

### 3.3. Parameterermittlung

Die Parameterermittlung bei Reaktivextraktionen bildet keine neuartige Fragestellung. Sie kann anhand der den Prozeß charakterisierenden Modellgleichungen durch eine Vielzahl von geläufigen Parameteroptimiermethoden erfolgen (24). Die einfachsten Verfahren bilden der Koeffizientenvergleich und die lineare Regression. Liegen komplexe Modellgleichungen vor, so ist es häufig möglich, die Parameter mit Hilfe der Methode der statistischen Momente zu gewinnen. Die experimentelle Vorgehensweise wird in Abschnitt 4. skizziert. An dieser Stelle sollen kurz die Regression und die Momentenmethode besprochen werden.

#### 3.3.1. Parameterermittlung durch Regression

Die Zweiphasennitrierung in einer Rührzelle von Chlorbenzol mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  Gemischen liegt im Bereich langsamer bis hoher Reaktionsgeschwindigkeit. Gemäß Oberflächenerneuerungstheorie von Danckwerts (25) gilt:

$$r = a(k^2 + k_r \cdot D \cdot c_{\text{HNO}_3})^{1/2} \cdot c_a^s \quad (3.3.1.)$$

$c_a^s$  ist die Sättigungskonzentration von Chlorbenzol in der wässrigen Phase. Quadrierung von Gl.3.3.1. und Umformung führt zu

$$\left(\frac{r}{c_a^s}\right)^2 = a^2(k^2 + k_r \cdot D \cdot c_{\text{HNO}_3}) \quad (3.3.2.)$$

In dieser Form ergibt eine Auftragung von  $(r/c_a^s)^2$  als Funktion von  $k_r \cdot c_{\text{HNO}_3}$  (s. Abb. 3.3.1.), sofern  $k_r$  bekannt ist, oder nur als Funktion von  $c_{\text{HNO}_3}$  eine Gerade. Ist dagegen der Stoffübergangskoeffizient  $k$  für die Reaktivextraktion bekannt, so kann der Diffusionskoeffizient  $D$  bzw. das Produkt  $k_r D$  und die spezifische Austauschfläche  $a$  aus Achsenabschnitt und Steigung der Geraden bestimmt werden.

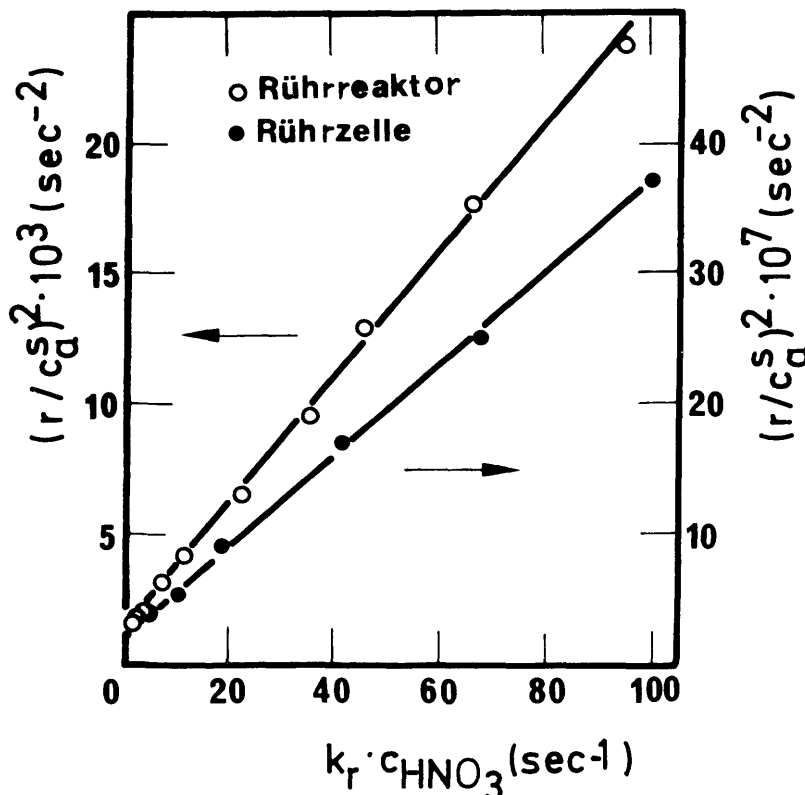


Abb.3.3.1.: Danckwerts Plot zur Bestimmung der Stofftransportparameter  $k_r$  und  $a$  (26)

