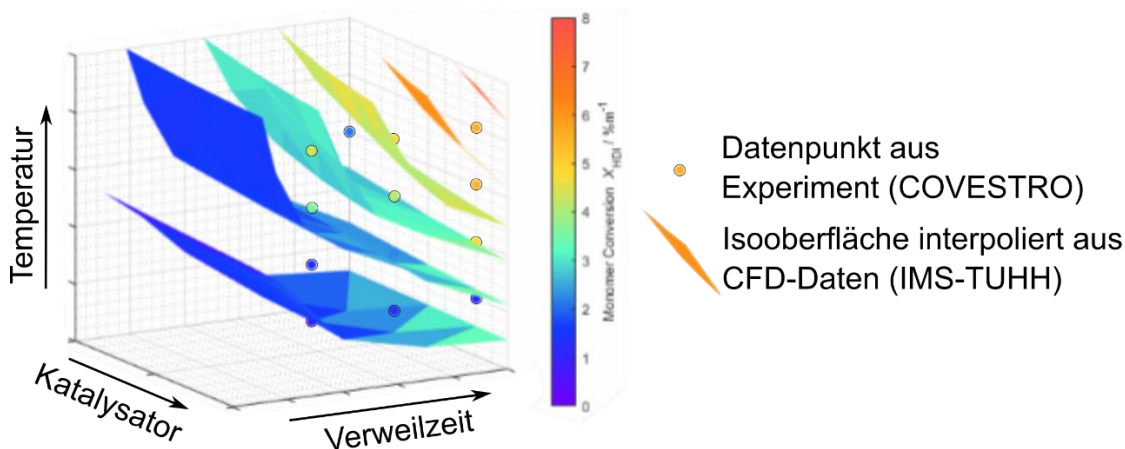
Fluidodynamisch bewegen sich die untersuchten Verweilzeiten im laminaren Strömungsregime. Somit bleibt eine stark verbesserte Vermischung durch turbulente Effekte aus und eine Erhöhung der Verweilzeit führt zu erwartbar größeren Gesamtumsätzen und

verschiebt die Selektivität in Richtung der höheren Oligomere (Abbildung 106 rechts oben, links unten).

Die Homogenisierung der Temperatur ist durch die Wärmeleitung der Lösung dominiert, wodurch die kalte Einlaufströmung besonders bei kleinen Verweilzeiten die Selektivität des Alpha-Nylons begünstigt. Eine Vorwärmung der Lösung wird daher besonders bei kleinen Verweilzeiten empfohlen.

### **Einfluss der Katalysatorkonzentration:**

Der Einfluss der Katalysatorkonzentration spielt im Hinblick auf die Selektivität der Produkte eine untergeordnete Rolle, bevorzugt aber bei größerer Reaktionsgeschwindigkeit die höheren Oligomere (Abbildung 106 links oben). Der Gesamtumsatz nimmt bei größerer Katalysatorkonzentration zu, da die Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt zunimmt.



**Abbildung 107** Vergleich der Messwerte aus Laborversuchen und den CFD-Daten zur Validierung des CFD-Modells.

Abbildung 107 zeigt die Isooberflächen der Oligomeraselektivität  $S_{OLI}$  mit der Monomerumsatz eingefärbt (andere Perspektive im Vergleich zu Abbildung 106 rechts oben) zusammen mit den GPC-Analysen des Experiments. Durch den beobachteten Trend kann das CFD-Modell als valide angesehen werden.

