

# reactive extraction

## Reaktivextraktion

diese Publikation nimmt in großen Teilen Bezug  
auf die Habilitationsschrift von  
Dr. Werner Halwachs  
Universität Hannover, Februar 1981

# Zusammenfassung

Die vorliegende Publikation befaßt sich vorwiegend mit der **Reaktivextraktion an Einzeltropfen** sowie in allgemeiner Hinsicht mit der Modellierung reaktionsgekoppelter Extraktionen in flüssigen Mehrphasensystemen.

Hierzu wird zunächst ein Überblick über die bereits vorhandenen und nach Meinung des Autors relevanten Reaktivextraktionsmodelle gegeben. Eigene Modellentwicklungen zu diesem Punkt beziehen sich auf die Behandlung von

- " bimolekular irreversiblen Momentanreaktionen mit und ohne Widerstand in der dispersen Phase (wandernde Reaktionsfront; quasistationäre Lösung)
- " bimolekulare Gleichgewichtsreaktivextraktionen
- " Grenzflächenreaktionen am Beispiel der Ionenpaarextraktion von Salicylsäure mit Amberlite LA-2
- " Grenzflächenreaktionen am Beispiel der Kupferextraktionen mit LIX 64N in Flüssigmembranemulsionen
- " extrem langsamen Reaktionen (Parametergewinnung nach der Momentenmethode).

Basis dieser Modellentwicklungen sind Einzeltropfenreaktivextraktionsmessungen in den Systemen 2,4-Dichlorphenol/NaOH, Phenol/NaOH, Phenol/NaOH (laminar strömendes Kontinuum) und Salicylsäure/Amberlite LA-2. Weitere Reaktivextraktionssysteme werden im Hinblick auf einen Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten als Modellparameter in extraktionskinetischer Hinsicht untersucht:

- " die Reaktivextraktion von Phenol mit NaOH in einer Rührzelle
- " die Ionenpaarextraktion des wasserlöslichen Farbstoffs Orange II mit dem flüssigen Ionenaustauscher Amberlite LA-2 in einer Extraktionskolonne mit gepulsten Siebböden
- " die Extraktion und Aufkonzentrierung von Kupfer aus verdünnten wässrigen Lösungen im Bereich 100- 1000 ppm mit Hilfe von Flüssigmembranemulsionen

**Im Hinblick auf die berührungslose Messung von Konzentrations-Zeit-Verläufen in freischwebenden Einzeltropfen gelang die Entwicklung einer neuartigen Meßtechnik..** Sie stellt eine modifizierte Flüssigszintillationsmeßtechnik dar. Die Anregung der Szintillationen im Einzeltropfen erfolgt nicht wie bislang durch Lösen entsprechend markierter Radiotracer (offene Radioaktivität), sondern durch Einstrahlung von  $\gamma$ -Quanten aus einer außerhalb des Probenraums angebrachten  $\gamma$ -Quelle (Am-241). Basis für die berührungslose Ermittlung der Konzentration in einem freischwebenden Einzeltropfen ist die Fluoreszenzlöschung durch die Übergangskomponente. **Der Logarithmus des Kehrwertes der relativen Zählrate mit und ohne Übergangskomponente ergibt eine extinktionsanaloge Größe** und somit als Funktion der Konzentration im Idealfall eine Gerade. Für die neue Konzentrationsmeßmethode wird eine theoretische Basis geschaffen.

Für typische Extraktionssysteme (zwei flüssige Phasen, eine Übergangskomponente) wird eine dynamische Widerstandskenngröße definiert, die angibt, wieviel Prozent des Gesamttransportwiderstandes auf Seiten der dispersen Phase liegt. Bei der Einzeltropfenreaktivextraktion werden Konzentrations-Zeit-Kurven gewonnen, aus denen die zeitabhängigen Stoffdurchgangs- und -übergangskoeffizienten berechnet werden können. Der Reaktivextraktionsprozeß gestattet die rechnerische Auftrennung des Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  in die Übergangskoeffizienten  $k_c$  für die kontinuierliche und  $k_d$  für die disperse Phase. Bei einer Reaktivextraktion weist der Stoffdurchgangskoeffizient ganz allgemein einen typischen S-förmigen Verlauf auf, der ausgehend von niedrigen Werten zur Beginn der Extraktion durch den kontinuierlichen Abbau des Widerstands in der reaktiven Phase für hohe Extraktionszeiten in einen größeren Wert übergeht. Dieser Wert ist identisch mit dem Stoffübergangskoeffizienten der nicht-reaktiven Phase.

Aus dem Verlauf der Enhancementfaktoren als Funktion der Konzentration der Reaktionskomponenten lassen sich nach der quasistationären Methode Phasengrenzkonzentrationen im Tropfen ausrechnen, die 20 % und weniger der mittleren Restkonzentration im Tropfen ausmachen.

Typisch für Reaktivextraktionen ist weiterhin der verlangsamte Abfall der Molenstromdichte als Funktion des Extraktionsgrades im Vergleich zum rein physikalischen Prozeß. Unter gewissen fluiddynamischen Voraussetzungen kann die Molenstromdichte durch die Phasengrenze sogar eine Zeitlang anwachsen. Die Erhöhung der Stoffdurchgangskoeffizienten übersteigt in solchen Fällen den Einfluß des Konzentrationsabbaus im Tropfen auf die Molstromdichte.

- Die ermittelten Stoffübergangskoeffizienten für die disperse Phase zeigen die beste Übereinstimmung mit dem Modell laminarer Tropfenzirkulation von Kronig und Brink unter Verwendung eines durch Turbulenz um den Faktor 1,5 bis 2,1 vergrößerten effektiven Diffusionskoeffizienten.
- Die gefundenen Stoffübergangskoeffizienten für die kontinuierliche Phase stehen in hinreichender Übereinstimmung mit dem Modell von Higbie, wenn für die Reaktivextraktion in den Tropfen hinein die gesamte Tropfenoberfläche für die umgekehrte Transportrichtung jedoch nur die Anströmseite des Tropfens als wirksame Stoff austauschfläche zur Berechnung herangezogen wird.

Numerische Simulationen zum Stoffübergang an starren Tropfen mit definierter Grenzschicht verdeutlichen die Instationarität des Reaktivextraktionsprozesses bei Vorliegen einer bimolekular irreversiblen Reaktion und unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten.

Die Instationarität rein physikalisch bedingten Stoffübergangs an freischwebenden Einzeltropfen verhält sich in grober Näherung analog des von Toor und Marchello gelieferten Modells über die Instationarität des Stoffübergangskoeffizienten in der kontinuierlichen Phase innerhalb einer starren Grenzschicht definierter Dicke.

Extraktionskinetische Untersuchungen zur Entfernung des wasserlöslichen Farbstoffs Orange-II mit dem flüssigen Ionenaustauscher Amberlite LA-2 demonstrieren die Brauchbarkeit quasistationärer Grenzflächenreaktionsmodelle für die Berechnung von Ionenpaarextraktionen in Extraktionskolonnen.

In der vorliegenden Publikation wird ein Fließschema für die Berechnung von Reaktivextraktionsprozessen in Gegenstrom-Extraktionskolonnen angegeben. Das Verfahren erfordert nur verschwindend geringe Rechenzeiten und arbeitet nach dem Intervallschachtelungsprinzip. Es ist eine ultraschnelle Optimierstrategie zur Behandlung einer Extraktionskolonne als Gegenstromrührkesselkaskade.

## 1. Einführung in die Reaktivextraktion

**Extraktion bedeutet im wörtlichen Sinn das Herausziehen einer Zielkomponente aus einem Gemisch mit einer flüssigen Phase. Die Lösungsmittelextraktion, auch Flüssig-flüssig-Extraktion oder Solventextraktion genannt, beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit einer oder mehrerer Komponenten in zwei flüssigen Phasen, der Raffinatphase als Abgeber und der Extraktphase als Aufnehmer.**

**Extraktionsprozesse, die durch chemische Reaktionen beschleunigt werden oder durch solche erst ermöglicht werden, erhalten im folgenden die Bezeichnung Reaktivextraktion.**

Die Flüssig-flüssig-Extraktion ist eines der ältesten Trennverfahren der Chemie-Ingenieur-Technik. Neben Destillation und Kristallisation rechneten schon die Alchimisten diese Methode zu ihren Standardverfahren. Von alters her sind Mineralöle, tierische und pflanzliche Öle und Fette bekannt, die sich nicht mit Wasser mischen und zur Isolierung von Wertstoffen heranziehen lassen. Hinzu traten im Laufe der Zeit Äther, Ester, Benzol und zahlreiche weitere Flüssigkeiten. Schon um 1800 war bekannt, dass sich Eisen-Verbindungen mit Äther ausschütteln lassen. Die als Extraktionsapparate hierfür verwendeten Schütteltrichter zieren noch heute fast jedes chemische Labor.

Während des 2. Weltkrieges wurde die Extraktionstechnik durch verschiedene Entwicklungen stark forciert. Penicillinproduktion sowie Uran-Plutonium-Gewinnung (1) wirkten als Promoter für die Revolution der Flüssig-flüssig-Extraktion. Die Umstellung von der Kohle- auf die Erdöltechnologie nach dem Krieg sowie die wachsende Motorisierung in der Welt erzwang eine kostengünstige Trennung von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen (2).

In neuerer Zeit gewinnen hydrometallurgische Prozesse, die Lösungen organischer Komplexbildner wie Oxime (z.B. LIX 64N) enthalten, zur Isolierung von Wertmetallen wie Kupfer zunehmend an Bedeutung (3). Es existieren bereits Produktionsanlagen in der Größenordnung von mehreren hunderttausend Jahrestonnen (4). Hier ebenso wie zur Abtrennung von Spaltprodukten von Uran-Plutonium bei der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen stellt sich bei der hydrometallurgischen Gewinnung von Kupfer bislang keine Alternativtechnologie zur Flüssig-flüssig-Extraktion.

Die Anwendung eines Extraktionsverfahrens kann sinnvoll werden, wenn

- " die Siedetemperatur der Zielkomponenten höher liegt als die Zersetzungstemperatur und die Destillation somit im Vakuum erfolgen müsste;
- " ein azeotropes Gemisch vorliegt;
- " die schwerer siedende Komponente nur in geringerer Menge im Ausgangsgemisch vorhanden ist;
- " die gelösten Stoffe wärmeempfindlich oder instabil sind, miteinander reagieren und störende Nebenprodukte bilden;

- " nach chemischen Stoffklassen (Alkohole, Phenole u.a.) und nicht nach Siedebereichen getrennt werden soll.

Dort, wo bei reinen Stofftrennprozessen eine Konkurrenzsituation zwischen Extraktion und Destillation gegeben ist, kann der höhere Aufwand für eine Extraktion z.B. ökonomisch gerechtfertigt werden, wenn ein Lösungsmittel mit besonders hoher Selektivität gefunden wird. Souders (5) hat eine Vergleichsrechnung für die Anlagekosten einer Extraktion, Destillation und Extraktivdestillation angestellt.

Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Extraktion bzw. Reaktivextraktion stellen die Flüssigmembrantechnik und die Phasentransferkatalyse dar. Beide Methoden gewannen in den letzten 10 Jahren deutlich zunehmend das Interesse der Forschung in Industrie und Hochschule. Die Flüssigmembrantechnik wurde 1968 in ihren Grundzügen von Li entwickelt (6). Sie stellt ein modifiziertes Solventextraktions-verfahren dar, bei dem die organische Aufnehmerphase aus einer Wasser-in-Öl-Emulsion besteht. Dieser Prozeß ermöglicht eine simultane Extraktion und Rückextraktion, so dass prinzipiell Einstufenprozesse bis zu sehr hohen Extraktionsgraden möglich werden. Die interessanten Anwendungen der Flüssigmembrantechnik liegen auch hier auf dem Gebiet der Reaktivextraktion (7). Re-aktivextraktionsvorgänge an Flüssigmembranen werden im Verlaufe der vorliegenden Arbeit im Hinblick auf Reaktionsvorgänge behandelt, die direkt an Flüssig-flüssig-Phasengrenzen ablaufen.

Nicht näher eingegangen wird in dieser Arbeit auf die Phasentransferkatalyse. Die theoretischen Grundlagen sowie präparative Details wurden von Dehmlow (8) in einem Übersichtsartikel referiert. Mit dieser Technik werden Reaktionen, die normalerweise im wasserfreien Medium ablaufen, in einem wäßrig-organischen Zweiphasensystem in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren durchgeführt. Dadurch lassen sich viele Umsetzungen, wie z.B. Alkylierungen, Arylierungen, nukleophile Substitutionen, Eliminierungen, Oxidations- und Reduktionsreaktionen, Wittig-Reaktionen und andere einfacher durchführen. Höhere Ausbeuten, bessere Selektivitäten, kürzere Reaktionszeiten, mildere Bedingungen, billigere Reagentien und breitere Anwendungen sind die besonderen Vorteile. Die am häufigsten verwendeten Phasentransferkatalysatoren sind quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, neuerdings auch Kronenäther und Kryptate.

## Literatur

1. Goldacker, H.: Chem.Tech., \_4, 83 /1975)
2. Eisenlohr, K.H.: Erdöl Kohle, 16, 523 (1963)
3. Eccies, H.; Lawson, G.I.; Rawlence, D.I.: The Extraction of Copper (II) and Iron (III) from Chloride and Sulphate Solutions with LIX 64N in Kerosene? Hydrometallurgy, \_[, 349 (1976)
4. Hopkins, W.R.; Lynch, A.I.: Anamax Oxide Plant: A New US Dimension in Solvent Extraction, EIMJ, 56 FeS (1977)
5. Souders, M.: Chem.Ing.Prog., 60 (2), 75 (1965)
6. Li, N.M.: US-Patent 3410 794 (1968)
7. Halwachs, W.; Schügerl, K.: Flüssigmembran-Technik - ein zukunftsweisender Extraktionsprozess, Chem.-Ing.Tech., ,50 (10), 767 (1978)
8. Dehmlow, E.V.: Angew.Chem., 86, 187 (1979)

## 2. Ziele der Extraktionsforschung

### 2.1. Problemstellung

Die Bemühungen der Extraktionsforschung sind durch zwei verschiedene Richtungen gekennzeichnet. Von Seiten der Ingenieure konzentriert man sich auf die Maximierung der Stoffaustauschrate der zu extrahierenden Komponente sowie fluiddynamische Untersuchungen der Extraktionsapparate als Funktion der Belastung. Die chemische Forschung auf dem Sektor Extraktion befaßt sich vornehmlich mit der Kopplung von chemischen Reaktionen mit Stofftransportvorgängen in flüssig/flüssig Systemen und der hieraus resultierenden Vergrößerungen der Stoffübergangskoeffizienten. Im Mittelpunkt steht ferner die Neuentwicklung von hochselektiven Reagentien. Zwecks Auslegung eines Extraktionsapparates ist die Kenntnis der Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  unerlässlich. Wünschenswert sind Möglichkeiten zur Berechnung dieser für die Extraktion fundamentalen Größe aus grundlegenden physikalisch-chemischen Stoffdaten oder Wege zur experimentellen Ermittlung unter minimalem Aufwand.

Zwei prinzipielle Vorgänge beeinflussen den Wert des Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$ :

- " Hydrodynamik
- " chemische Reaktion.

Der Einfluß der Hydrodynamik auf die Stoffübergangskoeffizienten wird durch Ähnlichkeitsbeziehungen erfaßt, die empirische Korrelationen zwischen  $k_t$  und fluiddynamischen Parametern beinhalten. In diesen ist die gesammelte experimentelle Erfahrung zusammengefaßt. Der Einfluß chemischer Reaktionen auf den Wert der Stoffübergangskoeffizienten wird durch prozeßdynamische Modelle beschrieben, in denen im allgemeinen chemische Reaktionskinetik und Materialbilanz in geeigneter Weise so verknüpft sind, daß sich als Zielgröße die Molenstromdichte durch eine Phasengrenze unter dem Einfluß chemischer Reaktion ergibt.