### 3.3.2. Momentenmethode

Die Ermittlung von Modellparametern mit Hilfe der Methode der statistischen Momente wird im folgenden am Beispiel der Extraktionsvorgänge erörtert, die von extrem langsamen chemischen Reaktionen überlagert sind. Das mathematische Modell wird gegeben durch Gl.3.2.52, die Lösung durch Gl. 3.2.53.

Ganz allgemein können Reaktivextraktionsmodelle, repräsentiert durch gewöhnliche Differentialgleichungen, partielle Differentialgleichungen oder Differentialgleichungssysteme, mit Hilfe der Methode der statistischen Momente behandelt werden, wenn die Lösungsfunktionen für  $t \rightarrow -\infty$  und  $t \rightarrow +\infty$  verschwinden. D.h. der Wert der betreffenden Konzentrations/Zeit-Funktion muß irgendwann in der frühen Vergangenheit 0 gewesen sein bzw. in der fernen Zukunft irgendwann einmal zu 0 werden. Ob diese Bedingung von der Lösungsfunktion tatsächlich erfüllt wird, kann man im Verlaufe der mathematischen Behandlung sehen, ohne die Lösungsfunktion selbst zu kennen. Das typische Erscheinungsbild von Funktionen, die mit Hilfe der Methode der statistischen Momente zwecks Parameterermittlung behandelt werden können, zeigt Abb. 3.3.2, Kurve 1 und 2.

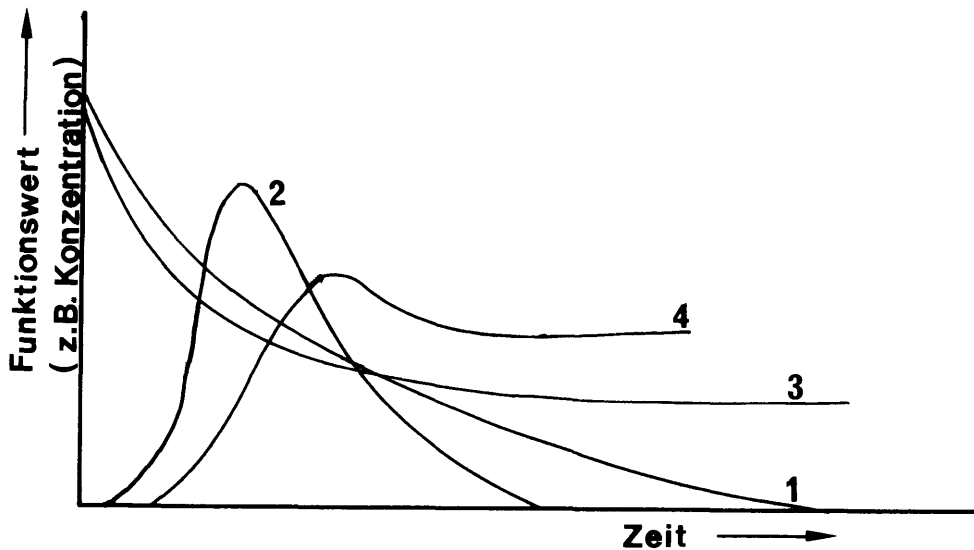


Abb.3.3.2.: Funktionsverläufe, deren charakteristische Parameter mit Hilfe der Momentenmethode berechnet werden können.

Die Kurven entsprechen somit den Funktionsverläufen typischer Verteilungsfunktionen. Die Funktionen, repräsentiert durch Kurven 3 und 4, können nicht direkt mit Hilfe der Momentenmethode behandelt werden, da ihre Funktionswerte im Unendlichen nicht verschwinden, sondern einen konstanten Wert auf weisen. Dieser kann z.B. bedingt sein durch die Einstellung einer Gleichgewichtsverteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. Mit Hilfe eines Tricks können diese Funktionen jedoch trotzdem behandelt werden:

Man verwendet statt der Originalfunktionen 3 und 4 einfach deren 1. Ableitungen, deren Funktionswerte dann im Unendlichen wieder verschwinden. Die Vorgehensweise zur Anwendung der Momentenmethode auf Reaktivextraktionsmodelle wird im folgenden skizziert.