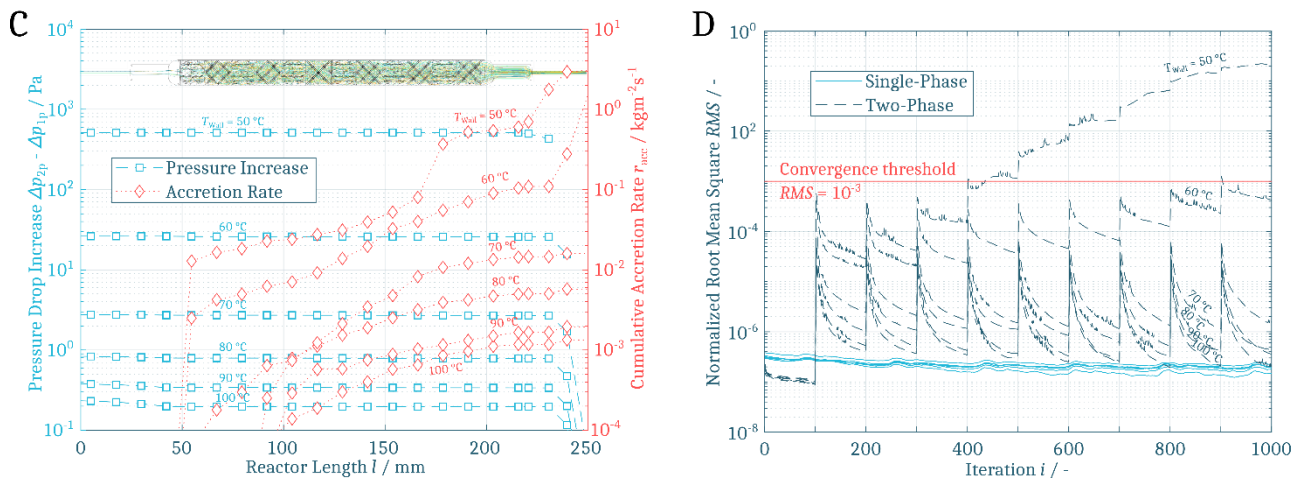
Homogenes Fouling tritt in den CFD-Simulationen bei den herrschenden Temperaturen nicht auf, da die Viskositäten auch bei großen Oligomeraselektivitäten niedrig bleiben. Da nur Oligomere bis  $(HDI)_9$  berechnet werden, kann das Modell eine weitere Verkettung nicht abbilden.

#### **2.1.4.1.2 CFD-Parameterstudie zur heterogenen Belagsbildung**

Aufgrund des hohen Rechenaufwands wird die Parameterstudie für heterogenes Fouling mit einem reduzierten Parametersatz durchgeführt. Hier bleiben Verweilzeit und Katalysatorkonzentration konstant und lediglich der Einfluss der Temperatur wird betrachtet. Aufgrund des temperaturabhängigen Mechanismus ist wie in Abbildung 65 B und Abbildung 106 rechts unten dargestellt eine große Sensitivität zur heterogenen Belagsbildung durch Alpha-Nylon zu erwarten. Der Temperaturbereich für die Studie wird zwischen  $50\text{ °C} < T_{\text{wall}} < 100\text{ °C}$  variiert, um einerseits den Mechanismuswechsel und andererseits die Betriebspunkte des realen Prozesses zu umschließen. Für jeden Betriebspunkt wird eine konvergierte Impuls- und Spezieslösung (inkl. Reaktion) verwendet, um die Partikelwolken (siehe Kapitel 2.1.3.2.1.2) zu erzeugen. In einer kalten Euler-Lagrange'schen Simulation



werden 10 Partikel-Iterationen berechnet, wobei jede Partikel-Iteration für 100 Iterationen in der Euler'schen Phase berechnet wird.



**Abbildung 108** Vergleich von einphasiger (1p) und zweiphasiger (2p) CFD-Simulation: Druckverlust und Belastungsparameter über die simulierte Reaktorlänge (links) und Kontinuitäts-Konvergenzkriterien (rechts) bei verschiedenen Betriebstemperaturen.

Die Ergebnisse der Parameterstudie sind in Abbildung 108 gezeigt. Bei abnehmender Temperatur ist eine Zunahme des Druckverlusts im Vergleich zur einphasigen CFD-Simulation zu beobachten. Der Druckverlust tritt hierbei hauptsächlich am Reaktorausgang auf, wie auch schon in Abbildung 65 D gezeigt. Der Belastungsparameter  $r_{acc}$  nimmt ebenfalls bei sinkender Temperatur ab und ist am Reaktorausgang am höchsten. Diese Beobachtungen decken sich mit dem eingestellten Mechanismuswechsel bei niedrigen Temperaturen.