Es existiert eine Vielzahl von technisch-chemisch interessanten und auch wichtigen Reaktionen, die in flüssigen Zweiphasensystemen durchgeführt werden; z.B. die Oximierung von Cyclohexanon als Teilschritt der Perlon synthese oder die nachfolgende säurekatalytische Beckmann-Umlagerung des Oxims zum Lac-tam oder die schon erwähnten Extraktionen von Metallionen wie Kupfer, Nickel und anderen mit Hilfe von organischen Komplexbildnern. Zur Auslegung von Reaktionsapparaten (Extraktionsapparaten) müssen die Parameter, die den Stoffübergang der Komponenten (Stoffübergangskoeffizienten) sowie die Reaktion (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Gleichgewichtskonstanten) bestimmen, bekannt oder berechenbar sein. Dies ist in Wirklichkeit recht selten der Fall. Können Stoffübergangszahlen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als bekannt vorausgesetzt werden, so resultieren für die Reaktivextraktion folgende Fragestellungen:

1. *Wie wird der Einfluß von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten des reaktionsgekoppelten Stofftransportprozesses auf den Wert des Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  zahlenmäßig erfaßt?*
2. *Welcher Modelle bedient man sich zweckmäßigerweise?*
3. *Wie groß sind die bei Reaktionskopplung erzielbaren Molenströme der durch die Phasengrenze transportierten Reaktionskomponenten? (Aus diesen resultiert nach Integration über der Extraktorlänge oder der Kontaktzeit der Extraktionsgrad.)*

Erst die quantitative Klärung dieser Fragen erlaubt eine gezielte Reaktor/Extraktor-Entwicklung. Die Problematik der Reaktivextraktion zeigt große Parallelen zur reaktionsgekoppelten Absorption (Gas-flüssig-Reaktions-systeme) sowohl in theoretischer als auch praktischer Hinsicht. Es sei deshalb an dieser auch auf die sehr detaillierten Darstellungen von Astarita (1) und Danckwerts (2) verwiesen. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Prozessen besteht darin, daß bei der

Reaktivextraktion die chemische Reaktion sowohl im Raffinat als auch im Extrakt als auch in beiden Phasen gleichzeitig ablaufen kann und daß der raffinatseitige Reaktions/Transport-Widerstand (bei der Absorption die Gasphase) nur selten vernachlässigt werden kann. Somit sind bei der Reaktivextraktion im Gegensatz zur reaktionsgekoppelten Absorption die hydrodynamischen Randbedingungen zweier flüssiger Phasen zu beachten. Soweit das in Frage kommende Stoff System aus berechtigten Gründen die Vernachlässigung des Transport/Reaktionswiderstandes einer Phase sowie die spezielle Hydromechanik von Einzeltropfen und Tropfenschwärmen zuläßt, kann die Ermittlung der gesuchten Stoffübergangskoeffizienten und Molenströme auch nach den Methoden und Lösungen erfolgen, die bei der reaktionsgekoppelten Absorption beschrieben werden.

Die Extraktion ohne gekoppelte chemische Reaktion ist in sehr ausführlicher Weise von Treybal dargestellt worden (3). Dies gilt auch im Hinblick auf die apparative Auslegung von Prozessen sowie Kostenüberlegungen.

## 2.2. Zielsetzung dieser Arbeit

In der hier vorliegenden Arbeit wird in erster Linie der Einfluß chemischer Reaktionen auf den Stofftransport bei Solventextraktionsprozessen erörtert. In geringerem Umfang wird jedoch auch auf den instationären Stofftransport ohne Reaktion in flüssigen Mehrphasensystemen eingegangen, da dieser als Bezugsgröße und Vergleichskriterium für den reaktionsgekoppelten Stoffübergang benötigt wird. Zu beiden Fragestellungen lag bis dato nur sehr wenig zuverlässiges, experimentell gewonnenes Datenmaterial vor. Hieraus resultierten die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit:

- " **Ermittlung experimenteller Unterlagen als Basis zur Beurteilung der Signifikanz verschiedener Reaktivextraktionsmodelle anhand geeigneter Reaktionen.**
- " **Die Untersuchungen wurden an freischwebenden Einzeltropfen durchgeführt, die auch in technischen Extraktionskolonnen vorliegen.**

Der Stoffaustausch am Tropfen erfolgt immer instationär, sofern die übergangskomponente nicht das Solvens selbst ist (z.B. Auflösung eines Benzoltropfens in Wasser), da die Übergangskomponente in der dispersen Phase (Tropfen) in nur vergleichsweise geringer Menge gelöst vorliegen kann. Häufig werden jedoch zur Vereinfachung der Berechnungen stationäre Transportmodelle herangezogen, die einfacher zu handhaben sind und teilweise sogar analytische Lösungen liefern. Es bleibt zu klären, welche Lösungen solche stationären Transportmodelle für die Reaktivreaktion an freischwebenden Einzeltropfen liefern.

Instationäre Transportmodelle sind dagegen vergleichsweise kompliziert, da in ihnen versucht wird, Stofftransport, chemische Reaktion und Bewegung des Tropfens im Kontinuum sowie des Tropfens selbst (also fluiddynamische Aspekte) gleichzeitig nebeneinander in zeitlicher Abhängigkeit zu erfassen. Die hierfür aufgestellten Modelle beschreiben die fundamentalen Einflußgrößen gewissermaßen in additiver Form. Es existieren jedoch (natürlich) keine geschlossenen analytischen Lösungen für derartig komplizierte Wechselwirkungen zwischen Fluidodynamik, chemischer Reaktion und Stoffaustausch. Allerdings liegen in der Literatur eine Reihe von Berechnungsmodellen vor, die, von stark vereinfachten Annahmen ausgehend, versuchen, dem Ideal einer geschlossenen Beschreibung aller auftretenden Phänomene näherzukommen. Da man sich dort meistens mehrerer Parameter bedient, ist die Signifikanz der entwickelten Modelle nur sehr schwer nachprüfbar, und die Autoren überlassen es meistens anderen, ihre Theorien in geeigneten Versuchsanlagen mit experimentellem Datenmaterial zu verifizieren.

Zwecks Messung des instationären, reaktionsgekoppelten Stoffaustausches an freischwebenden Einzeltropfen wird eine Kreislaufapparatur aufgebaut, die es gestattet, in ein quasi-unendliches Kontinuum hinein (oder aus diesem heraus) zu extrahieren sowie den Stoffübergang unter den gewünschten chemischen Randbedingungen ablaufen zu lassen. Zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Extraktion wurde eine Methode entwickelt, die eine

" ***berührungslose und quantitative Messung der mittleren Konzentration im Einzeltropfen mit hoher zeitlicher Auflösung***

ermöglicht. Erst hierdurch wird es möglich, instationäre Extraktionsvorgänge mit und ohne gekoppelte chemische Reaktionen experimentell zeitlich aufzulösen und das so gewonnene Datenmaterial verschiedenen vergleichenden Modellanalysen zu unterwerfen.

Diese Methode besitzt Analogien zu einem von Mensing und Schügerl (4) vor einigen Jahren entwickelten Verfahren, vermeidet jedoch die Verwendung offener Radioaktivität und ist somit allgemein und gefahrlos einsetzbar. Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen sollen numerische Simulationen verschiedener Reaktivextraktionsmodelle zeigen, welchen Einfluß chemische Reaktionen auf den Verlauf des Extraktionsgrades der Stoffübergangskoeffizienten bzw. Stoffdurchgangskoeffizienten und der Molenstromdichte als Funktion der Zeit nehmen. Abschließend soll gewissermaßen als Gebrauchsanweisung

" ***die Vorgehensweise bei der Auslegung und Berechnung von Reaktivextraktionen in Kolonnenextraktoren***

erläutert werden. Hierzu wurden zur Übermauerung Untersuchungen zur Entfernung von wasserlöslichen Farbstoffen aus verdünnten wässrigen Medien (Abwasserproblematik) in einer Kolonne mit pulsierten Einbauten durchgeführt.

Literatur

1. Astarita, G.: Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier Publishing Corp. (1967)
2. Danckwerts, P.V.: Gas-Liquid Reactions, McGraw Hill (1970)
3. Treybal, R.E.: Liquid Extraction, 2nd ed., McGraw Hill (1963)
4. Mensing, W.; Schügerl, K.: Stoffaustauschmessungen an schwebenden Tropfen. Teil I.: Meßmethodik, Chem. Ing. Tech., 12, 837 (1970)

### 3. Allgemeine theoretische Grundlagen

Die Systematisierung der Reaktivextraktionsmodelle kann erfolgen nach:

1. Reaktionsgeschwindigkeit
2. Zeitlicher Verlauf des Prozesses (stationär/instationär)
3. Zahl der Phasen, in denen die Reaktion gleichzeitig abläuft
4. Theorie des Transportmechanismus.

Als Theorie des Transportmechanismus fungieren hier folgende Modellvorstellungen:

1. Filmtheorie von Lewis, Whitman (1) und Hatta (2)
2. Oberflächenenerneuerungstheorie von Danckwerts (3)
3. Penetrationstheorie von Higbie (4)
4. Filmpenetrationstheorie von Toor, Marchello (5) und Huang, Kuo (6)
5. Starre Kugel von Newman (7) und Crank (8)
6. Laminare Zirkulation von Brunson und Weliek (9)
7. Turbulente Zirkulation von Handlos und Baron (10)
8. Oszillation von Brunson und Weliek (11)
9. Numerische Modelle; Integration des 2. Fickschen Gesetzes unter Berücksichtigung chemischer Reaktionen (diese Arbeit).

Bis auf die älteste Theorie von Lewis und Whitman behandeln alle Modelle aus formal mathematischer Sicht den gleichen Gegenstand: die Integration des 2. Fickschen Gesetzes plus Reaktionsterm für jede der beteiligten Reaktionskomponenten und bestimmten für das Modell charakteristischen Randbedingungen.

Die Modelle von Lewis/Whitman, Higbie, Toor/Marchello und Newman befassen sich nur mit dem Stofftransport ohne Reaktion. Sie sind jedoch aus Vergleichsgründen mit in die gegebene Übersicht aufgenommen worden. Bis auf das Modell von Lewis und Whitman sind sie auch für den Bereich des instationären Stoffübergangs gültig.

Die Modelle mit den Literatur Zitaten (7), (8), (9), (10), (11) sind ausschließlich für den Bereich des reaktionsgekoppelten Stoff Übergangs im Einzeltropfen gültig. Sie nehmen an, daß der Widerstand gegen den Stoffübergang in der kontinuierlichen Phase vernachlässigbar ist. Dies schließt das Vorhandensein von fluiddynamischen Grenzschichten um Einzeltropfen aus.

Die Behandlung der Reaktivextraktion erfolgt in der vorliegenden Arbeit in Hinblick auf den Reaktionsort und somit nach der Zahl und Art der Phasen, in denen der reaktionsgekoppelte Transport stattfindet. Somit wird unterschieden in Modelle, die ausschließlich für die disperse Phase gültig sind (Tropfenmodelle), Modelle, die ausschließlich den Stoff Übergang im Kontinuum an einer ebenen Grenzfläche beschreiben sowie Modelle, die beide Prozesse in Betracht ziehen und somit die größte Allgemeingültigkeit besitzen.

Der reaktionsgekoppelte Stofftransport in und an Tropfen sowie Dispersionen unterscheidet sich vom Stoffübergang einer gelösten Komponente durch die Phasengrenze zweier überschichteter nicht mischbarer flüssiger Phasen (in einer Rührzelle) darin, daß prinzipiell nur die kontinuierliche Phase eine unendliche Ausdehnung besitzen kann und die Flüssigphasengrenze gekrümmt ist. Hieraus resultieren folgende Systemeigenschaften:

- " der Tropfen besitzt eine spezielle Fluiddynamik
- " der Stoffübergang ist prinzipiell instationär und es ist im Einzelfall zu prüfen, ob quasi-stationäre Modelle den Extraktionsvorgang hinreichend genau beschreiben
- " es sind Tropfenoszillationen möglich
- " Reaktionskopplung des Stofftransports wird schon bei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten signifikant, die um ein bis zwei Zehnerpotenzen

unterhalb entsprechender Werte für die Diffusionsgrenzschicht liegen, da die Diffusionswege im Tropfen größer sind als durch die Grenzschicht ( $M = k_r l^2 / D$ ).

### 3.1. Fluidynamik des Einzeltropfens

Freischwebende Einzeltropfen sowie Tropfen in Schwärmen oder Dispersionen sind nicht starr. Aufgrund der Bewegung des Kontinuums und der Impulsübertragung durch die Flüssig-flüssig-Phasengrenze kommt es zur Induktion einer Strömung innerhalb des Tropfens: der Tropfen zirkuliert. Der Einfluß dieser Zirkulation auf den Stoffübergang kann jedoch für Tropfen kleiner als 1 µl vernachlässigt werden.

Allgemein kann der Strömungsverlauf im Tropfen im Bereich schleichender (laminarer) Umströmung des Tropfens ( $Re < 1$ ) nach Hadamard (12) berechnet werden. Dieser Fall besitzt leider keinerlei praktische Bedeutung für die Durchführung der Extraktion in technischen Kolonnen, jedoch gibt es Hinweise darauf, daß die Stromlinien vom Hadamard-Typ bis  $Re$  ca. 200 Gültigkeit besitzen (13). Eigene Filmstudien an freischwebenden Einzeltropfen konnten diese Behauptung qualitativ bestätigen.

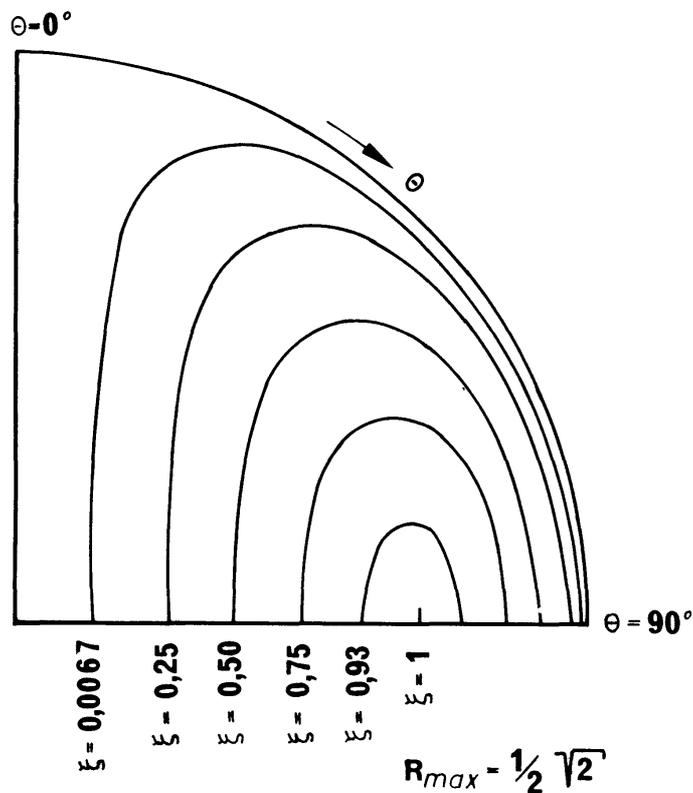


Abb. 3.1.1.:

Axialsymmetrische Stromlinien in einem fallenden Tropfen (vertikale Ebene durch die Tropfenachse) (14)

Abb. 3.1.1. gibt den Stromlinienverlauf im Tropfen wieder; nur der erste Quadrant ist dargestellt, der zweite Quadrant resultiert durch Spiegelung an der Abszisse, der dritte und vierte Quadrant durch entsprechende Spiegelung an der Ordinate (14). Für die Orte  $v$  konstanter Strömung gilt:

$$\xi = 4 R^2 (1-R^2) \sin^2 \theta \quad (3.1.1.)$$

Für die Strömungsfunktion nach Stokes im Tropfen gilt:

$$\psi_d = - \frac{g(\rho_d - \rho_c) \cdot d^2}{6(3\eta_d + 2\eta_c)} \cdot R^2 (1-R^2) \sin^2 \theta \quad (3.1.2.)$$

Für die Strömung um den Tropfen (14):

$$\psi_c = \frac{g(\rho_d - \rho_c) r_T^2}{6(3\eta_d + 2\eta_c)} \left[ \frac{\eta_d}{\eta_c} \cdot \frac{1-R^3}{R} - \frac{3\eta_d + 2\eta_c}{\eta_c} \cdot R(1-R) \right] \sin^2 \theta \quad (3.1.3.)$$

Weiterhin gilt für die beiden Strömungskomponenten :

$$v_r = \frac{1}{R^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (3.1.4.)$$

$$v_\theta = \frac{1}{R \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial R} \quad (3.1.5.)$$

Im Maximum auf der Abszisse verschwindet sowohl die radiale als auch die tangentielle Geschwindigkeitskomponente der Strömung ( $v_r$  bzw.  $v_\theta$ ). Das Zentrum des Wirbelringes liegt bei  $R = 1/2 \cdot \sqrt{2}$ , so daß innerhalb und außerhalb von ihm der Strömungsquerschnitt identisch ist und somit der Fluß durch beide Querschnitte gleich groß ist. Dies ist aus Mengenbilanzgründen erforderlich.

## 3.2. Reaktivextraktionsmodelle

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten modelltheoretischen Lösungsansätze für die Reaktivextraktion diskutiert und soweit möglich und erforderlich anhand von Beispielen verdeutlicht.

### 3.2.1. Reaktion und Transport in der dispersen Phase

Dieser Abschnitt befaßt sich ausschließlich mit Lösungsansätzen für den reaktionsgekoppelten Transport im Einzeltropfen. Hierbei wird ein möglicher Stofftransportwiderstand auf Seiten der kontinuierlichen Phase, verursacht durch laminare Grenzfilme oder geringe Löslichkeit der übergangskomponenten im Kontinuum, vernachlässigt.

#### 3.2.1.1. Irreversible Reaktion 1. Ordnung in starrer Kugel

Eine Lösung des Stofftransportproblems für (quasi) starre Kugeln, in denen der diffusive Transport wesentlich größer als der konvektive Transport ist, wurde zuerst von Newman (7) für den rein physikalischen Transport gegeben und dann von Crank (8) auf irreversible chemische Reaktionen 1. Ordnung erweitert. Der Transport der Übergangskomponente genügt folgender Differentialgleichung, die die instationäre Ficksche Diffusion mit gekoppelter chemischer Reaktion für Kugelsymmetrie repräsentiert:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial c}{\partial R} - k_R \cdot c \quad (3.2.1.)$$

mit den Randbedingungen

$c(R,0) = 0$ ;  $c(0,T) = \text{endlich}$

Gl.3.2.1. beschreibt einen Prozeß, bei dem die Übergangskomponente in den Tropfen eindringt, zum Zeitpunkt  $t = 0$  noch nicht vorhanden ist und mit dem in großem molaren Überschuß vorhandenen Tropfenmaterial gemäß einer Reaktion pseudo-1.Ordnung abreagiert. Die Konzentration des anderen Reaktionspartners ändert sich bei diesem Vorgang nicht, steckt somit formal im Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_R$ . In der Realität könnte ein Prozeß gemäß Gl.3.2.1. beim Stoffübergang von Brom aus verdünnter wässriger Lösung in einen Styroltropfen vorliegen.