Behandelt man das Differentialgleichungssystem 3.2.52. mit Hilfe der Laplace-Transformation, so erhält man folgendes Ergebnis für den Konzentrationsverlauf  $C_1(s)$  in der Raffinatphase und den Konzentrationsverlauf  $C_2(s)$  in der Extraktphase:

$$C_1(s) = c_0 \frac{s + \frac{k_t a_2}{H} + k_r}{s^2 + \left(\frac{k_t a_2}{H} + k_t a_1 + k_r\right)s + k_t a_1 k_r} \quad (3.3.3a)$$

$$C_2(s) = c_0 \frac{k_t a_2}{s^2 + \left(\frac{k_t a_2}{H} + k_t a_1 + k_r\right)s + k_t a_1 k_r} \quad (3.3.3b)$$

Die Rücktransformation von Gl.3.3.3. aus dem Laplace-Raum in den Echtzeitbereich ergibt die bereits bekannte Lösungsfunktion 3.2.53. Die Stoff transportparameter sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante können ohne Rücktransformation in den Echtzeitbereich entweder aus Gl.3.3.3a oder aus 3.3.3b mit Hilfe der Momentenmethode gewonnen werden. Die statistischen Momente sind definiert als

$$m_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n C_1(s)}{ds^n} \quad (3.3.4.)$$

$$\mu'_n = \frac{m_n}{m_0} \quad (3.3.5.)$$

$m_n$  bezeichnet das n-te absolute Moment der betrachteten Funktion im Echtzeitbereich um den Ursprung ( $t = 0$ ),  $\mu'_n$  sind die entsprechenden normierten Momente. Einsetzen von Gl.3.3.3a in 3.3.4. und Weiterbehandlung nach Gl.3.3.5. liefert folgendes Ergebnis:

$$m_0 = \frac{\frac{k_t a_2}{H} + k_r}{k_t a_1 k_r} \cdot c_0 \quad (3.3.6.)$$

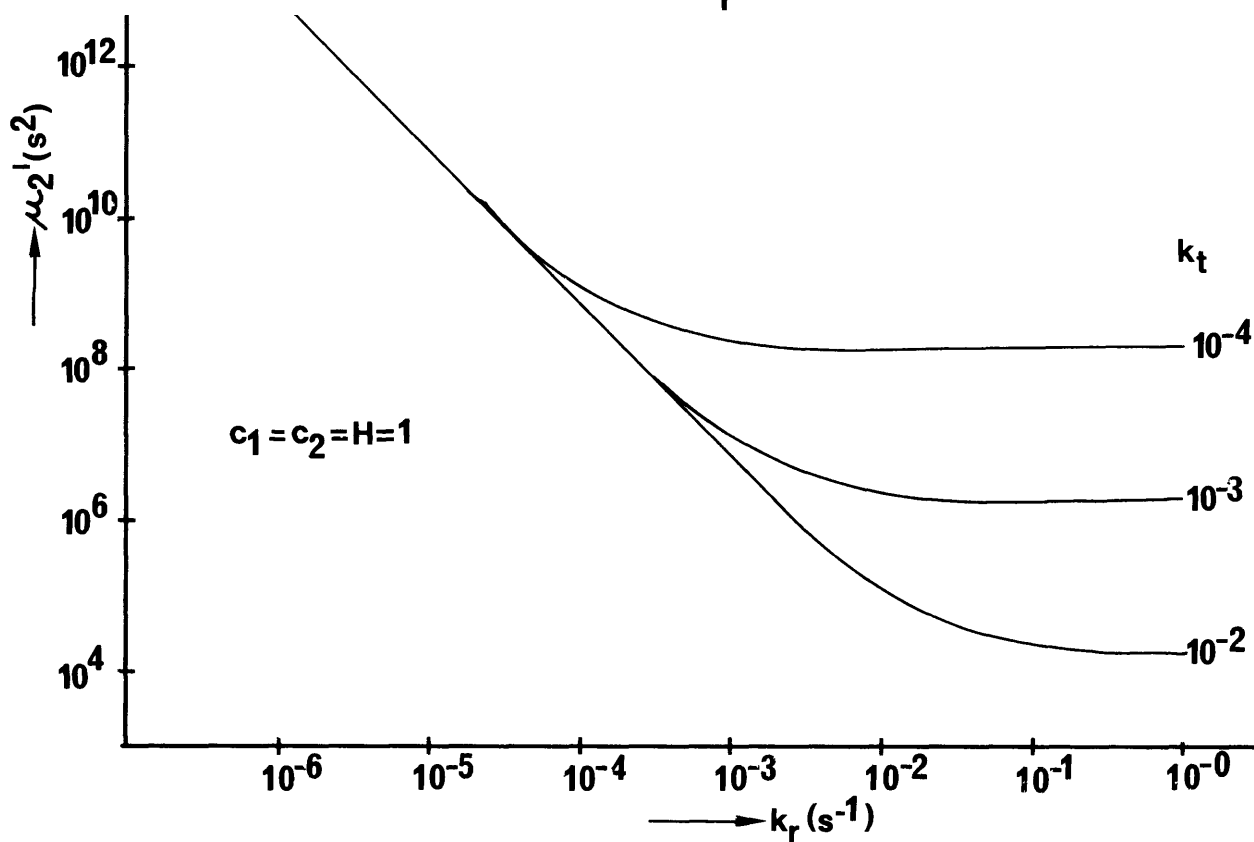
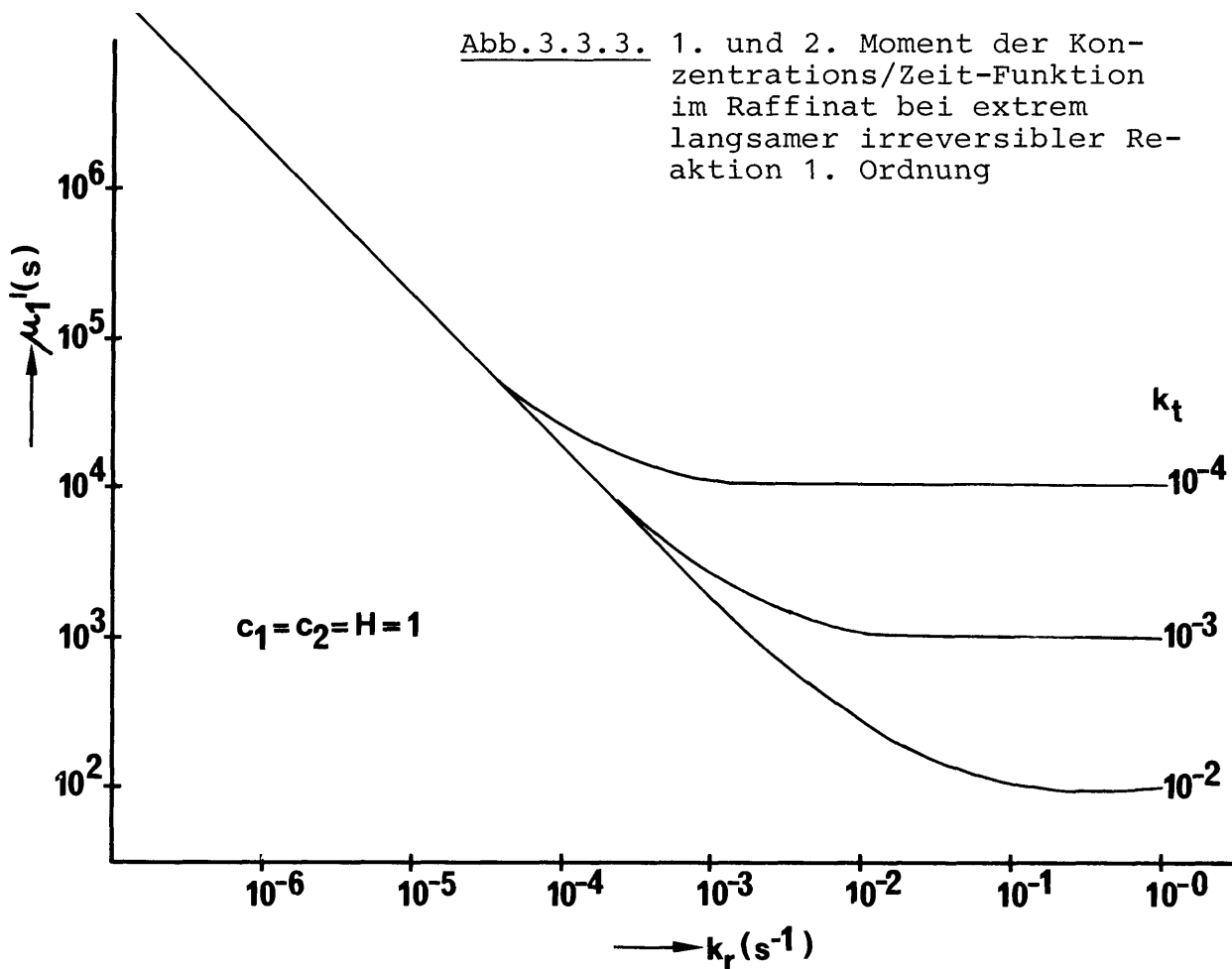
$$\mu'_1 = \frac{a_2}{H a_1 k_r} + \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_t a_1} - \frac{1}{\frac{k_t a_2}{H} + k_r} \quad (3.3.7.)$$