Des Weiteren wird der *RMS*-Wert der Kontinuitätsgleichung als Konvergenzparameter betrachtet. Für eine konvergierte und numerisch zuverlässige Lösung ist unter anderem ein Wert von  $RMS < 10^{-3}$  notwendig. Abbildung 108 rechts zeigt eine gute Konvergenz der Lösung für einphasige Strömungen bei  $RMS_{1p} < 10^{-6}$ . In der CFD-Simulation für eine zweiphasige Strömung wird nach je 100 Iterationen die Lagrange'sche Iteration sichtbar. Bei hohen Temperaturen  $T_{wall} \geq 70^\circ\text{C}$  (und kleinen Partikelwolken) zeigt sich ein weiterhin konvergierendes Verhalten der numerischen Lösung. Bei Temperaturen  $T_{wall} \leq 60^\circ\text{C}$  divergiert die Kontinuitätsgleichung nach jeder Lagrange'schen Iteration stärker. Die Lösung der Kontinuitätsgleichung konvergiert in diesen Fällen nicht, sondern weicht bei jeder Iteration stark vom Vorwert ab. Somit ist das CFD-Ergebnis nicht mehr vertrauenswürdig und weist auf eine Verstopfung des Reaktors hin.





## 2.2 Eingehende Darstellung des voraussichtlichen Nutzens

### 2.2.1 COVESTRO

In der Vorhabensbeschreibung wurde in Aussicht gestellt, dass eine Pilotierungsphase bei erfolgreichem Projektverlauf möglich wäre. Die Pilotanlage in Leverkusen wurde allerdings nicht umgebaut und für Testläufe genutzt, weil weder eine autonom arbeitende Messtechnik für diesen Maßstab vorlag, noch Laborversuche mit einer ausreichenden Standzeit der Versuchsanlage realisiert werden konnten. Damit fehlten die notwendigen Argumente, um eine Pilotierung umzusetzen.

Mit Abschluss des KoPPonA 2.0-Projekts wurden die Arbeiten bei Covestro zur Conti-Produktion des vorliegenden Stoffsystems eingestellt, da eine verfahrenstechnisch sinnvolle Umsetzung nicht ohne Fouling möglich zu sein scheint. Die Kosten/Nutzen-Rechnung geht nicht auf, sodass zukünftig kein Scale-Up stattfinden wird.

Prinzipiell gelten die Treiber für die Conti-Technologie nach wie vor und können für Covestro zukünftig interessant werden, wenn beispielweise nicht-katalysierte Reaktionssysteme in den Fokus rücken. Ein internes konkretes Nachfolgerprojekt ist bisher nicht benannt. Die Entscheidung wird bedarfsgerecht fallen. Die Arbeiten und Erkenntnisse aus KoPPonA 2.0 werden richtungsweisend für kommende Projekte sein.

### 2.2.2 KROHNE

Mit Hilfe der Prototyp-Aufbauten der ultraschallbasierten Messtechnik zur Belagsdetektion konnten diverse Erkenntnisse gesammelt werden. Für die in diesem Vorhaben entwickelten Methoden zur Signalanregung, -aufzeichnung und -auswertung wurde seitens KROHNE geprüft, ob eine Übertragung auf die im Portfolio bestehenden Ultraschall-Durchflussmessgeräte möglich ist. Aufgrund gravierender grundlegender Unterschiede in der technischen Umsetzung ist dies jedoch nicht möglich. Eine kurzfristige Verwertung der Ergebnisse in bestehende Produkte des Portfolios scheidet somit aus.