Setzt man zur Vereinfachung der Ergebnisse

$$U_n = \frac{k_R + n^2 \pi^2 \exp \left[ -\gamma(k_R + n^2 \pi^2) \right]}{k_R + n^2 \pi^2}$$

so erhält man für die (stationäre) mittlere Konzentration  $c$  im Tropfen

$$\bar{c} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot U_n \quad (3.2.2.)$$

und für die (dimensionslose) Molenstromdichte  $N$

$$N = 4 \sum_{n=1}^{\infty} U_n \quad (3.2.3.)$$

die Sherwoodzahl Sh

$$Sh = \frac{\frac{2}{3} \pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} U_n}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} U_n} \quad (3.2.4.)$$

und den Beschleunigungsfaktor  $\Phi$ , der sich darstellt als Quotient aus Molenstromdichte bei überlagerter chemischer Reaktion zu rein physikalischem Transport:

$$\Phi = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} U_n}{\sum_{n=1}^{\infty} \exp[-\tau(k_R + n^2 \pi^2)]} \quad (3.2.5.)$$

### 3.2.1.2. Turbulente Zirkulation im Tropfen mit irreversibler Reaktion 1. Ordnung

Die zuerst von Handlos und Baron (10) für den rein physikalischen Transport der Übergangskomponente gegebene Lösung der partiellen Differentialgleichung, entwickelt auf der Basis der Gedanken von Kronig und Brink (14) wird von Weltek, Andoe und Brunson (15) für irreversible Reaktionen 1. Ordnung angegeben. Dieses Modell gilt für  $Pe \rightarrow \infty$ . Es wird angenommen, daß zwischen zwei Strömungsschichten gemäß Abb.3.1.1. nach einer Zirkulation um den Wirbelring Konzentrationsausgleich eingetreten ist. Substituiert man wieder zur Vereinfachung

$$u_n = \frac{k_R + 16\mu_n \exp[-\tau(k_R + 16\mu_n)]}{k_R + 16\mu_n}$$

so resultiert für die mittlere Konzentration  $c$  im Tropfen

$$\bar{c} = 1 - \frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \cdot u_n \quad (3.2.6.)$$

für die dimensionslose Molenstromdichte N

$$N = 4 \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \cdot \mu_n \cdot u_n \quad (3.2.7.)$$

für die Sherwoodzahl Sh

$$Sh = \frac{\frac{32}{3} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \cdot \mu_n \cdot u_n}{\sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \cdot u_n} \quad (3.2.8.)$$

und für den Beschleunigungsfaktor  $\Phi$

$$\Phi = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \mu_n u_n}{\sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \mu_n \exp[-\gamma(k_R + 16\mu_n \gamma)]} \quad (3.2.9.)$$

Die System-Eigenwerte für A und  $\mu$  ( $n = 1, \dots, 7$ ) werden von Hertjes (16) angegeben.

### 3.2.1.3. Laminare Zirkulation mit irreversibler Reaktion 1. Ordnung

Für den Bereich  $Pe \approx 1$  bis  $Pe \approx 100$  existieren keine analytischen Lösungen der den Reaktivextraktionsprozess charakterisierenden Differentialgleichung. Dort wurden von Wellek, Andoe und Brunson (15) numerische Lösungen erarbeitet, denen folgende partielle Differentialgleichung zugrunde liegt:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2\partial c}{R\partial R} + \frac{\partial^2 c}{R^2\partial \theta^2} + \frac{\cot \theta}{R} \cdot \frac{\partial c}{\partial \theta} + Pe \left[ (1-R^2) \cos \theta \frac{\partial c}{\partial R} + \frac{2R^2-1}{R} \sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right] - k_R c \quad (3.2.10.)$$

mit den Randbedingungen

$$c(R, \theta, 0) = 0$$

$$c(1, \theta, \tau) = 1$$

$$c(0, \theta, \tau) = \text{endlich}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \theta}(R, 0, \tau) = \frac{\partial c}{\partial \theta}(R, \pi, \tau) = 0$$

Die reagierende Komponente befindet sich zunächst - wie auch bei den vorher diskutierten Modellen - in der kontinuierlichen Phase, tritt dann in den Tropfen über und reagiert dort gemäß einer chemischen Reaktion 1. Ordnung. Dies setzt voraus, daß der Reaktionspartner in der dispersen Phase in hohem Überschuß vorhanden bzw. die disperse Phase selbst ist. Abb.3.2.1. zeigt, daß mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeitskonstante die mittlere Konzentration  $\bar{c}$  der noch nicht abreagierten Übergangskomponente im steady-state sinkt. Das Fließgleichgewicht wird mit zunehmendem  $k_R$  schneller erreicht. Für  $k_R > 640$  und  $\tau < 10^{-3}$  verschwindet der Einfluß der Peclet-Zahl auf  $\bar{c}$ .

Entsprechende Kurvenverläufe für die instationäre Molenstromdichte  $N$  sind in Abbildung 3.2.2. als Funktion von  $\tau$  aufgetragen. Der wellenförmige Verlauf der Kurven für kleine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten resultiert aus der Wechselwirkung zwischen reiner Diffusion und konvektiven Strömungen im Tropfen. Dies Verhalten besagt andererseits, daß für hohe  $k_R$  der Einfluß der internen Zirkulation im Tropfen vernachlässigbar ist.

Der wellenförmige Verlauf des Beschleunigungsfaktors  $\Phi <$  im Bereich mittlerer  $k_R$  (bei  $Pe > 0$ ) ist ebenfalls auf die laminare Tropfenzirkulation zurückzuführen. Dies ist aus Abb.3.2.3. ersichtlich.

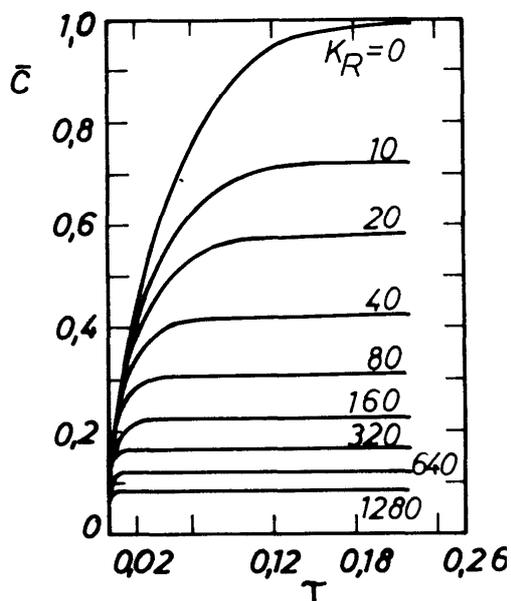


Abb.3.2.1.: Dimensionslose mittlere Konzentration,  $Pe=40$  (15)

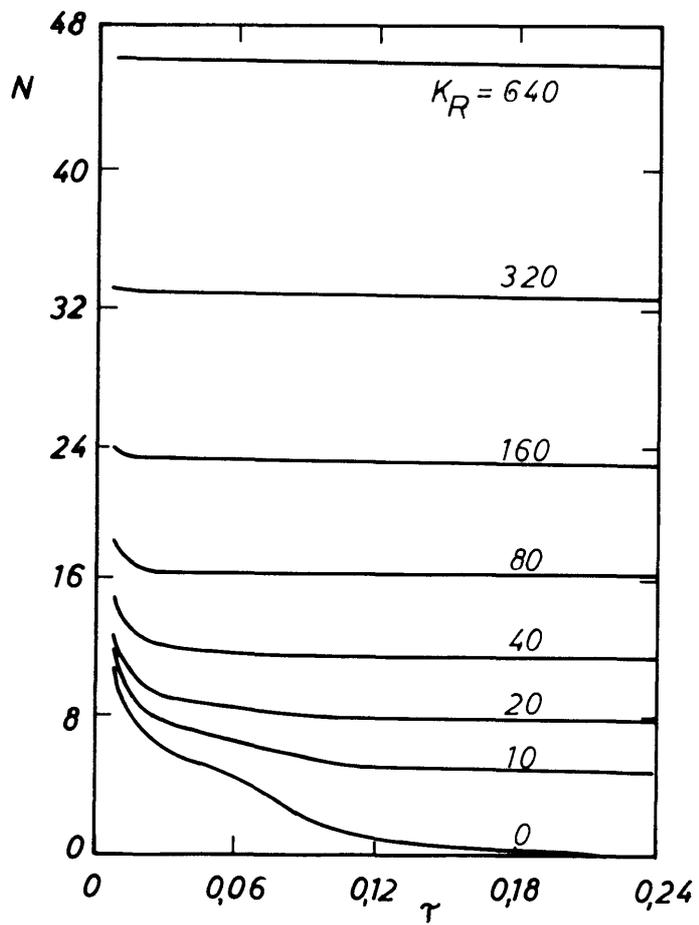


Abb.3.2.2.: Dimensionslose Molenstromdichte  $Pe=40$  (15)

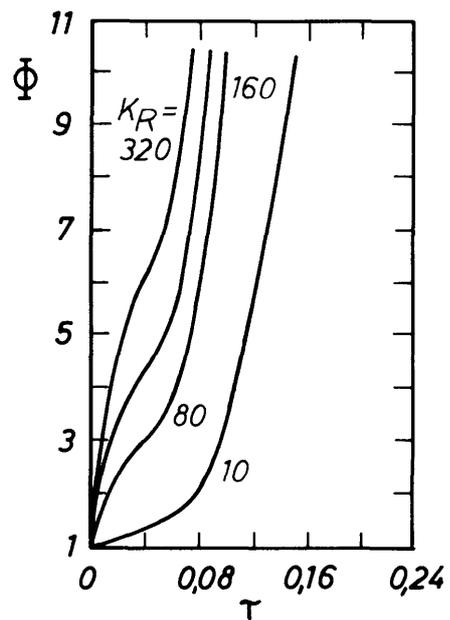


Abb.3.2.3.: Reaktionsbeschleunigungsfaktor,  $Pe=40$  (15)

### 3.2.1.4. Tropfenoszillation mit irreversibler Reaktion 1. Ordnung

Von Brunson und Wellek (11) wurde ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe der Einfluß von Tropfenoszillationen bei reaktionsgekoppeltem Stoff Übergang erfaßt werden können soll; eine experimentelle Verifizierung ist jedoch nicht bekannt. Für die Molenstromdichte  $N$  gilt:

$$N = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{r_T^2 \cdot 2\pi\nu}{D}} \left[ 1 + b_1 \epsilon + \frac{k_r}{2\pi\nu} \left( \frac{\pi}{3} + b_2 \epsilon \right) \right] \quad (3.2.11.)$$

und für den Beschleunigungsfaktor

$$\Phi = 1 + \frac{k_r}{2\pi\nu} \cdot \frac{\frac{\pi}{3} + b_2 \epsilon}{1 + b_1 \epsilon} \quad (3.2.12.)$$

mit  $b_1 = 0,687$  und  $b_2 = 0,396$ .  $\epsilon$  ist definiert als das Verhältnis zwischen maximaler Ellipsoidgrenzfläche des Tropfens (Ellipsoids) und einer volumengleichen Kugel vermindert um 1.

### 3.2.1.5. Laminare Zirkulation mit irreversibler Reaktion 2. Ordnung

Bei Vorliegen einer chemischen Reaktion 2. Ordnung in einem Tropfen mit laminarer Zirkulation kommt es zur Ausbildung einer Reaktionszone bzw. bei Momentanreaktionen ( $k_R \rightarrow \infty$ ) zur Formierung einer Reaktionsfront, die sich senkrecht zu den Strömungslinien in Richtung auf das Wirbelringzentrum ausbreitet. Dies konnte von Tyroler, Hamielec, Johnson und Leclair (17) experimentell anhand des Übergangs von Essigsäure aus Cyclohexanol als kontinuierliche Phase in einem Wassertropfen, der NaOH und Phenolphthalein enthielt, gezeigt werden.

Eigene Filmaufnahmen zu dieser Thematik konnten sehr deutlich die Entfärbung des anfänglich violetten Tropfens durch die eindringende Essigsäure demonstrieren. Schon nach einer Einlaufzeit von ein bis zwei Sekunden kommt es zur Ausbildung der durch die Impulsübertragung von der kontinuierlichen zur dispersen Phase induzierten torusförmigen Strömung. Die Reynoldszahl für Tropfen der Größe 10-20  $\mu\text{l}$  ist kleiner als 1, hervorgerufen durch die große dynamische Viskosität von Cyclohexanol (68 cP bei 20°C).

Auch hier waren es wiederum Brunson und Wellek (9), die das zugehörige Modell zweier gekoppelter partieller Differentialgleichungen als erste numerisch lösten:

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 A}{\partial R^2} + \frac{2\partial A}{R\partial R} + \frac{1\partial^2 A}{R^2\partial\theta^2} + \frac{\cot\theta \partial A}{R^2\partial\theta} + \text{Pe} \left[ (1-R^2) \cos\theta \frac{\partial A}{\partial R} - \frac{1-R^2}{R} \sin\theta \cdot \frac{\partial A}{\partial\theta} \right] - k_{R,AB} \quad (3.2.13a)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = R_D \left[ \frac{\partial^2 B}{\partial R^2} + \frac{2\partial B}{R\partial R} + \frac{1\partial^2 B}{R^2\partial\theta^2} + \frac{\cot\theta \partial B}{R^2\partial\theta} \right] + \text{Pe} \left[ (1-R^2) \cos\theta \frac{\partial B}{\partial R} - \frac{1-R^2}{R} \sin\theta \frac{\partial B}{\partial\theta} \right] - R_C \cdot k_R \cdot A \cdot B \quad (3.2.13b)$$

Mit A und B werden hier die dimensionslosen Konzentrationen der Komponenten A und B bezeichnet (s. Formelverzeichnis). Reaktand A befindet sich ursprünglich in der kontinuierlichen Phase und reagiert dann nach Stoffübergang in den Tropfen mit B, das im Kontinuum unlöslich ist.

Abbildung 3.2.4. zeigt die Gesamtmenge A, die bis zu einem definierten Zeitpunkt in den Tropfen übergegangen ist (unabhängig davon, ob A abreagiert ist oder nicht) als Funktion der dimensionslosen Zeit  $\tau$  für unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_R$ . Der Endwert von  $\bar{A}_{mt}$  beträgt  $1 + 1/R_C$  (mit Ausnahme von  $k = 0$ ).

Die maximale Aufnahmekapazität des Tropfens für B hängt somit von der Ausgangskonzentration von A ab, die stöchiometrisch abreagiert, sowie dem Anteil von B, der sich im Tropfen physikalisch löst. Im Hinblick auf die Komplexität des partiellen Differentialgleichungssystems nach Gl. 3.2.13 verlaufen die Extraktionskurven gemäß Abb. 3.2.4. für unterschiedliche  $k_R$  verblüffend monoton, so daß sich die Frage stellt, ob zur Auslegung von Reaktivextraktionsprozessen im technisch-industriellen Bereich ein so hoher modelltheoretischer Aufwand getrieben werden muß. Die numerische Lösung des Gleichungssystems 3.2.13. erforderte mit Sicherheit Rechenzeiten in der Größenordnung von 10.000 Sekunden auf einem Rechner wie der Cyber 76-12 (Maneframe Rechenzentrum UNI Hannover 1981).

Abb. 3.2.5. zeigt ebenfalls die Gesamtmenge der Übergangskomponente im Tropfen als Funktion von  $\tau$ , jedoch bei unterschiedlichen Werten von  $R_C$ . Ein Konzentrationsverhältnis von  $R_C \approx 0$  ist gleichbedeutend mit einem hohen Überschuß an B bezüglich der Übergangskomponente A im Tropfen, so daß die Reaktivextraktion gemäß einem Zeitgesetz pseudoerster Ordnung abläuft.

Das andere Extrem liegt vor, wenn kein B vorhanden ist ( $R_C \rightarrow \infty$ ). Es liegt dann ein rein physikalischer Stofftransport gemäß dem Modell von Kronig und Brink (14) vor.