$$\mu'_2 = \frac{2\left(\frac{k_t a_2}{H} + k_t a_1 + k_r\right)^2}{(k_t a_1 k_r)^2} - \frac{2}{k_t a_1 k_r} - \frac{2\left(\frac{k_t a_2}{H} + k_t a_1 + k_r\right)}{k_t a_1 k_r \left(\frac{k_t a_2}{H} + k_r\right)} \quad (3.3.8.)$$

Die Gl.3.3.7. und 3.3.8. stellen nichts anderes dar als zwei Bestimmungsgleichungen zur Ermittlung der unbekannt Parameter  $k_t a_1$  bzw  $k_t a_2$  und  $k_r$ .

Verschwindet  $k_r$  in Gl.3.3.3., d.h. betrachtet man den rein physikalischen Stofftransport, so liefern die Momente nach Gl.3.3.4. keine endlichen Werte mehr. Dies läßt sich formal damit begründen, daß der Laplace-Parameter  $s$  nun als Multiplikator im Nenner von 3.3.3. auftritt. Der physikalische Grund liegt in der Einstellung eines Verteilungsgleichgewichts zwischen Raffinat- und Extraktphase; die Übergangskomponente wird nun nicht mehr, wie bei Vorliegen von chemischen Reaktionen in der Extraktphase völlig umgesetzt. Dieses Verhalten entspricht der Kurve 3 in Abb.3.3.2. Soll dennoch die Momentenmethode zur Ermittlung der Parameter herangezogen werden, so ist statt der unbekannt Lösungsfunktion  $c(t)$  deren erste Ableitung heranzuziehen. Die entsprechende Laplace Transformierte hierfür lautet

Abb.3.3.3. 1. und 2. Moment der Konzentration/Zeit-Funktion im Raffinat bei extrem langsamer irreversibler Reaktion 1. Ordnung



$$\frac{dc_1(t)}{dt} \quad \circ \text{---} \circ \quad s \cdot C_1(s) - c_{10} \quad (3.3.9.)$$

Echtzeitbereich (unbekannt)                      Laplace-Raum

Bei sehr kleinen Werten von  $k_r (\neq 0)$  resultieren dann die nachstehenden Ausdrücke für  $\mu_1'$  und  $\mu_2'$ :

$$\mu_1' = \frac{Ha_1 + c_2}{Ha_1 k_r} \quad (3.3.10.)$$

$$\mu_2' = \frac{2(a_2 + a_1 H_1)^2}{(H a_1 k_r)^2} \quad (3.3.11.)$$

Im Gegensatz dazu liefern in Bezug auf  $k_t$  hohe  $k_r$  die Ausdrücke

$$\lim_{k_r \rightarrow \infty} \mu_1' = \frac{1}{k_t a_1} \quad (3.3.12.)$$

$$\lim_{k_r \rightarrow \infty} \mu_2' = \frac{2}{(k_t a_1)^2} \quad (3.3.13.)$$

Der gesamte Bereich für  $\mu_1'(k_r)$  und  $\mu_2'(k_r)$  bei definierten Werten von  $k_t$  ist in Abb.3.3.3. Dargestellt. Die Grenzbereiche werden durch die Gleichungen 3.3.10-13 charakterisiert. Die eigentliche Meßvorschrift zur Ermittlung der Momente  $m$  wird gegeben durch