Ferner zeigen die in diesem Vorhaben gewonnenen Ergebnisse, dass ein universelles Sensordesign nur in sehr eingeschränkter Form realisierbar ist. Aufgrund der Anforderungen der ultraschallbasierten Messtechnik kann eine Integration dieser Messtechnik in einen Reaktor nur durch umfangreiche Modifizierungen des Reaktors erfolgen. An der Messstelle muss der Reaktor zwangsläufig frei von Mischerelementen und anderen Einbauten sein, die Reaktorwand muss plan und nicht gebogen sein und rund um die Messstelle müssen Elemente für die Temperierung des Reaktors ausgespart werden. Dies führt wiederum zu einem veränderten bzw. unbekanntem Reaktionsverhalten im Bereich der Messstelle mit möglichen Folgen einer ungewollten Belagsbildungsbeschleunigung oder Produktverunreinigung. Dies muss von Produkt zu Produkt jedes Mal neu durch Versuche abgeklärt werden.

Eine Installation der Messtechnik vor, zwischen oder hinter den Reaktoren der Polymerisationsprozesse kann zwar ohne Veränderung der Reaktoren erfolgen, verändert jedoch trotzdem die Verrohrung der Aufbauten, da die hier entwickelten Methoden nicht ohne



gezielte Veränderung des Strömungsprofils funktionieren. Auch hier gilt es somit ungewollte Effekte durch aufwändige Versuche abzuklären.

Dabei zeigen die hier erzielten Ergebnisse, dass die notwendigen Veränderungen der Strömungsprofile an jedes Stoffsystem anzupassen sind, um eine Belagsdetektion zu ermöglichen. Für die mechanische Konstruktion des Sensors bedeutet dies eine kundenspezifische Lösung mit verbundenem großen Fertigungsaufwand und Risiko. Im Gegenzug kann anhand der Ergebnisse jedoch ein universelles und somit leicht und günstig zu fertigendes mechanisches Design des Sensors ausgeschlossen werden.

Als weitere Erkenntnis zeigen die Ergebnisse dieses Vorhabens auch, dass die akustischen Eigenschaften der Stoffsysteme bei Belagsbildung sehr unterschiedlich sind und nur einige Stoffsysteme sich bei Belagsbildung so verhalten, dass eine Belagsdetektion mittels Ultraschall möglich ist. Auch dies lässt sich im Vorfeld nicht abschätzen und muss zwangsläufig durch aufwändige Vorversuche abgeklärt werden.

Sowohl die reaktionsverändernde Einbausituation der ultraschallbasierten Messtechnik als auch das variierende Detektionsvermögen der ultraschallbasierten Messtechnik zeigen, dass dieser Messtechnik eine generelle Anwendbarkeit zur Belagserkennung nicht bescheinigt werden kann. Somit verbleibt ein unbekannter Bruchteil an Anwendungen, für den diese Messtechnik erfolgreich zum Einsatz kommen kann.

Eine wirtschaftlich tragfähige und gewinnbringende Herstellung von Sensoren für die Belagsdetektion kann nur bei garantierten hohen Stückzahlen und geringer Variantenvielfalt erfolgen. Beides ist hier nicht gegeben, weshalb eine Umsetzung dieser Messtechnik zur Belagsdetektion in ein kommerzielle Sensorsystem als unwahrscheinlich anzusehen ist.



## 2.3 Eingehende Darstellung der Veröffentlichung der Ergebnisse

### 2.3.1 COVESTRO

**2021**, Vortrag, Hungenberg/Schwede/von Grotthuss/Melchin  
Statusreport KoPPonA 2.0 Verbundprojekt  
5. ENPRO Tag, virtuell

**2022**, Vortrag, Hungenberg/Höppchen/Kaese/Melchin  
Statusreport KoPPonA 2.0 Verbundprojekt  
7. ENPRO Tag, Dechema-Haus, Frankfurt am Main

### 2.3.2 KROHNE

KROHNE hat im Verlauf dieses Vorhabens einige der zusammen mit RUB-EST erzielten Ergebnisse veröffentlicht. Auf der Konferenz Sensor and Measurement Science International 2021 wurde ein Vortrag gehalten und ein Proceedings veröffentlicht:

Jan Förster, Marco Osenberg, Jan Tebrügge, Stephan Westerdick, Esther von Grotthuss, Frank Behrendt, Michael Vogt, *Fouling Detection in Polymerization Processes by Ultrasonic Echo Measurements*, Proceedings SMSI 2021

### 2.3.3 RUB

**RUB-EST** hat im Verlauf dieses Vorhabens einige der zusammen mit KROHNE erzielten Ergebnisse veröffentlicht:

M. Osenberg, J. Foerster, S. Westerdick, J. Tebruegge, E. von Grotthuss and T. Musch, "Ultrasound based Fouling Detection in Polymerization Processes," *Sensors and Measuring Systems; 21th ITG/GMA-Symposium, 2022*, pp. 1-3.