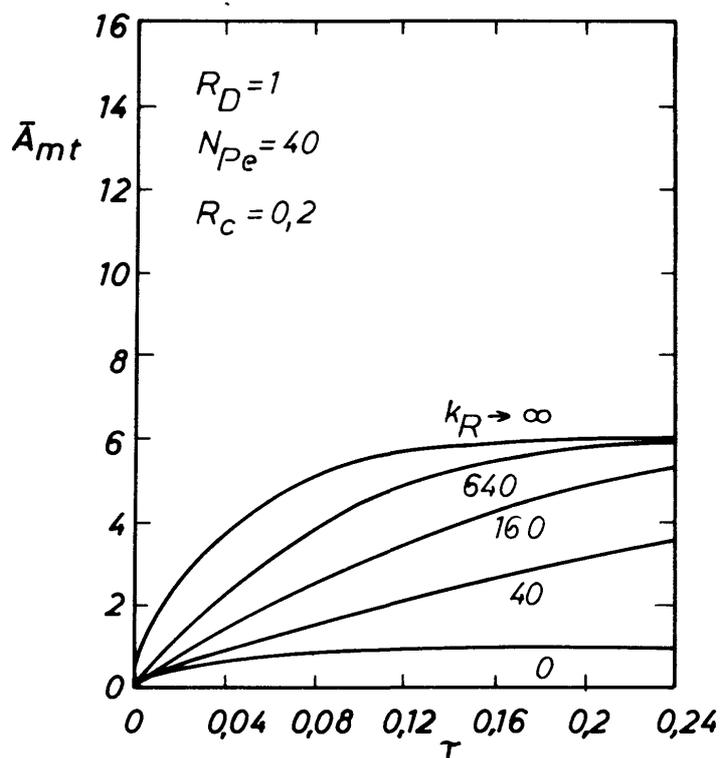


Abb.3.2.4.: Gesamtmenge der Übergangskomponente als Funktion der Zeit in dimensionsloser Darstellung (9)

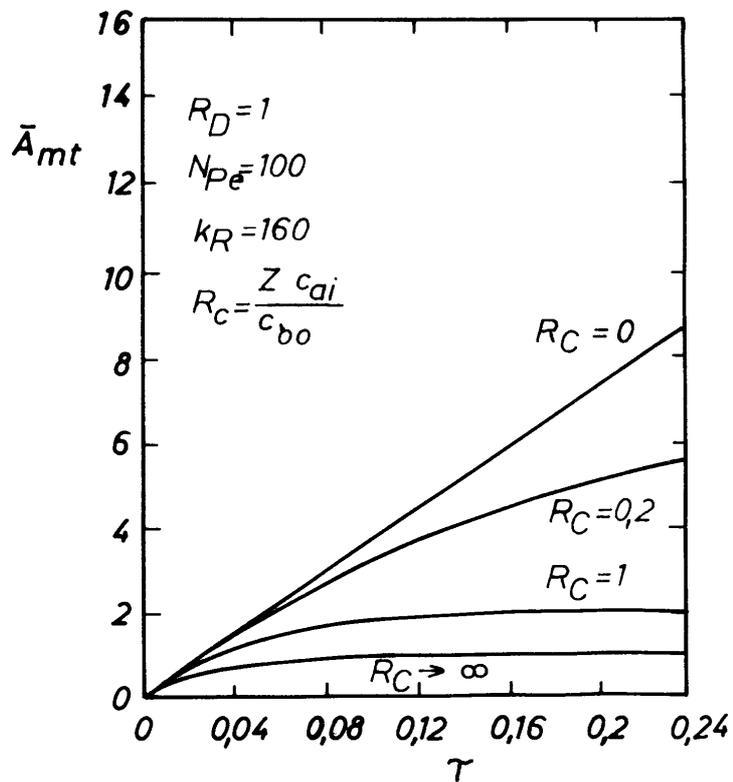


Abb.3.2.5.: Gesamtmenge der Übergangskomponente als Funktion der Zeit in dimensionsloser Darstellung für verschiedene Konzentrationsverhältnisse  $R_C$  (9)

### 3.2.2. Reaktion und Transport in der kontinuierlichen Phase

Die in diesem Abschnitt diskutierten Modellvorstellungen besitzen große Ähnlichkeiten mit Konzeptionen zum reaktionsgekoppelten Übergang in Gas/Flüssig-Systemen, sind mit diesen kompatibel bzw. sogar abschnittsweise identisch. Der Grund hierfür liegt in der Vernachlässigung der speziellen Tropfenfluid-dynamik, der Vernachlässigung von raffinatseitigen Transportwiderständen (bei Gas/Flüssig-Systemen die Gasphase) und der Annahme, die Phasengrenze sei nicht gekrümmt. Dies führt zu einer entscheidenden Vereinfachung der partiellen Differentialgleichungen, die den Prozeß charakterisieren, und gestattet sogar die Herleitung analytischer Lösungen. Jedoch sind zur Angabe analytischer Lösungen dennoch Randbedingungen erforderlich, die im Hinblick auf die physikalische Realität des reaktionsgekoppelten Transports nur mit Einschränkung haltbar sind.

Eine kritische Randbedingung ist die Konzentration der Übergangskomponenten an der Phasengrenze. Diese wird im allgemeinen (unter dem Zwang der Lösbarkeit der System-gleichungen) als konstant angenommen. Naturgemäß hängt sie jedoch von der momentanen Konzentration im Tropfen ab. In solchen Fällen (siehe Abschnitt 3.2.2.1) sind in Wirklichkeit also nur quasi-stationäre Lösungen möglich, bei denen die Änderungen im System sehr viel schneller erfolgen als die der Randbedingungen. Dies entspricht jedoch im Falle der Reaktivextraktion an Einzeltropfen und in Dispersionen nicht in jedem Falle der physikalischen Realität.

Zur Beschreibung des gesamten Verlaufs einer Reaktivextraktion (fitting) werden quasi-stationäre Lösungen zweckmäßigerweise in ein Iterationsverfahren (wie bei der numerischen Integration) eingebettet, da die aktuellen Randbedingungen nach kurzen Zeitabschnitten jeweils neu definiert werden müssen.

#### 3.2.2.1. Instationäre Reaktivextraktion bei einer Reaktion 1. Ordnung

Ausgehend von der partiellen Differentialgleichung für die eindimensionale reaktionsgekoppelte Diffusion eines Stoffes A

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_r \cdot c_A ; \quad 0 \leq x \leq L \quad (3.2.14.)$$

ergibt die nachfolgende Integration unter den Randbedingungen des Filmpenetrationsmodells von Toor, Mär ehe llo (ohne chemische Reaktion) und Huang, Kuo (5,6)

$$\begin{array}{lll} x = 0 & t > 0 & c_A = c_{Ai} \\ x = L & t > 0 & c_A = c_{AL} \\ x > 0 & t = 0 & c_A = c_{AL} \end{array}$$

für die Molenstromdichte (6)

$$\begin{aligned}
j_A = & \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left[ C_{Ai} e^{-k_r t} + C_{AL} (e^{-1/4\alpha} + 2e^{-(1/4\alpha + k_r t)} - 1) \right] + C_{Ai} \sqrt{k_r D_A} \operatorname{erf} \sqrt{k_r t} + \\
& C_{Ai} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} e^{-(n^2/\alpha k_r t + k_r t)} + \sqrt{k_r D_A} \left\{ e^{-2n/\sqrt{\alpha}} \operatorname{erfc} \left( \frac{n}{\sqrt{\alpha k_r t}} - \sqrt{k_r t} \right) - \right. \right. \\
& \left. \left. e^{-2n/\sqrt{\alpha}} \operatorname{erfc} \left( \frac{n}{\sqrt{\alpha k_r t}} + \sqrt{k_r t} \right) \right\} \right] + C_{AL} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left\{ (-1)^n \cdot e^{-\frac{(n+1)^2}{4\alpha}} + \right. \right. \\
& \left. \left. 2e^{-\left[ \frac{(2n+1)^2}{4\alpha} + k_r t \right]} - (-1)^n e^{-\frac{n^2}{4\alpha}} \right\} + \sqrt{k_r D_A} \left\{ e^{\frac{2n+1}{\sqrt{\alpha}}} \operatorname{erfc} \left( \frac{2n+1}{2\sqrt{\alpha k_r t}} + \sqrt{k_r t} \right) \right. \right. \\
& \left. \left. - e^{-\frac{2n+1}{\sqrt{\alpha}}} \operatorname{erfc} \left( \frac{2n+1}{2\sqrt{\alpha k_r t}} - \sqrt{k_r t} \right) \right\} \right] \quad (3.2.15.)
\end{aligned}$$

Gleichung 3.2.15. besitzt jedoch den Nachteil, daß  $c_{Ai}$  in der Regel bei instationären Prozessen unbekannt ist und sich somit nur Abschätzungen bezüglich dieser Größe vornehmen lassen. Geht die Dicke eines Oberflächenelementes gegen  $\infty$  ( $\alpha \rightarrow 0$ ) und  $c_{Ai} = 0$  liegen die Randbedingungen der Penetrationstheorie vor und Gl.(3.2.15.) kann zu Gl.(3.2.16.) reduziert werden.

$$j_A = C_{Ai} \left[ \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \exp(-k_r t) + \sqrt{k_r \cdot D_A} \cdot \operatorname{erf} \sqrt{k_r t} \right] \quad (3.2.16.)$$

Diese Gleichung wurde ebenfalls von Danckwerts für reaktionsgekoppelten Stofftransport auf der Basis der Penetrationstheorie von Higbie abgeleitet. Bei Verschwinden von  $k$  folgt die von Higbie für rein physikalischen Transport abgeleitete Beziehung:

$$j_A = \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (3.2.17.)$$

Aus Gl.(3.2.15.) ist die mittlere Molenstromdichte  $\bar{j}$  berechenbar:

$$\bar{j}_A = \sqrt{k_r \cdot D_A (1+\beta)} \left[ \left( C_{Ai} - \frac{\beta \cdot C_{AL}}{1+\beta} \right) \coth \sqrt{\frac{1+\beta}{\alpha}} - \frac{C_{AL}}{1+\beta} \operatorname{cosech} \sqrt{\frac{1+\beta}{\alpha}} \right]$$

Wenn  $\alpha$  verschwindet, resultiert aus Gl.(3.2.18.) die ursprünglich von Danckwerts abgeleitete Gleichung des Oberflächenenerneuerungskonzepts

$$\bar{j}_A = \sqrt{D_A(k_r+s)} \left( C_{Ai} - \frac{s \cdot C_{AL}}{k_r+s} \right) \quad (3.2.19.)$$

Verschwindet  $\beta$  in Gl.( 3.2.18.) erhält man die von Hatta auf der Basis der Filmtheorie abgeleitete Beziehung für reaktionsgekoppelten Stofftransport:

$$j_A = \frac{D_A}{L} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left[ C_{Ai} \coth \frac{1}{\sqrt{\alpha}} - C_{AL} \operatorname{cosech} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right] \quad (3.2.20.)$$

Tritt keine Reaktion auf ( $k_r = 0$ ) wird Gl.(3.2.18.) reduziert auf die zuerst von Toor und Marcello gefundene Form

$$j'_A = \sqrt{D_A \cdot s} \left[ \frac{2}{1 - \exp(-2 \sqrt{\frac{s}{D_A} \cdot L^2})} - 1 \right] (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (3.2.21.)$$

Zusammengefaßt stellen sich somit im Falle einer Reaktion 1. Ordnung in einer Phase die Penetrationstheorie von Higbie, die Oberflächenerneuerungstheorie von Danckwerts und die Filmtheorie von Hatta als Grenzfälle des Filmpenetrationskonzepts von Huang, Kuo und Toor, Marchello dar.

Die Beziehung von Toor und Marchello gestattet mit beachtlichem Erfolg, instationäre Anlauf Vorgänge an Flüssig/Flüssig-Phasen-grenzeh (Tropfen) zu beschreiben, sofern keine chemische Reaktion auftritt. Dies wird anhand des Vergleichs mit experimentellen Ergebnissen zur Extraktion von Phenol noch gezeigt.

Vergleicht man den instationären Filmdiffusionsprozeß mit der klassischen Filmtheorie von Lewis und Whitman sowie der Penetrationstheorie von Higbie durch Bildung des Verhältnisses der Molenstromdichten gemäß entsprechender Modelle erhält man direkt das Verhältnis von instationärem zu stationärem Stoffübergangskoeffizienten, dargestellt in Abb.3.2.6. als Funktion der dimensionslosen Zeit  $\sqrt{(D \cdot t / \delta^2)}$ .

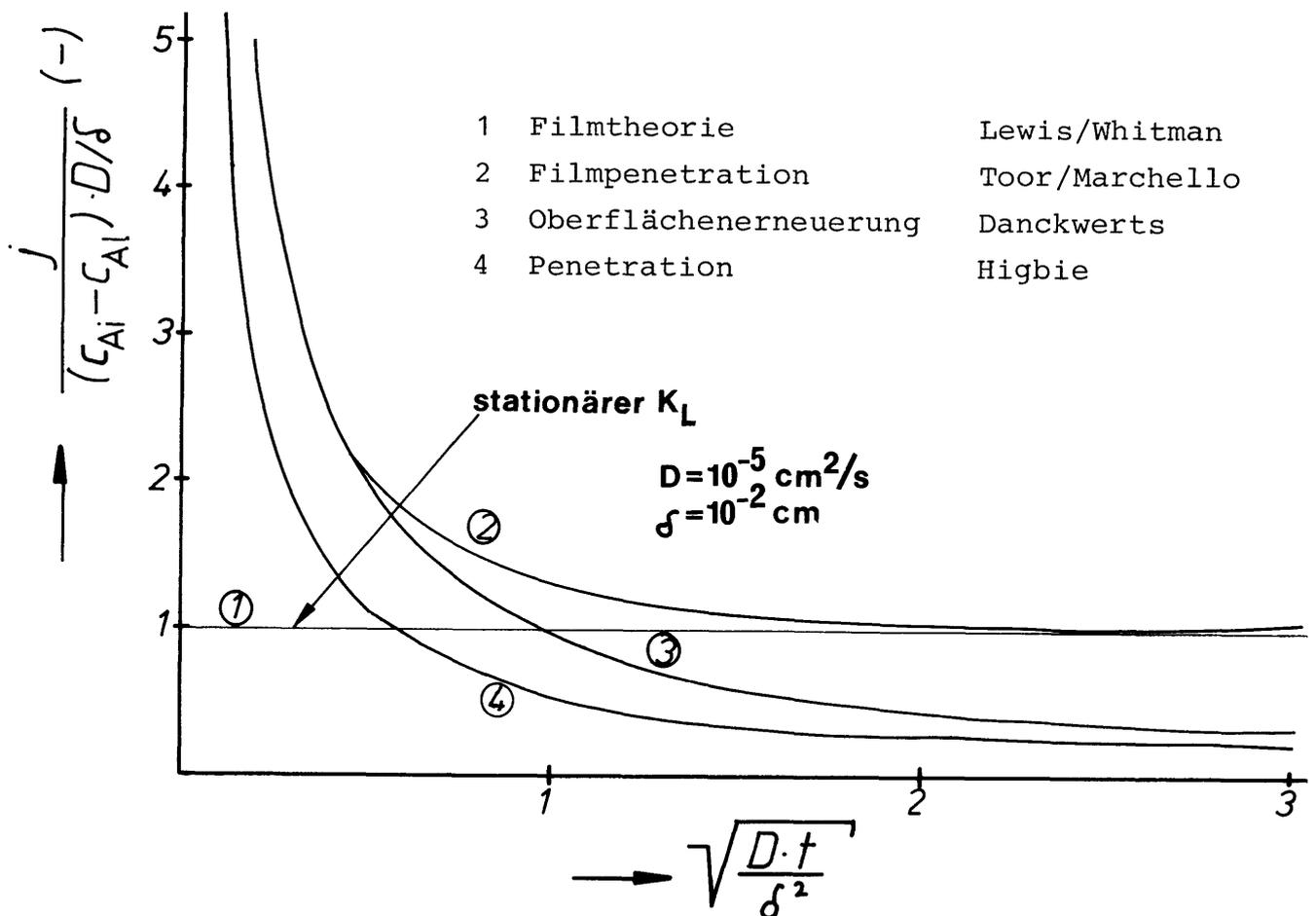


Abb.3.2.6.: Verhältnis von instationärem zu stationärem Fluß (Lewis/Whitman)

Man erkennt aus der Darstellung, daß das Filmpenetrationkonzept von Toor und Marchello für geringe dimensionslose Zeiten ( $< 0,5$ ) in die Danckwertsche Oberflächenerneuerungstheorie übergeht; für lange Zeiten dagegen ( $\sqrt{D \cdot t / \delta^2} > 2$ ) stellt sie sich als Grenzfall die Filmtheorie von Lewis und Whitman dar. Prinzipiell zeigt die Penetrationstheorie von Danckwerts einen ähnlichen Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten als Funktion der Zeit wie die Danckwertsche Oberflächenerneuerungstheorie, jedoch ergibt sich hier aus der mathematischen Ableitung ein Faktor von  $\sqrt{(1/\pi)}$ .

Die Beschleunigung des Stofftransports bei gekoppelter chemischer Reaktion im Vergleich zum rein physikalischen Transport, ausgedrückt als Quotient der Stoffübergangszahlen  $k_L/k'_L$  ergibt für das Filmpenetrationkonzept:

$$\frac{k_L}{k'_L} = \sqrt{1 + M \left( \coth \frac{1}{\gamma} \right)^2} \cdot \frac{\tanh \left( \frac{1}{\gamma} \right)^{1/2}}{\coth \left[ \frac{1}{\gamma} \left( 1 + M \left( \coth \frac{1}{\gamma} \right)^2 \right) \right]^{1/2}} \quad (3.2.22.)$$

Auf die Bedeutung des Reaktionsmoduls  $M$  wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen. Für  $\gamma \rightarrow 0$  resultiert das von der Oberflächenerneuerungstheorie postulierte Ergebnis:

$$\Phi = \frac{k_L}{k'_L} = (1+M)^{1/2} \quad (3.2.23.)$$

Für  $\gamma \rightarrow \infty$  ergibt sich der entsprechende Ausdruck für die Filmtheorie

$$\Phi = \frac{k_L}{k'_L} = (M)^{1/2} \coth (M)^{1/2} \quad (3.2.24.)$$

Das gleiche Ergebnis liefert auch eine stationäre Behandlung des 2. Fickschen Gesetzes mit überlagerter chemischer Reaktion 1. Ordnung, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Die aufgezeigten Querbeziehungen zwischen den erörterten Modellen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bezüglich des Einflusses einer Reaktion 1. Ordnung auf den Stofftransport kommen alle Modelle praktisch zur gleichen Vorhersage.
2. Sollen konkrete Werte für den Stoffübergangskoeffizienten sowie den Reaktionsbeschleunigungsfaktor bei Vorliegen einer chemischen Reaktion vorhergesagt werden, ist das Resultat abhängig von der Modellauswahl.