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n \cdot c_1(t) dt \quad (3.2.14.)$$

entspricht somit der Aufnahme von Konzentrations/Zeitverläufen analog den Kurven 1 und 2 in Abb.3.3.2. Die meßtechnische Problematik liegt im allgemeinen in der Ungewißheit, wann die Messungen abubrechen sind. Insbesondere ab  $n = 3$  gehen auch geringe Abweichungen von null für große  $t$  noch deutlich in die Werte der statistischen Momente ein (entsprechendes gilt für Meßfehler).

## Literatur

1. Lewis, W.K.; Whitman, W.G.: Ind.Eng.Chem., 16, 1215 (1924)
2. Hatta, S.: Ind.Chem. (Japan), 37, 601 (1934)
3. Danckwerts, P.V.: Trans.Farad.Soc., 46, 300 (1950)
4. Higbie, R.: Trans.Am.Inst.Chem.Eng., 31, 365 (1935)
5. Toor, H.L.; Marchello, J.M.: AIChEJ., 4, 97 (1958)
6. Huang, C.J.; Kuo, C.H.: AIChE J. , 9, 161 (1963)
7. Nevnnan, A.B.: Trans .Am. Inst.Chem.Eng. , 27, 310 (1931)
8. Crank, J.:"The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1956)
9. Brunson, R.J.; Weliek, R.M.: AIChE J., 17, 1123 (1971)
10. Handlos, A.E.; Baron, T.:AIChE J., 3, 127 (1959)
11. Brunson, R.J.; Weliek, R.M.: Canad.J.Chem.Eng., 48, 267 (1970)
12. Hadamard, J.: Compt.Rend., 152, 1735 (1911)
13. Rose, R.M.; Kintner, R.C.: AIChEJ. , 12, 530 (1966)
14. Kronig, R.; Brink, J.C.: Appi.Sei.Res., 12, 142 (1950)
15. Wellek, R.M.; Andoe, W.V.; Brunson, R.J.: Canad.J.Chem. Eng., 48, 645 (1970)
16. Hertjes, P.E.; Holve, W.A.; Tasma, H.: Chem.Eng.Sei., 3, 122 (1954)
17. Tyroler, G.; Hamielec, A.E.; Johnson, A.I.; Leclair, B.R.:  
Canad.J.Chem.Eng., 49, 56 (1971)
18. Levenspiel, O.: Chemical Reaction Engineering, 2nd ed. J.Wiley & Sons (1972)
19. Rod, V.: Chem.Eng. J., 7, 137 (1974)
20. Rod, V.: Coll.Czech.Chem.Comm., 38, 3228 (1973)
21. McCollum, P.A.; Bronn, B.F.: Laplace Transform Tables,  
Office of Engineering Research, Oklahoma State University (1964)
22. Reschke, M.: Diplomarbeit im Inst.f.Techn.Chemie, Hannover (1980)
23. Völkel, W.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: J.Membr.Sci. , 6, 19 (1980)
24. Hofmann, H.; Hoffmann. U.: Einführung in die Optimierung, Verlag Chemie (1971)
25. Danckwerts, P.V.: Trans.Farad.Soc., 46, 300 (1950)
26. Cox, P.R.; Strachan, A.N.: Proc.Int.Solvent Extr. Cont.,3, 2415 (1974)