M. Osenberg, J. Förster, S. Rust, T. Fritsch, J. Tebrügge, W. Pauer, T. Musch, "Ultrasound Sensor for Process and Fouling Monitoring in Emulsion Polymerization Processes," *2022 IEEE Sensors, 2022*, pp. 1-4, doi: 10.1109/SENSORS52175.2022.9967228.

### RUB-FVT

#### 2020, Poster

Schwarz, Sebastian; Cremer-Bujara, Esther; Grünewald, Marcus; Biessey, Philip  
Application of the compartment modeling approach to continuous polymerization reactors  
10. ProcessNet-Jahrestagung und 34. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2020,  
21.-24.09.2020, online



## 2021, Poster

Schwarz, Sebastian; Grünewald, Marcus; Biessey, Philip; Frey, Torben; Schlüter, Michael; Hoffmann, Marko

Compartmentmodellierung von statischen Mischelementen mithilfe der Mean-Age Theorie  
Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgemeinschaft Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik (PAAT), 22.-23.11.2021, online

## 2022

### Poster

Schwarz, Sebastian; Grünewald, Marcus; Biessey, Philip; Frey, Torben; Schlüter, Michael; Hoffmann, Marko

CFD-based compartment modeling of static mixing elements for continuous polymer reactors by means of the Mean-Age theory

Annual meeting on reaction engineering and ProcessNet subject division heat and mass transfer, 18. – 20.07.2022, Würzburg

### Vortrag

Schwarz, Sebastian; Grünewald, Marcus; Biessey, Philip; Frey, Torben; Schlüter, Michael; Hoffmann, Marko

CFD-based compartment modeling approach for continuous polymer reactors by means of the Mean-Age theory

(Bio)Process Engineering –a Key to Sustainable Development, 12. – 15.09.2022, Aachen,(  
<https://doi.org/10.1002/cite.202255090> )

4<sup>th</sup> International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering (MMPE), 25. – 28.09.2022, Berlin

### Poster

Frey, Torben; Schwarz, Sebastian; Hoffmann, Marko; Grünewald, Marcus; Schlüter, Michael  
CFD-unterstützte Auslegung und Compartmentmodellierung eines kontinuierlich betriebenen modularen Reaktorsystems für Polymerisationsreaktionen

Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgemeinschaft Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik (PAAT), 21.-22.11.2022, Frankfurt

## 2023

### Poster

Schwarz, Sebastian; Feng, Dong; Grünewald, Marcus

Charakterisierung von statischen Mischelementen mithilfe der Mean-Age Theorie

Jahrestreffen der DECHEMA-Fachgruppen Extraktion und Mischvorgänge 22.-23.02.2023, Frankfurt

## 2.3.4 TUHH

### 2.3.4.1 Publikationen am IMS-TUHH

- Frey T.; Kexel F.; Dittmer K.R.; Bohne S.; Hoffmann M.; Trieu H.K.; Schlüter M. (2022). A Novel Approach for Visualizing Mixing Phenomena of Reactive Liquid-Liquid Flows in Milli- and Micro-Channels. *Frontiers in Chemical Engineering*. 4. 874019.
- Frey, T.; Schlütemann R.; Schwarz, S.; Biessey, P.; Hoffmann, M.; Grünewald, M.; Schlüter, M. (2021). CFD analysis of asymmetric mixing at different inlet configurations of a split-and-recombine micro mixer. *Journal of Flow Chemistry*. 11. 599–609.