### 3.2.2.2. Irreversible Reaktion 1. Ordnung in Diffusionsgrenzschicht; stationäre Behandlung

Modellgleichung für die Überlagerung der Diffusion in einem stagnierenden Grenzfilm mit einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung ist wiederum

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_r c \quad (3.2.25.)$$

Im stationären Fließgleichgewicht verschwindet der zeitvariable Term  $\partial c/\partial t$ . Integration von Gl.(3.2.25.) zwischen  $z = 0$  und  $z = 1$  ergibt dann

$$\frac{c}{c_0} = \cosh\left(\frac{z}{l} \cdot \sqrt{M}\right) + \sinh\left(\frac{z}{l} \cdot \sqrt{M}\right) \left[ \frac{c_*}{c_0} \cdot \frac{1}{\sinh(\sqrt{M})} - \coth(\sqrt{M}) \right] \quad (3.2.26.)$$

mit  $c = c_0$  bei  $x = 0$  und  $c = c_*$  bei  $x = 1$ .

Abbildung 3.2.7. zeigt die graphische Darstellung der eindimensionalen steady-state Diffusion bei überlagerter chemischer Reaktion 1. Ordnung gemäß Gl. 3.2.26. in Abhängigkeit der dimensionslosen Ortskoordinate  $z/l$  für verschiedene Reaktionsmodule  $\sqrt{M}$ , die das Verhältnis von reaktionsgekoppeltem Transport zu rein physikalischem Transport charakterisieren. Für sehr langsame Reaktionen mit  $\sqrt{M} \approx 0,1$  und geringer resultiert das lineare Konzentrationsprofil gemäß dem 1. Fickschen Gesetz:

$$\frac{dc}{dx} = (c_0 - c_*)/l \quad (3.2.27.)$$

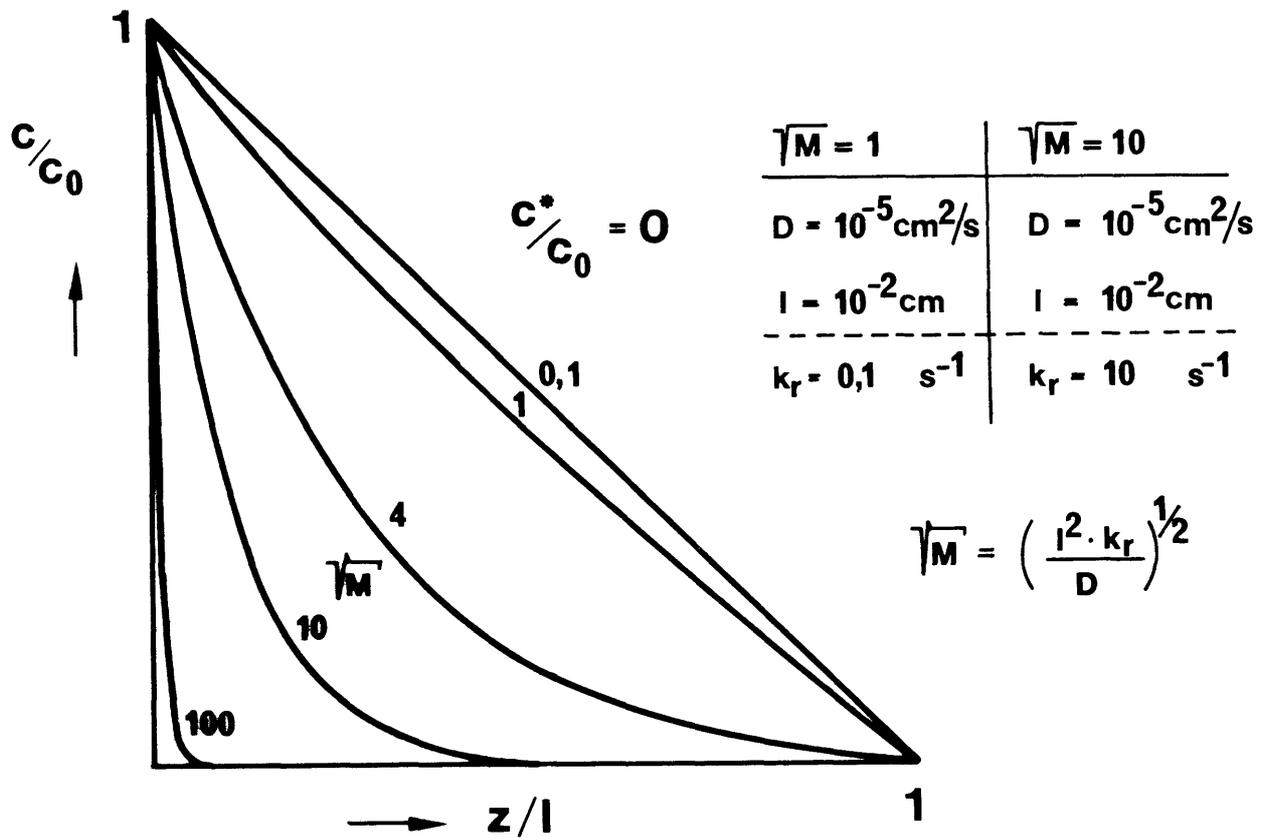


Abb. 3.2.7.: Eindimensionale steady-state-Diffusion mit chemischer Reaktion (R.O. =1)

Eine Vergrößerung der Transportgeschwindigkeit ist somit bei gewöhnlichen Zweiphasensystemen (mit  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $l = 10^{-2} \text{ cm}$ ) erst ab etwa  $k_r = 0,1 \text{ s}^{-1}$  und höher bemerkbar. Läßt man  $c^*$  in Gl.(3.2.26.) nicht verschwinden, so erfolgt eine zweiseitige Diffusion.

Aus Gl.(3.2.26.) ergibt sich die Molenstromdichte für mittlere bis hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. mittlere bis lange Diffusionswege zu

$$j = \sqrt{k_r \cdot D} \cdot \left[ c_o \cdot \coth(\sqrt{M}) - \frac{c}{\sinh(\sqrt{M})} \right] \quad (3.2.28.)$$

Für  $\sqrt{M} \geq 4$  ist  $\coth(\sqrt{M}) \approx 1$  und  $\sinh^{-1}(\sqrt{M}) < 0,037$ , so daß Gl.(3.2.28.) gegen Gl.(3.2.29.) konvergiert.

$$j = \sqrt{k_r \cdot D} \cdot c_o \quad (3.2.29.)$$

Durch Division von Gl.(3.2.28) durch Gl.(3.2.27) erhält man den durch die Reaktivextraktion hervorgerufenen Beschleunigungsfaktor  $\Phi$  des Stoffaustausches:

$$\Phi = \sqrt{M} \cdot \coth(\sqrt{M}) \quad (3.2.30.)$$

$\Phi$  ist als Funktion von  $\sqrt{M}$  in Abbildung 3.2.8. dargestellt.

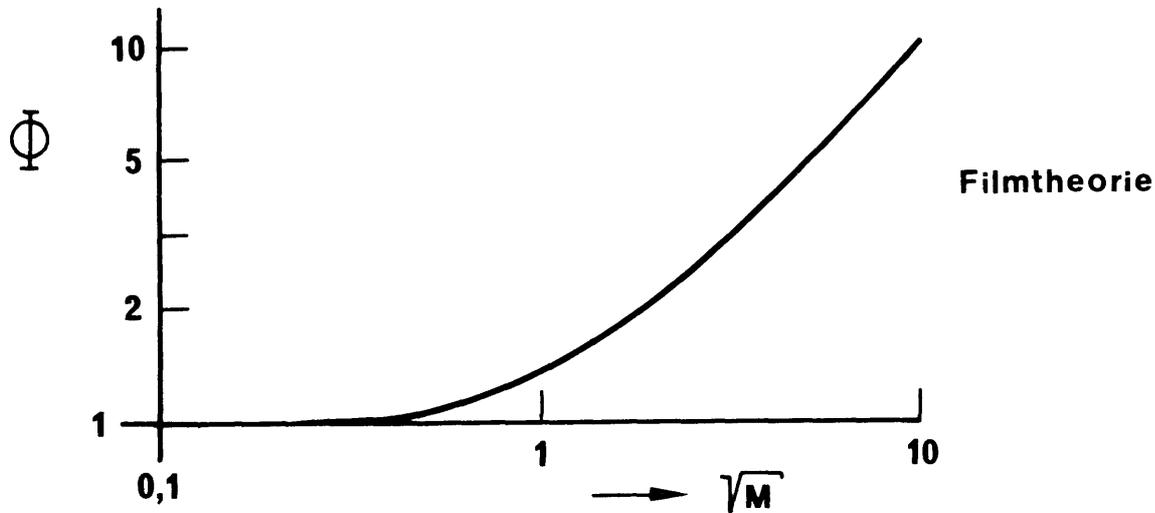
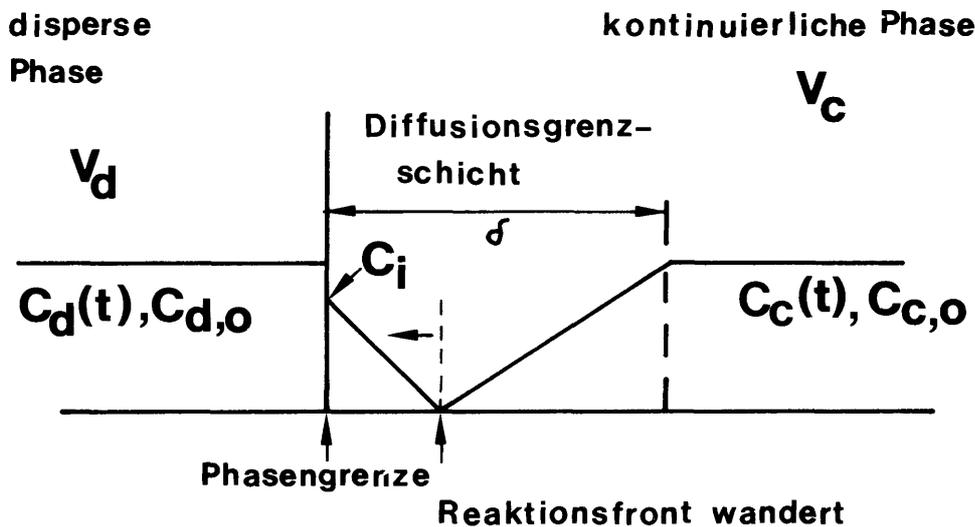


Abb. 3.2.8. Reaktionsbeschleunigungsfaktor  $\Phi$  als Funktion des Moduls  $\sqrt{M}$

Man erkennt, daß eine spürbare Beschleunigung der Extraktion, hervorgerufen durch die überlagerte irreversible Reaktion 1.Ordnung, erst ab Werten von etwa  $\sqrt{M} \approx 0,5$  signifikant in Erscheinung tritt. Für  $\sqrt{M} \approx 2$  und größer tritt eine direkte Proportionalität zwischen dem Reaktionsbeschleunigungsfaktor  $\Phi$  und dem Reaktionsmodul  $\sqrt{M}$  auf.

### 3.2.2.3. Bimolekular irreversible Momentanreaktion in Diffusionsgrenzschrift

Beide Phasenkerne seien ideal durchmischt, ein Transportwiderstand auf Seiten der dispersen Phase sei zu vernachlässigen. Die Reaktion tritt innerhalb der Diffusionsgrenzschrift auf. Aufgrund der extrem hohen Reaktionsgeschwindigkeit existieren innerhalb der Grenzschicht keine Bereiche, in denen die Reaktionskomponenten nebeneinander vorliegen können. Die Komponenten reagieren in einer Reaktionsfront innerhalb der Diffusionsgrenzschrift, die zudem wandert, da die Konzentrationen in den Phasenkernen von Kontinuum und disperser Phase sich aufgrund des Extraktionsvorgangs zeitlich ändern. Der Stoffübergang erfolgt in ein endliches Kontinuum. Eine Prinzipskizze des reaktiven Transportes zeigt Abb.3.2.9.



a ist die spezifische Phasengrenzfläche pro Volumen disperser Phase. Weiterhin gilt:  $c_d = H \cdot c_i$ . Es ergeben sich nachfolgende Beziehungen für die Konzentrationsänderung der Übergangskomponenten in der dispersen Phase:

$$-\frac{dc_d}{dt} = \Phi \cdot \frac{D_d \cdot a}{H \delta} \cdot c_d$$

$$\text{mit } \Phi = 1 + \frac{D_c \cdot c_c}{D_d \cdot c_i}$$

Dieser Ausdruck für  $\Phi$  ist aus der Gasabsorption bestens bekannt (18). Zusammengefaßt ergibt sich somit nachfolgende Beziehung für die Konzentrationsänderung in der dispersen Phase, die ihrerseits von den momentanen Konzentrationen in beiden Phasen abhängt:

$$-\frac{dc_d}{dt} = \left(1 + \frac{D_c c_c H}{D_d c_d}\right) \cdot \frac{D_d a}{H \delta} \cdot c_d \quad (3.2.31.)$$

Durch Massenbilanzierung mit Hilfe der Anfangskonzentration  $c_{d,0}$  und  $c_{c,0}$  läßt sich  $c_c$  durch  $c_d$  ausdrücken und im Anschluß daran Gl. 3.2.31. integrieren. Als Ergebnis resultiert der Restanteilverlauf in der dispersen Phase als Funktion der Zeit

$$\frac{c_d(t)}{c_{d,0}} = \frac{D_c \frac{V_d}{V_c} - D_c \frac{c_{c,0}}{c_{d,0}} + \frac{D_d}{H}}{\frac{D_d}{H} + D_c \frac{V_d}{V_c}} + \frac{D_c \frac{c_{c,0}}{c_{d,0}} + \frac{D_d}{H}}{\frac{D_d}{H} + D_c \frac{V_d}{V_c}} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{D_d}{H} + D_c \frac{V_d}{V_c} \right) \frac{a}{\delta} \cdot t \right] \quad (3.2.32.)$$

Dieses überraschende Resultat zeigt, daß die Extraktion in der endlichen Zeit  $t$  beendet werden kann, der Restanteil verschwindet dann. Setzt man zur Ermittlung dieser Zeit  $c_d(t) = 0$ , so ergibt sich als Zeitpunkt für den Abschluß der Extraktion

$$t_e = \frac{\delta}{D_d a/H + D_c a V_d/V_c} \ln \left[ 1 + \frac{\frac{D_d}{HD_c} + \frac{V_d}{V_c}}{\frac{c_{c,0}}{c_{d,0}} - \frac{V_d}{V_c}} \right] \quad (3.2.33.)$$

Dieser Zeitpunkt liegt jedoch nur dann im Endlichen, wenn die ursprünglich im Kontinuum vorhandene Molzahl  $c_{c,0} \cdot V_c$  größer ist als die entsprechende Molzahl  $c_{d,0} \cdot V_d$  des anderen Reaktanden in der dispersen Phase. Dies wird deutlich durch Berechnung des Bruches im Argument des ln in Gl. 3.2.33. Man setzt

$$T = t_e (D_d a/H + D_c a V_d/V_c) / \delta \quad (3.2.34a)$$

$$B = \frac{\frac{D_d}{HD_c} + \frac{V_d}{V_c}}{\frac{c_{c,0}}{c_{d,0}} - \frac{V_d}{V_c}} \quad (3.2.34b)$$

T ist hier eine dimensionslose Zeit, die sich zusammensetzt aus dem tatsächlichen Endzeitpunkt  $t_e$  der Extraktion, den stoffspezifischen Größen  $D_d$ ,  $D_c$ ,  $H$ , den Anlagenkenngrößen  $V_d$ ,  $V_c$  sowie den Anfangskonzentrationen. Mit der obigen Vereinfachung ergibt sich

$$T = \ln(1+B) \quad (3.2.35.)$$

Abb.3.2.10. zeigt die graphische Darstellung von Gl.3.2.35. Im linken Bereich für  $B \ll 1$  gilt  $T \approx B$ , da  $\ln(1+B)$  für kleine B gegen B konvergiert. Die Steigung der Kurve beträgt 1. Dies ist der Überschubbereich in dem  $c_{c,0} \cdot V_c \gg c_{d,0} \cdot V_d$ .