## Symbole umseitig =>

A	$c_A/c_{Ai}$	(-)
$\bar{A}_{mt}$	Gesamtmenge des übergegangenen Stoffes $A + (1-B)/R_C$	
a	spezifische Phasengrenze	(cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
B	$c_B/c_{Bo}$	(-)
C	Konzentration von A; $C = c_A/c_{Ai}$	(-)
$c_A, c_B$	Konzentration der Komponente A bzw. B	(mol/cm <sup>3</sup> )
$c_{Ai}$	Konzentration von A an der Phasengrenze	(mol/cm <sup>3</sup> )
$c_{Ai}$	Konzentration von A an der Phasengrenze	(mol/cm <sup>3</sup> )
$c_{AL}$	Konzentration von A im Bulk des Extrakts	(mol/cm <sup>3</sup> )
D	Diffusionskoeffizient	(cm <sup>2</sup> /s)
F	Phasengrenzfläche	(cm <sup>2</sup> )
g	Erdbeschleunigung	(cm/s <sup>2</sup> )
H	Verteilungskoeffizient (org./wässr.Phase)	(-)
j	Molenstromdichte mit Reaktion	(mol/cm <sup>2</sup> /s)
j'	Molenstromdichte ohne Reaktion	(mol/cm <sup>2</sup> /s)
$\bar{j}$	mittlere Molenstromdichte	(mol/cm <sup>2</sup> /s)
k	Stoffübergangskoeffizient	(cm/s)
$k, k'_L$	Stoffübergangskoeffizient ohne Reaktion	(cm/s)
$k_L$	Stoffübergangskoeff. incl. Reaktion; $k_L \equiv k_C$	(cm/s)
$k_R$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_R = k_r \cdot r_T^2/D$ bei R.O. = 1; $k_R \cdot r_T^2 \cdot c_{Bo}/D$ bei R.O. = 2	(-)
$k_r$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante R.O. = 1 : 1/s; R.O. = 2;	(cm <sup>3</sup> /mol s)
l, L	Porenlänge, Diffusionsweg	(cm)
M	dimensionslose Größe $k_r \cdot D/k_L'^2 = k_r \cdot l^2/D$	
N	Molenstromdichte, $N = j(2r_T/c_{Ai} D)$	(-)
p, q	Reaktionsordnung	
Pe	Pecletzahl, $Pe = 1/4 \cdot \left( \frac{\eta_c}{\eta_c + \eta_d} \right) \cdot 2r_T v_d / D$	(-)
R	Radius, dimensionslos; $r/r_T$	(-)
$R_C$	$z \cdot x_{Ai} / c_{Bo}$	(-)
$R_D$	$D_B / D_A$	(-)

Re	Reynoldszahl; $Re = v \cdot 2r_T \rho / \eta$	(-)
r	radiale Koordinate	(cm)
r	Reaktionsgeschwindigkeit	(mol/(cm <sup>3</sup> · s))
s	Oberflächenerneuerungsfrequenz	(1/s)
Sh	Sherwoodzahl, $Sh = k_d^f r_T / D$	(-)
t	Zeit	(s)
V	Volumen	(cm <sup>3</sup> )
v	Strömungsgeschwindigkeit	(cm/s)
v <sub>r</sub>	radiale Geschwindigkeitskomponente	(cm/s)
v <sub>θ</sub>	tangentiale Geschwindigkeitskomponente	(cm/s)
z	stöchiometrischer Koeffizient (a + zB → Prod.)	

### Griechische Symbole

α	dimensionslose Größe $\alpha = D_A / (k_r \cdot L^2) = M^{-1}$	
β	dimensionslose Größe $s/k_r$	
γ	dimensionslose Größe $\gamma = \alpha / \beta$	
δ	Diffusionsgrenzschichtdicke	(cm)
ρ	Dichte	(g/cm <sup>3</sup> )
η	Viskosität	(g/cm s)
θ	Breitengrad bei Kegelkoordinaten	
τ	Zeit, dimensionslos; $\tau = D \cdot t / r_T^2$	(-)
ψ	Stromfunktion nach Stokes	
ξ	Potentiallinien; Linien gleicher Strömungsgeschwindigkeit	(-)
ν	Tropfenzillationsfrequenz	(1/s)
Φ	Beschleunigungsfaktor $k_L / k_L^*$	(-)

### Indizes

b	bulk
A,B	Komponente
c	kontinuierliche Phase
d	disperse Phase
i	Grenzfläche
o	Anfangsbedingung
IJ	Komponente I in Phase J