### 2.3.4.2 Konferenzbeiträge am IMS-TUHH

- Frey, T.; Hoffmann, M.; Schlüter, M.: "Visualizing Reactive Mixing Phenomena with the Novel Imaging UV/Vis Spectroscopy in Asymmetric and Transient Flows". (Bio)Process Engineering - a Key to Sustainable Development, joint event of ProcessNet, DECHEMA-BioTechNet Jahrestagungen 2022, 13th ESBS Symposium, Aachen, 2022, lecture.
- Frey, T.; Hoffmann, M.; Schlüter, M.: "Visualizing Reactive Mixing Phenomena in Milli and Micro Channels". NAMF Mixing XXVII, virtual, 2022, lecture.
- Frey, T.; Schwarz, S.; Biessey, P.; Hoffmann, M.; Grünewald, M.; Schlüter, M.: "Modeling Polymer Fouling with an Euler-Lagrangian Approach in a Milli-Reactor with Static Mixing Elements". 13th European Congress of Chemical Engineering, virtual, 2021, lecture.

### 2.3.4.3 Posterbeiträge am IMS-TUHH

- Frey, T.; Schwarz, S.; Hoffmann, M.; Grünewald, M.; Schlüter, M.: "CFD unterstützte Auslegung und Compartmentmodellierung eines kontinuierlich betriebenen Reaktorsystems für Polymerisationsreaktionen". Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgemeinschaft "Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik", Frankfurt a. M., 2022, poster presentation.
- Frey, T.; Hoffmann, M.; Schlüter, M.: "A DNS Approach to high-Schmidt-Number problems in Reactive Micro- and Milli Systems". NAMF Mixing XXVII, virtual, 2022, poster presentation.
- Frey, T.; Schwarz, S.; Seithümmer, V.; Biessey, P.; Hoffmann, M.; Grünewald, M.; Schlüter, M.: "Numerische Strömungssimulation zum Einfluss auf den Umsatz und die Selektivität einer Polymerisationsreaktion". Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgemeinschaft "Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik", virtual, 2020, poster presentation.

### 2.3.4.4 Abschlussarbeiten am IMS-TUHH

- "Experimenteller Vergleich der Mischleistung eines Kaskadenmischers anhand von globaler und lokaler UV/Vis-Spektroskopie (working title)", Xuan My Le, Master thesis, ongoing.
- „CFD-Benchmark von kontinuierlich betriebenen statischen Mischern: Lattice-Boltzmann Methode und Finite-Volumen-Methode (working title)", Roman Neubauer, Master thesis, ongoing.





- "Numerische Untersuchung von Transportbarrieren in kontinuierlichen Mischern mittels Lagrange'scher kohärenten Strukturen (working title)", Christoph Wigger, Master thesis, ongoing.
- "Experimentelle Untersuchung des Mischverhaltens in einem Milli-Kaskadenmischer bei kleinen Reynoldszahlen mit Hilfe der konfokalen Laserscanning-Mikroskopie", Sabrina Bauschmann, Bachelor thesis, 2022.
- "Effect of a Chemical Reaction on Grid Convergence of a Direct Numerical Simulation", Chandradas Rao Sampelli, Project thesis, 2022.
- "Experimental Investigations of Mixing in a Split and Recombine Mixer using Confocal Laser Scanning Microscopy", Nithin Thonakkara James, Project Work, 2021.
- "Numerische Simulation der Mischleistung in einem strukturierten Rohrreaktor bei einem hohen Viskositätsverhältnis der Teilströme", Vincent Bernemann, Master thesis, 2021.
- "Numerische Simulation einer parallel-kompetitiven chemischen Reaktion mit steifem Differentialgleichungssystem in einem mikro-strukturierten Strömungskanal bei kleinen Reynoldszahlen", Tobias Freund, Master thesis, 2021.
- "Comparison of Active and Passive Micro Mixers Designed for Asymmetric Mixing Tasks", Kayla Reata Dittmer, Bachelor thesis, 2020.
- "Experimental Analysis of the Mixing Performance in Micro Channels at High Volume Flow Ratios and Low Reynolds Numbers", Rieke Schlütemann, Bachelor thesis, 2020.