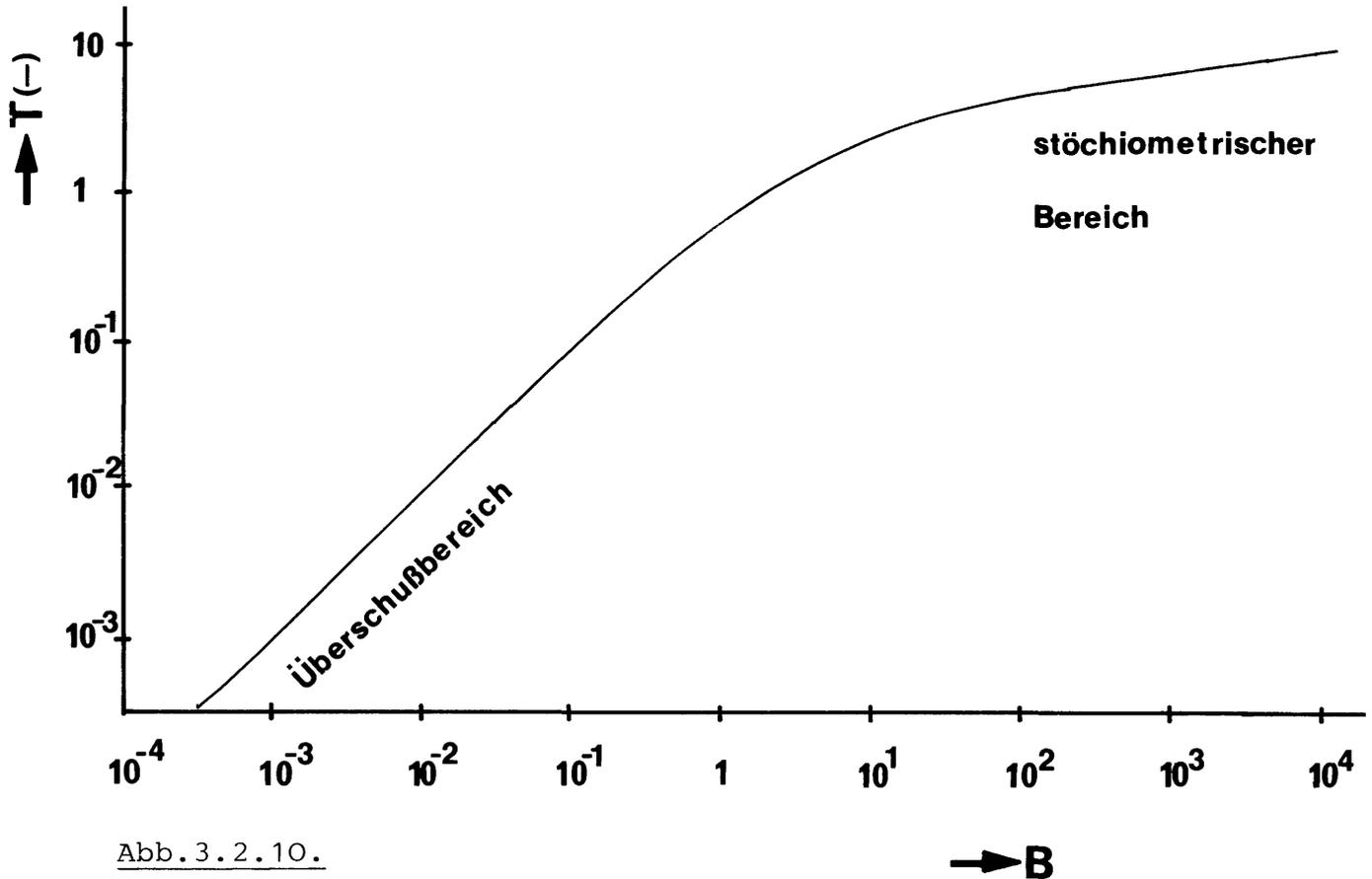


Abb. 3.2.10.

Im stöchiometrischen Bereich, wo  $c_{c,0} \cdot V_c$  nur wenig kleiner als  $c_{d,0} \cdot V_d$  ist, konvergiert die Steigung der Kurve gegen 0, T jedoch gegen  $\infty$ . Es sei nochmals erwähnt, daß die hier geschilderten Zusammenhänge nur Gültigkeit besitzen, wenn kein Transportwiderstand in der dispersen Phase auftritt und die Reaktion in der Diffusionsgrenzschicht auf Seiten der kontinuierlichen Phase stattfindet bzw. umgekehrt. Als Abschätzungsformel für den bei Reaktivextraktionen nötigen minimalen Zeitbedarf sollte Gl. 3.2.32. jedoch gut geeignet sein.

### 3.2.3. Reaktion und Transport in beiden Phasen

Unter diesem Abschnitt sollen Modelle diskutiert werden, die Stofftransportwiderstände in beiden Phasen berücksichtigen und darüber hinaus überlagerte chemische Reaktionen in wenigstens einer Phase zulassen. Da die Komplexität des Reaktivextraktionsproblems hierdurch enorm steigt, sind analytische Lösungen nur noch in Ausnahmefällen oder für einfachere Lösungsansätze zu erhalten. Dies liegt vornehmlich an den mathematisch sehr aufwendig zu behandelnden Kopplungsbedingungen an der Phasengrenze. Brauchbare Lösungsansätze vermochten hier bislang nur Modelle zu liefern, die auf der Zweifilmtheorie basieren.

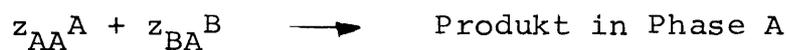
Insbesondere existieren keine Penetrations-, Filmpenetrations- oder Oberflächenerneuerungskonzepte bei Vorliegen von bimolekularen Reaktionen. Dies gilt auch für den vorhergegangenen bereits diskutierten Abschnitt 3.2.2. Die Ursache hierfür liegt eindeutig darin, daß nur Prozeßmodelle für Reaktionen 1. Ordnung (oder ohne chemische Reaktion) mit Hilfe der Laplace-Transformation einer Lösung zuzuführen sind. Dann ist der normale Lösungsweg folgender:

1. Formulieren der Modellgleichung als partielle Differentialgleichung mit den Variablen Ort und Zeit (folglich resultierten zwei Variable)
2. Laplace-Transformation. Es resultiert eine gewöhnliche DGL mit der Variablen Ort und einem zusätzlichen Parameter  $s$ , dem Laplace-Parameter.
3. Lösen der gewöhnlichen Differentialgleichung im Laplace-Raum soweit dies möglich ist.
4. Rücktransformation der Lösung aus dem Laplace-Raum in den Echtzeitbereich.

Die Laplace-Transformation ist somit in hervorragender Weise geeignet, Probleme mit den Variablen Ort und Zeit in ihrer Behandlung zu vereinfachen. Da diese Operation jedoch nur auf lineare Prozesse anwendbar ist, sind die Grenzen ihrer Anwendbarkeit relativ eng gesteckt.

#### 3.2.3.1. Bimolekulare irreversible Reaktion in beiden flüssigen Phasen

Ist die Reaktionskomponente A zunächst nur im Raffinat und B nur im Extrakt gelöst und läuft die Reaktion in den Diffusionsgrenzschichten beider Phasen ab, gilt:



Die Formulierung der Materialbilanz von A und B ergibt:

$$\frac{dn_A}{dt} = -(j_A + \frac{z_{AA}}{z_{BA}} \cdot j_B) aV \quad (3.2.36a)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -(j_B + \frac{z_{BB}}{z_{AB}} \cdot j_A) aV \quad (3.2.36b)$$

Hieraus resultiert im stationären Zustand ein Konzentrationsprofil gemäß Abb.3.2.11. Für die Diffusion zur Phasengrenze hin gilt:

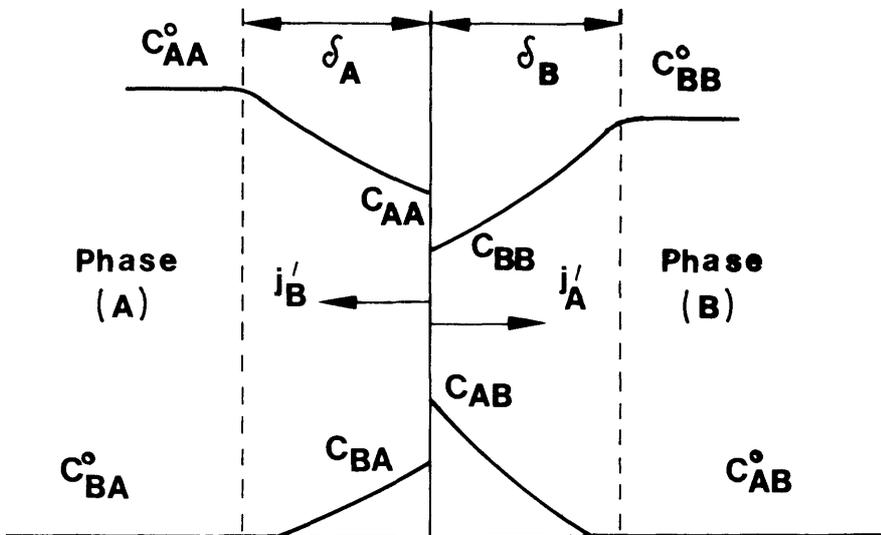


Abb. 3.2.11. ; Konzentrationsprofil an der Phasengrenze bei Ablauf einer schnellen irreversiblen Reaktion 2. Ordnung

$$j_A^i = \Phi_{AA} \cdot D_{AA} / \delta_A \cdot (c_{AA}^b - c_{AA}^i) = \Phi_{AA} \cdot k_{AA} \cdot (c_{AA}^b - c_{AA}^i) \quad (3.2.37a)$$

$$j_B^i = \Phi_{BB} \cdot D_{BB} / \delta_B \cdot (c_{BB}^b - c_{BB}^i) = \Phi_{BB} \cdot k_{BB} \cdot (c_{BB}^b - c_{BB}^i) \quad (3.2.37b)$$

und von der Phase weg:

$$j_A^i = \Phi_{AB} \cdot D_{AB} / \delta_B \cdot c_{AB}^i = \Phi_{AB} \cdot k_{AB} \cdot c_{AB}^i \quad (3.2.38a)$$

$$j_B^i = \Phi_{BA} \cdot D_{BA} / \delta_A \cdot c_{BA}^i = \Phi_{BA} \cdot k_{BA} \cdot c_{BA}^i \quad (3.2.38b)$$

Die Problematik besteht nun in der Herleitung von Ausdrücken für die Beschleunigungsfaktoren  $\Phi_{ij}$ . Der reaktionsgekoppelte Stofftransport in beiden Flüssigkeitsfilmen ist gegeben durch:

$$D_{AB} \cdot \frac{d^2 c_{AB}}{dx^2} = z_{AB} \cdot k_{rB} \cdot c_{AB}^p \cdot c_{BB}^q \quad (3.2.39a)$$

$$D_{BB} \cdot \frac{d^2 c_{BB}}{dx^2} = z_{BB} \cdot k_{rB} \cdot c_{AB}^p \cdot c_{BB}^q \quad (3.2.39b)$$

mit den Randbedingungen:

$$x = 0 \quad c_{AB} = c_{AB}^i \quad dc_{BB}/dx = j_B/D_{BB}$$

$$x = \delta_B \quad c_{AB} = 0 \quad c_{BB} = c_{BB}^b$$

Gl.( 3.2.39.) wird zur Vereinfachung der numerischen Lösungsprozedur linearisiert. Es resultiert ein Ausdruck für den Beschleunigungsfaktor  $\Phi_{AB}$ ,

$$\Phi_{AB} = \sqrt{M_B \cdot P_B^{q_B}} \cdot \coth\left(\sqrt{M_B \cdot P_B^{q_B}}\right) \quad (3.2.40.)$$

der große Ähnlichkeit mit Gl.(3.2.30.) besitzt (19) . Hierbei ist

$$P_B = c_{BB}^i/c_{BB}^b \text{ und:}$$

$$M = \frac{2}{b_B+1} k_{rB} (c_{AB}^i)^{p_B-1} \cdot (c_{BB}^b)^{q_B} \cdot \frac{D_{AB}}{k_{AB}^2} \quad (3.2.41.)$$

Für die Phase A kann eine analoge Rechnung durchgeführt werden. Weiterhin gilt (19)

$$P_B = 1 - (\Phi_{AB}/X_B - 1)/Q_B \quad (3.2.42.)$$

$$Q_B = z_{AB} D_{BB} c_{BB}^b / z_{BB} D_{AB} c_{AB}^i \quad (3.2.43.)$$

$$X_B = z_{BB} j_A / (z_{BB} j_A + z_{AB} j_B) \quad (3.2.44.)$$

Der Parameter  $X_B$  drückt das Verhältnis des Verbrauchs der Komponente B durch Reaktion in Phase B zum Gesamtverbrauch von B in beiden Phasen aus, gibt dementsprechend eine Auskunft über den Ort der Reaktion. Da in einem vorgegebenen Reaktionssystem X hauptsächlich vom Verhältnis der Stofftransportkoeffizienten und dem Konzentrationsverhältnis der Reaktanden abhängt, wird hierdurch eine Einflußnahme auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit durch Wahl der kontinuierlichen oder dispersen Phase als Beschickungsphase und durch geeignete Einstellung der hydrodynamischen Bedingungen im Reaktionsapparat möglich.

Tabelle 3.2.1. zeigt exemplarisch Daten von einer Cyclohexanonoximierung im Gegenstromreaktor (Tropfenkolonne). Die Reaktion wurde bei 83°C durchgeführt und lief in beiden Phasen ab. Das gebildete Cyclohexanonoxim wird in die organische Phase extrahiert und mit dieser abgezogen (19).

Tabelle 3.2.1.: Hydroximierung von Cyclohexanon im Gegenstromreaktor

h (cm)	c <sub>AA</sub> (Äquiv./l)	c <sub>BB</sub> (Äquiv./l)	X <sub>A</sub>	X <sub>B</sub>	Φ <sub>AB</sub>	Φ <sub>BA</sub>
6,00	0,01	1,67	1,00	0,00	5,02	1,00
4,50	0,62	1,45	0,71	0,29	4,65	3,76
3,00	2,39	1,04	0,51	0,49	3,89	7,47
1,50	5,32	0,50	0,32	0,68	2,67	11,23
0,00	8,16	0,10	0,12	0,88	1,42	13,95

Leerrohrgeschwindigkeiten der Phasen: v<sub>A</sub> = 0,18 cm/s; v<sub>B</sub> = 1,03 cm/s

Anfangskonzentrationen: c<sub>AA</sub> = 9,14 Äquiv./l; c<sub>BB</sub> = 1,60 Äquiv./l

k<sub>rA</sub> = 3,3 x 10<sup>5</sup> cm<sup>3</sup>/mol/s; k<sub>rB</sub> = 8,3 x 10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>/mol/s

D<sub>AB</sub> = D<sub>AA</sub> = D<sub>BB</sub> = D<sub>BA</sub> = 0,56 x 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s

k<sub>AB</sub> = k<sub>BB</sub> = 5,56 x 10<sup>-3</sup> cm/s; k<sub>BA</sub> = k<sub>AA</sub> = 2,78 x 10<sup>-3</sup> cm/s

q<sub>A</sub> = q<sub>B</sub> = p<sub>A</sub> = p<sub>B</sub> = 1; h = Reaktorhöhe (cm); a = 9 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>

Die X-Werte zeigen, daß die Reaktion im unteren Teil der Kolonne hauptsächlich in der wässrigen Phase stattfindet, wohingegen sie im oberen Bereich in der organischen Phase abläuft, wo die Hydroxylaminkonzentration hoch ist. Definiert man

$$R = z_{AB} j_B^i / z_{BB} j_A^i \quad (3.2.45.)$$

so wird der maximale Beschleunigungsfaktor für die Reaktivextraktion bei momentaner Reaktion von A und B in einer Reaktionsebene im stationären Zustand gegeben durch

$$\Phi_{\max} = (Q+1)/(R+1) \quad (3.2.46.)$$

wobei 0 ≤ R ≤ Q gilt. Abb.3.2.12. zeigt den Verlauf von Φ in Abhängigkeit von (M'(1-R/Q))<sup>1/2</sup> bei einer reaktionsgekoppelten Extraktion entsprechend Gl.(3.2.39.). M' ist durch Gl. (3.2.47.) definiert:

$$M' = k_r (c_A^i)^P \cdot (c_B^o)^q \delta^2 / (D_A c_A^i) \quad (3.2.47.)$$

Abb.3.2.13. zeigt den prinzipiellen Konzentrationsverlauf der Reaktanden A und B in Phase B (20)

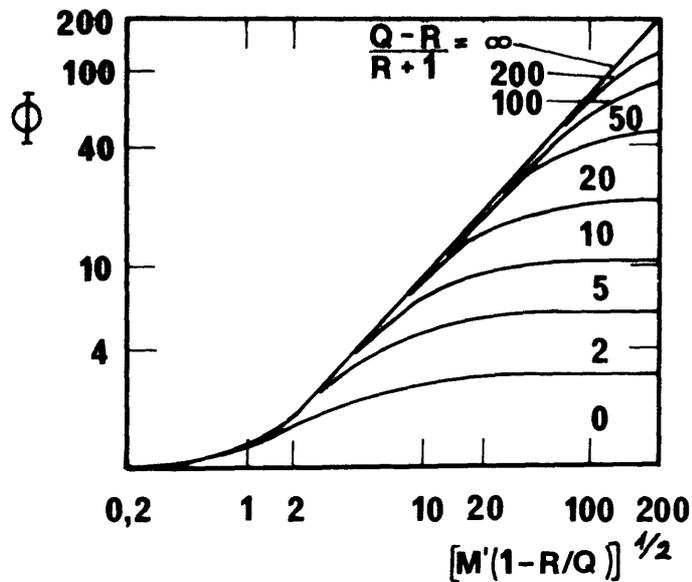


Abb.3.2.12: Graph zur Bestimmung des Reaktionsbeschleunigungsfaktors  $\Phi$   
 $p_B = q_B = 1$

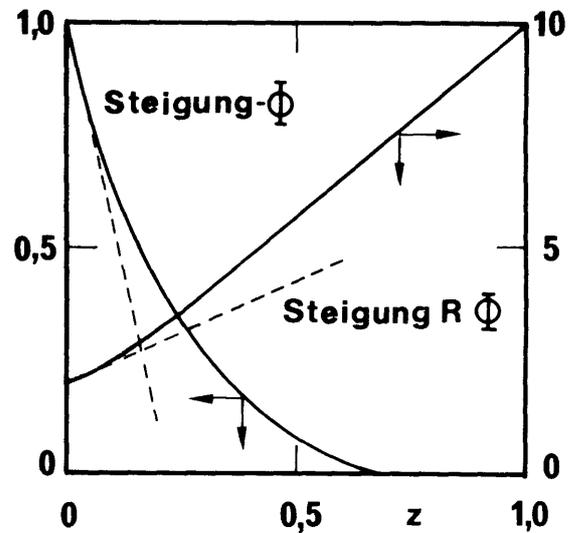


Abb.3.2.13: Konzentrationsprofile in der Diffusionsgrenzschicht  
 $p = q = 1$ ,  
 $\sqrt{M'} = 10$ ,  $Q = 10$ ,  
 $R = 1$ ,  $\Phi = 4,69$

Durch Linearisierung von Gl. 3.2.39. ist somit ein Versuch unternommen worden, die hier vorliegende bimolekulare Reaktion in beiden Phasen überhaupt einer Lösung zuzuführen, verbunden mit einer erheblichen Simplifizierung der Problematik. Insbesondere ist zu beachten, daß die mit  $i$  indizierten Konzentrationen sich beziehen auf die Phasengrenze und somit in der Praxis naturgemäß unbekannt sind. Diese ergeben sich auch rechnerisch erst durch Kopplung der beiden Differentialgleichungen 3.2.39a mit 3.2.39b.

### 3.2.3.2. Steady-state Diffusion mit überlagerter irreversibler chemischer Reaktion 1. Ordnung und vorgeschaltetem Transportwiderstand

In Weiterführung von Abschnitt 3.2.2.2. resultiert für die stationäre Diffusion bei überlagerter irreversibler chemischer Reaktion 1. Ordnung und einem vorgeschalteten Transportwiderstand in der dispersen Phase bzw. der Raffinatphase folgender Ausdruck für die Molenstromdichte:

$$j = \frac{c_d}{\frac{1}{k_L} + \frac{H \left[ 1 + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{k_r}{D}} \tanh(\sqrt{M}) \right]}{\frac{k_r}{a} + \sqrt{Dk_r} \tanh(\sqrt{M})}} \quad (3.2.48.)$$

Diese Beziehung ist gültig für mittlere bis lange Diffusionswege, überlagert von chemischer Reaktion oder mittlere bis hohe Reaktionsgeschwindigkeiten überlagert von Transportvorgängen. In beiden Fällen ist, wie bereits erwähnt, ein raffinatseitiger Stofftransportwiderstand vorgeschaltet, der unbeeinflusst ist von chemischer Reaktion. Bei sehr hohen Werten von  $\sqrt{M}$ , d.h. einer hohen

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_r$  bzw. langen Diffusionswegen vereinfacht sich Gl. 3.2.48., da  $\tanh\sqrt{M} \approx 1$  und  $k_r/a \gg \sqrt{(D \cdot k_r)} \cdot \tanh\sqrt{M}$

$$j = \frac{c_d}{\frac{1}{k'_L} + \frac{H}{\sqrt{k_r D}}} \quad (3.2.49a)$$

Eine ähnliche Beziehung gilt auch für eine bimolekulare Reaktion, bei der die Reaktivextraktion einer Komponente A aus dem Raffinat in den Extrakt durch eine zweite Komponente B beschleunigt wird. Ist diese Komponente in hohem Überschuß im Vergleich zur Übergangskomponente zugegen, so geht deren Konzentration in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein und es resultiert die nachstehende Beziehung:

$$j = \frac{c_d}{\frac{1}{k'_L} + \frac{H}{\sqrt{k_r D_a c_B}}} \quad (3.2.49b)$$

### 3.2.3.3. Langsame irreversible Reaktionen 1. und 2. Ordnung

Bei Vorliegen einer langsamen chemischen Reaktion im Diffusionsgrenzschichtbereich auf Seiten der kontinuierlichen Phase ergibt sich im stationären Zustand (nach Einlaufphase) die durch Gl. 3.2.50. gegebene Molstromdichtebilanzierung. Abb. 3.2.14. verdeutlicht schematisch das Konzentrationsprofil in der dispersen und kontinuierlichen Phase.

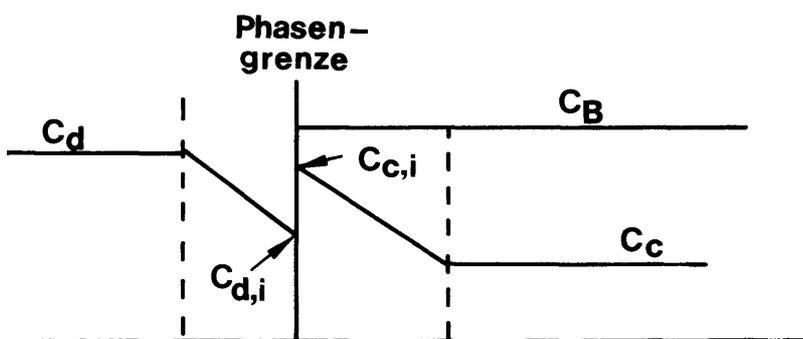


Abb. 3.2.14.: Konzentrationsprofil für langsame Reaktivextraktion

Für den Fluß der übergangskomponenten auf Seiten der dispersen Phase  $j_d$  und der kontinuierlichen Phase  $j_c$  sowie für den Verbrauch durch chemische Reaktion  $j_r$  gilt:

$$- j_d = k_d (c_d - c_{d,i}) \quad (3.2.50a)$$

$$- j_c = k_c (c_{c,i} - c_c) \quad (3.2.50b)$$

$$- j_r = \frac{V_c}{F} \cdot \frac{dc_c}{dt} = \frac{k_r}{a} \cdot c_c \quad (3.2.50c)$$

Hieraus resultiert nach Kombination der Bilanzen und Eliminierung der unbekanntenen Konzentration

unter Verwendung von  $H = c_{d,i}/c_{c,i}$  die Molenstromdichte

$$-j_d = \frac{1}{\frac{1}{k_d} + \frac{H}{k_c} + \frac{H a}{k_r}} c_d \quad (3.2.51.)$$

Für langsame bimolekulare Reaktionen bei hohem Überschuß von Reaktionskomponente B wird  $k_r$  ersetzt durch  $k_r \cdot c_B$ .

Nach dem Widerstandskonzept baut sich somit der Gesamtwiderstand bei Reaktivextraktionen mit gekoppelter langsamer Reaktion additiv aus den Einzelwiderständen der zwei Transportvorgänge sowie der chemischen Reaktion auf. Gl. 3.2.51. besitzt ebenfalls Gültigkeit für kurze Diffusionswege.

### 3.2.3.4. Extrem langsame Reaktionen

Reaktivextraktionen in diesem Geschwindigkeitsbereich sind dadurch gekennzeichnet, daß an den Phasengrenzen kein Konzentrationsgradient auftritt, also in den beiden Kernphasen eine sehr intensive Vermischung vorausgesetzt wird bzw. Vermischung und Diffusion im Vergleich zur chemischen Reaktion sehr schnell erfolgt.

In Abb.3.2.15. findet sich eine Skizze eines Zweiphasensystems in dem ein langsamer Reaktivextraktionsprozeß stattfindet. Die beiden Phasen sind hier mit den Ziffern 1 und 2 indiziert.

Zu Beginn der Reaktivextraktion ist die Übergangskomponente nur in der Phase 1 vorhanden, die Anfangskonzentration wird mit  $c$  bezeichnet. Die Abreaktion der übergegangenen Stoffmenge in Phase 2 erfolgt gemäß einer irreversiblen chemischen Reaktion 1. Ordnung, so daß sich für die Konzentrationsänderungen der transportierten Komponente in beiden Phasen folgende Ausdrücke ergeben:

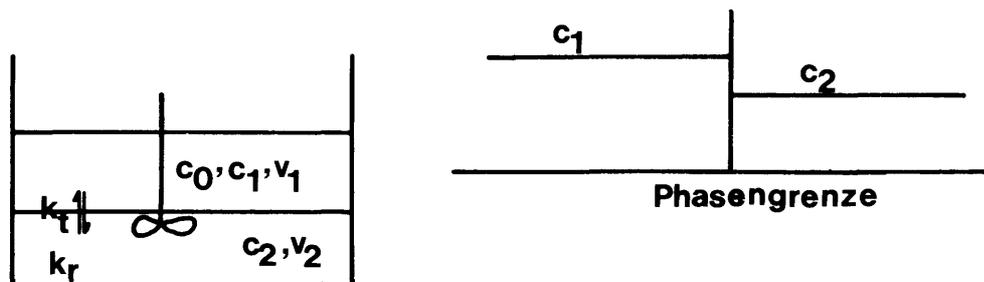


Abb.3.2.15.: Extraktion bei extrem langsamer Reaktion

$$c_1' = -k_t a_1 (c_1 - c_2/H) \quad (3.2.52a)$$

$$c_2' = k_t a_1 (c_1 - c_2/H) - k_r \cdot c_2 \quad (3.2.52b)$$

Mit  $k_t$  ist hier der totale Stoffübergangskoeffizient bezeichnet. Es wird nicht näher bezeichnet, wie die Transportwiderstände verteilt sind. Weiterhin gelten folgende Anfangsbedingungen und Zusammenhänge:

$$t = 0, \quad c_1 = c_0, \quad c_2 = 0$$

$V_1, V_2$  beliebig

$$a_1 = F/V_1, \quad a_2 = F/V_2$$

$$H = (c_2/c_1) \text{ Gleichgew.}$$

Gl. 3.2.52. ist ein lineares DGL-System und kann elegant mit Hilfe der Laplace-Transformation gelöst werden; die gestrichenen Größen bezeichnen Differentialquotienten. Die Rücktransformation der Lösung in den Echtzeitbereich gelingt unter Zuhilfenahme geeigneter Transformations- tafeln (21). Als Ergebnis werden die Konzentrations/Zeit-Verläufe der Übergangskomponenten in beiden Phasen erhalten.

$$c_1(t) = \frac{c_0}{w_2 - w_1} \left[ (w_3 - w_1) \exp(-w_1 t) - (w_3 - w_2) \exp(-w_2 t) \right] \quad (3.2.53a)$$

$$c_2(t) = \frac{k_t a_2 c_0}{w_2 - w_1} \left[ \exp(-w_1 t) - \exp(-w_2 t) \right] \quad (3.2.53b)$$

$$\text{mit } w_{1,2} = -\frac{1}{2} \left( \frac{k_t a_2}{H} + k_t a_1 + k_r \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{k_t a_2}{H} + k_t a_1 + k_r \right)^2 - k_t a_1 k_r}$$

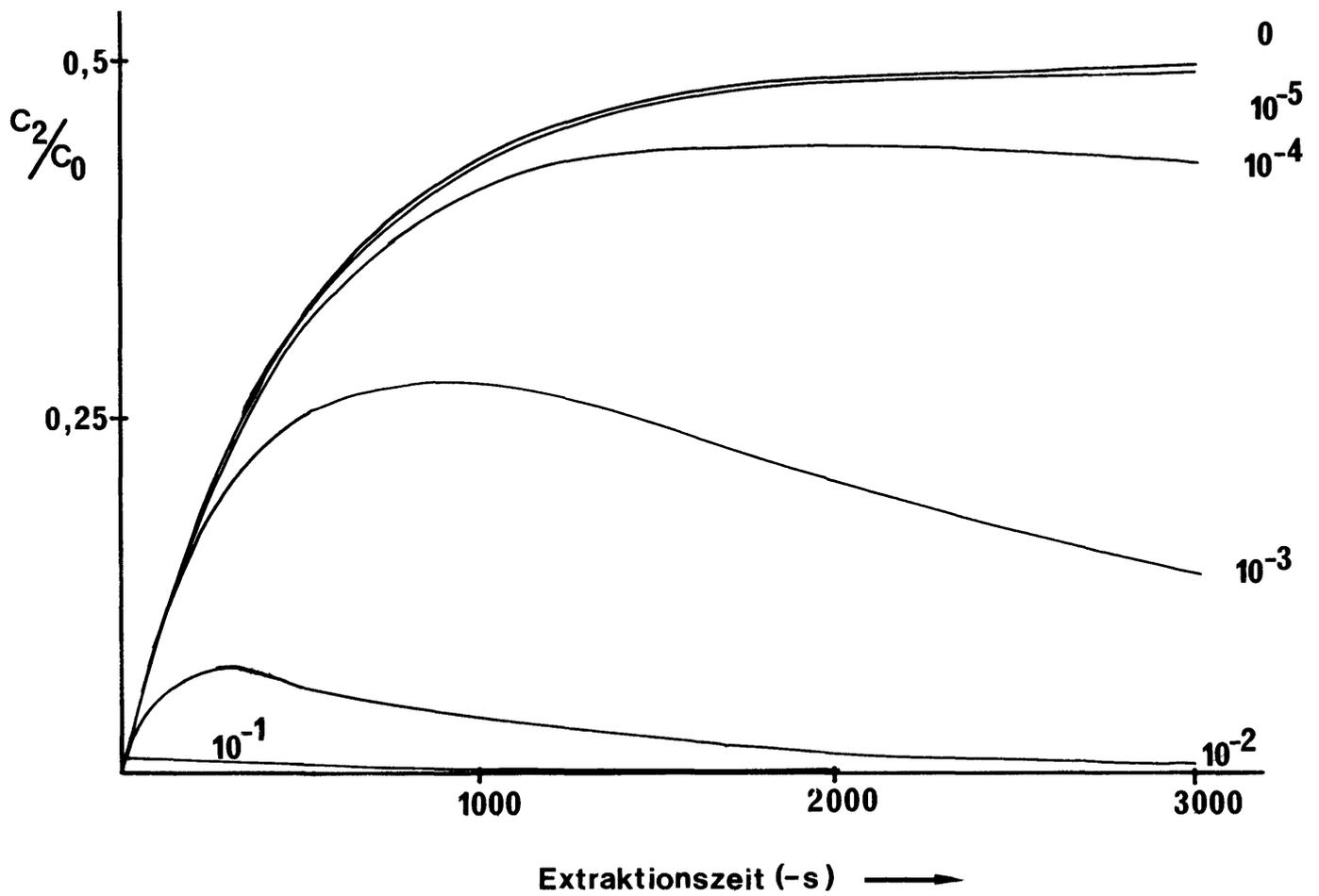
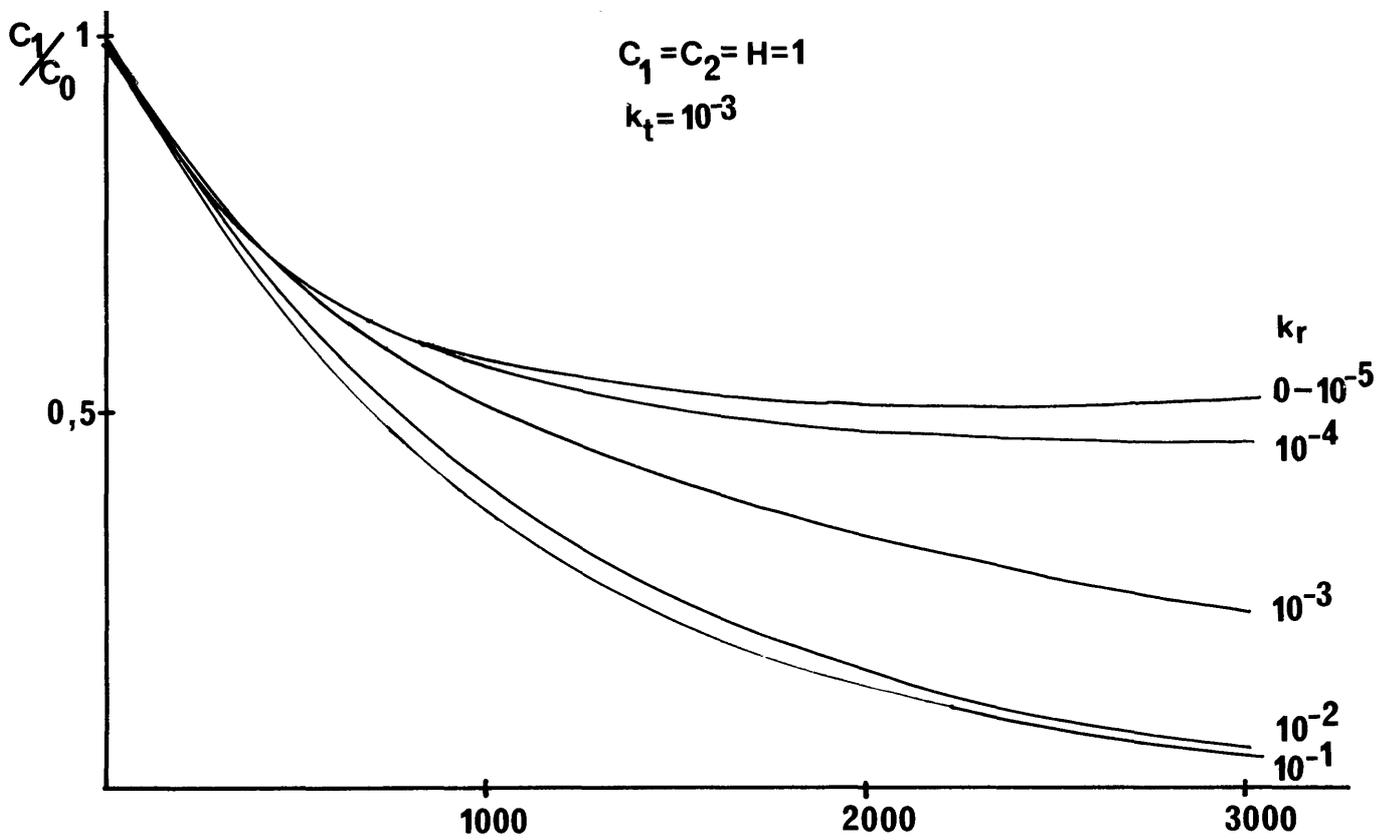
$$w_3 = \frac{k_t a_2}{H} + k_r$$

Die Lösungsfunktionen für den reaktiven Transport bei extrem langsamer überlagerter chemischer Reaktion weisen große strukturelle Ähnlichkeiten mit den Konzentrations/Zeitfunktionen bei Folgereaktionen auf.

Dies wird auch in Abb. 3.2.16 deutlich, in der im oberen Teil der Konzentrationsverlauf der Raffinatphase und im unteren Teil entsprechend der Konzentrationsverlauf für Übergangskomponenten in der Extraktphase als Funktion der Zeit aufgetragen ist. Der totale Stoffdurchgangskoeffizient  $k_t = 1 \cdot 10^{-3}$  cm/s ist für alle Kurven identisch. Variiert wurde die Reaktionsgeschwindigkeit  $k$ . Diese kann, wie bereits in vorhergehenden Abschnitten geschehen, bei Vorliegen einer bimolekularen Reaktion durch das Produkt  $k_r \cdot c_B$  ersetzt werden, ohne daß an der Lösungsfunktion Änderungen anzubringen sind. Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieser Substitution ist jedoch ein hoher Überschuß der Reaktionskomponenten B in der Extraktphase, so daß sich deren Konzentration im Verlauf der Reaktivextraktion als Funktion der Zeit nicht ändert.

Analoge Kurvenverläufe wie die hier für  $k_t = 1 \cdot 10^{-3}$  cm/s ermittelten Werte können auch für andere  $k_t$  ermittelt werden. Entscheidend ist das Verhältnis von  $k_r$  zu  $k_t$ . Erst bei Verhältnissen von  $k_r$  zu  $k_t > 1\%$  tritt ein signifikanter Einfluß auf die Extraktion ein, erkenntlich am Konzentrations/Zeit-Verlauf der Raffinatphase. Für alle Werte von  $k_r > 0$  verlaufen die Konzentrations/Zeit-Verläufe der Extraktphase durch ein Maximum, da die Substanz im Extrakt durch Abreaktion verschwindet. Dieses Maximum wird mit zunehmendem  $k_r$  zu geringeren Zeiten hin verschoben.

Abb.3.2.16.: Extrem langsame irreversible Reaktion 1. Ordnung;  
Konzentrationsverlauf in Raffinat ( $c_1$ ) und Extrakt ( $c_2$ )



Die hier skizzierten Konzentrationsverläufe bei einer Reaktivextraktion der extrem langsamen Reaktionen überlagert sind, entspricht somit eine Reaktion 1. Ordnung, der eine Gleichgewichtsreaktion vorgelagert ist. Bei Verschwinden von  $k$  resultieren die folgenden Ausdrücke für den Stoffübergang ohne Reaktion:

$$c_1(t) = c_0 \left[ \frac{a_2}{a_2 + a_1 H} + \frac{a_1 H}{a_2 + a_1 H} \exp \left[ - \left( \frac{a_2}{H} + a_1 \right) k_t t \right] \right] \quad (3.2.54a)$$

$$c_2(t) = \frac{c_0 a_2 H}{a_2 + a_1 H} \left[ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{a_2}{H} + a_1 \right) k_t t \right] \right] \quad (3.2.54b)$$

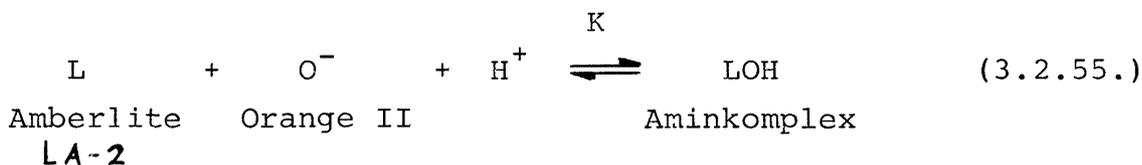
Im Einzelfall muß durch experimentelle Untersuchungen geklärt werden, welchem Geschwindigkeitsbereich die Reaktivextraktion zuzuordnen ist, welche modelltheoretischen Ansätze folglich für die Auslegung des Reaktionsapparates herangezogen werden sollten.

### 3.2.4. Grenzflächenreaktionen

Dieser Reaktivextraktionstyp ist im allgemeinen dadurch gekennzeichnet, daß weder die Übergangskomponente allein im Extrakt physikalisch löslich ist noch die Reaktionskomponente im Raffinat. Eine Extraktion erfolgt somit nur bei Gegenwart der Reaktionskomponenten im Extrakt. Ein Stoff Übergang bedingt durch physikalische Löslichkeit in der Extraktphase ist ausgeschlossen. Die Reaktion kann somit zwangsläufig nur an der Phasengrenzfläche stattfinden. Dieser Mechanismus impliziert bereits, daß Grenzflächenreaktionen mindestens bimolekular oder noch komplexer ablaufen müssen. Die Kopplungsbedingungen für die Konzentrationen an der Phasengrenze werden bei Grenzflächenreaktionen über das Massenwirkungsgesetz abgeleitet. Bei normalen Reaktivextraktionen hingegen ist die Kopplungsbedingung das Konzentrationsverhältnis der Übergangskomponenten an der Phasengrenze, gegeben durch den Henry-Koeffizienten H.

#### 3.2.4.1. Bimolekulare Grenzflächenreaktion

Im folgenden wird als Beispiel für diesen Reaktionstyp die Extraktion des (ausschließlich) wasserlöslichen Farbstoffes 2-Hydroxy-naphthyl-azo(1)-benzol-p-sulfonsäure (Orange II oder O-II) mit dem sekundären aliphatischen Amin Amberlite LA-II angeführt. Der Farbstoff liegt als Natriumsalz vor und besitzt ein Molekulargewicht von 350,33. Der Prozeß wurde in unserer Arbeitsgruppe reaktionskinetisch sowie extraktionstechnisch näher untersucht (22). Die Extraktion erfolgt durch Bildung eines Ionenpaares an der Phasengrenze unter zusätzlicher Beteiligung eines Protons. Folgende Reaktionsgleichung liegt der Ionenpaarextraktion zugrunde:



Die Gleichgewichtskonstante für den Komplexbildungsvorgang beträgt  $1,9 (\pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$  (22). Die Reaktion erfolgt als Satzbildungsvorgang an der Phasengrenze momentan. (Dies zeigt die augenblickliche Extraktion im Schütteltrichter bei extrem hoher Phasengrenzfläche.) Technische Ionenpaarextraktionen sind somit ausschließlich transportkontrolliert. Nachstehende Skizze illustriert die Grenzflächenreaktion anhand der Konzentrationsprofile der beteiligten Komponenten.

$c_0$ ,  $c_L$ ,  $c_{LOH}$  sind die Bulkkonzentration von Farbstoff, LA-2 und Komplex; die zusätzlich mit i indizierten Konzentrationen repräsentieren entsprechende Werte an der Phasengrenze,  $\delta_1$  und  $\delta_2$  sind effektive Diffusionswege. Ein Protonengradient sei hier zu vernachlässigen. Diese Annahme ist im Hinblick auf die experimentellen Randbedingungen (hoher Protonenüberschuß) gerechtfertigt. Die verbleibenden drei Reaktionskomponenten lassen sich über ihre Molenstromdichten bilanzieren.

$$j_O = k_O (c_O - c_{O_i}) \quad (3.2.56a)$$

$$j_C = k_L (c_L - c_{L_i}) \quad (3.2.56b)$$

$$j_{OH} = k_{LOH} (c_{LOH_i} - c_{LOH}) \quad (3.2.56c)$$

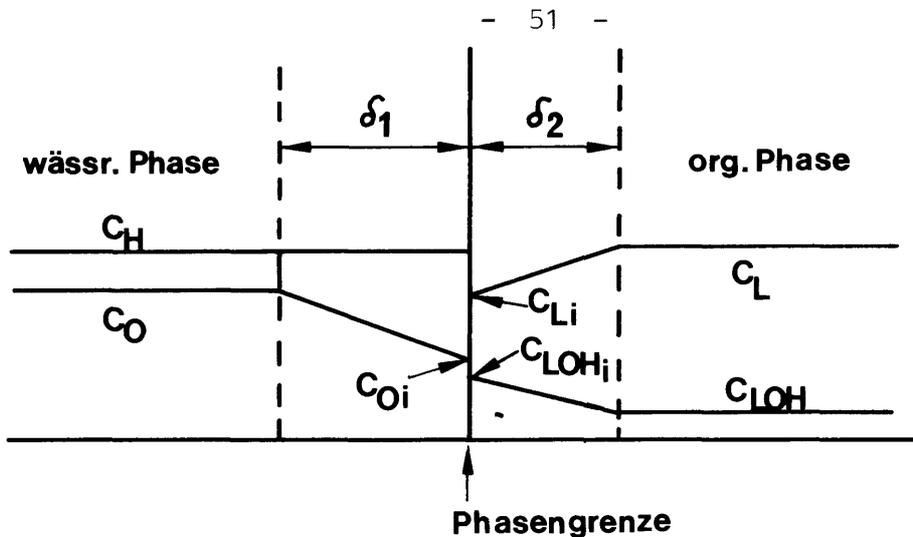


Abb.3.2.17.

Alle drei Flussgleichungen sind über das Massenwirkungsgesetz verknüpft:

$$K = \frac{c_{LOHi}}{c_{Li} \cdot c_{Oi} \cdot c_H} \quad (3.2.57)$$

Kombinieren von 3.2.56a-c und Eliminieren der unbekanntenen Konzentrationen an der Phasengrenzfläche führt zu

$$-\frac{dc_O}{dt} = k_O a_O \left[ c_O + \frac{1}{2} \left( \frac{k_L}{k_{LOH} K C_H} + \frac{k_L c_L}{k_O} - c_O \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{k_L}{k_{LOH} K C_H} + \frac{k_L c_L}{k_O} - c_O \right)^2 + \left( \frac{k_L c_O}{k_{LOH} K C_H} + \frac{k_L c_{LOH}}{k_O K C_H} \right)} \right] \quad (3.2.58.)$$

Gl. 3.2.58. stellt eine quasi-stationäre Lösung für die Ionen-paarextraktion mit organischen Komplexbildnern dar, mit der sich im Hinblick auf die Auslegung von Extraktionsapparaten hervorragend arbeiten läßt, wie noch in Abschnitt 8 gezeigt werden wird. Instationäre Lösungen für Grenzflächenreaktionen sind bislang nicht bekannt. Bei hohem Komplexbildnerüberschuß  $c_L \gg c_O$  geht Gl.3.2.58. über

$$-\frac{dc_O}{dt} = k_O a_O c_O \quad (3.2.59.)$$

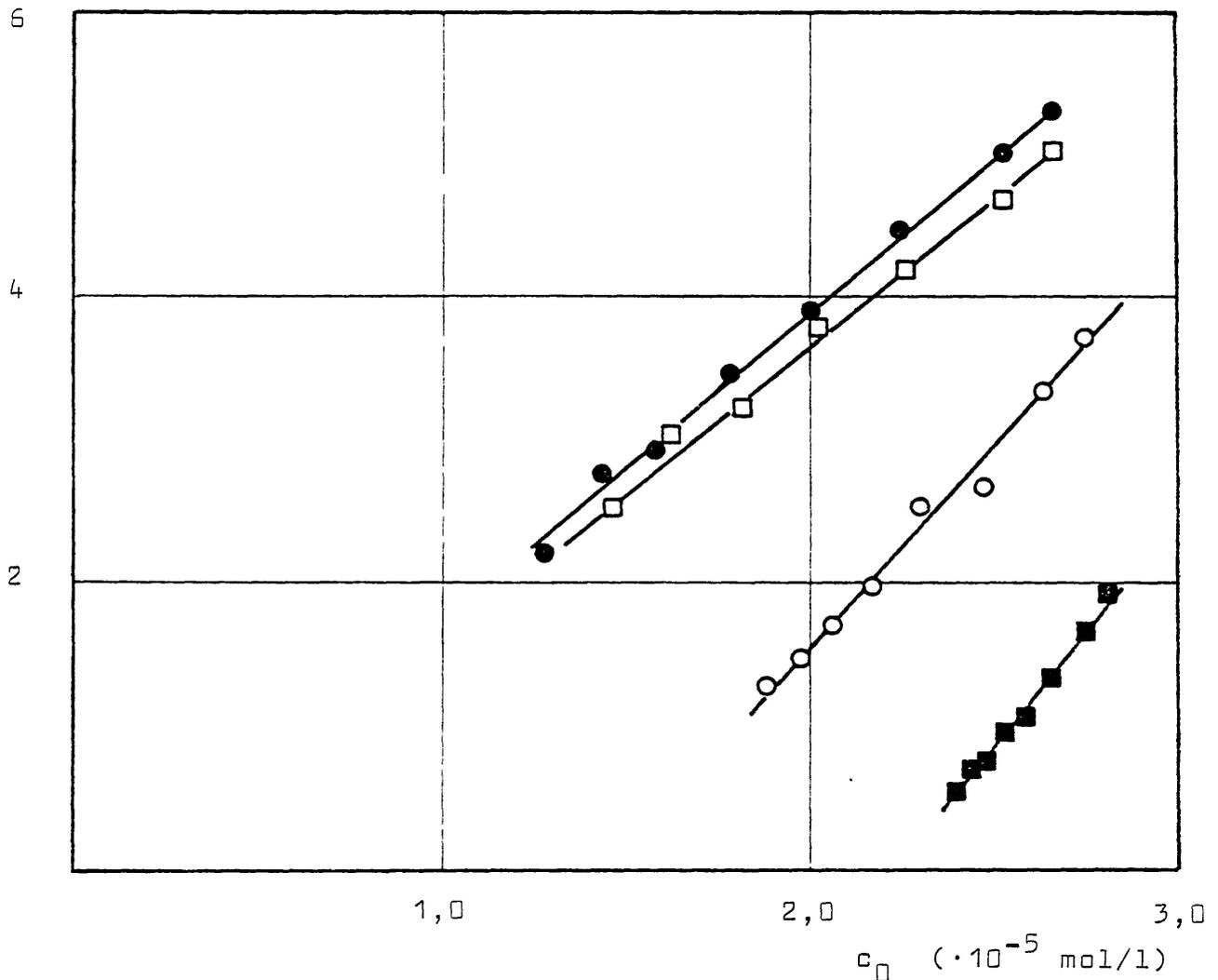
Die Entfernung von Farbstoff aus dem Raffinat ist dann unabhängig von der LA-2 Konzentration. Die Ursache hierfür liegt in der starken Absenkung der Farbstoffkonzentration an der Phasengrenze  $c_{Oi}$  bei hohem LA-2 Überschuss ( $c_{Oi} \approx 0$ ; vgl. auch Massenwirkungsgesetz Gl. 3.2.57.). In diesem Extremfall liegt die gesamte Triebkraft für den Transportprozeß in der wässrigen Phase. Bei hohem Farbstoffüberschuß kehren sich die Verhältnisse entsprechend um; für  $c_O \gg c_L$  gilt

$$-\frac{dc_o}{dt} = k_L a_o c_L \quad (3.2.60.)$$

Die Triebkraft entfällt dann vollständig auf die organische Phase, ersichtlich an  $k_L$ . Die hier abgeleiteten Beziehungen wurden experimentell verifiziert. Dies sei exemplarisch anhand von Ergebnissen gezeigt, die in Abb. 3.2.18. dargestellt sind. Die Extraktionsgeschwindigkeit von O-II ist als Funktion der zu einem bestimmten Zeitpunkt noch vorhandenen Restkonzentration im Raffinat bei verschiedenen Carrierkonzentrationen  $c_L$  aufgetragen. Mit zunehmender Komplexbildnerkonzentration steigt auch  $-dc_o/dt$ , verläuft jedoch bei sehr großen  $c_L$  gegen einen Grenzwert (siehe auch Gl. 3.2.59.).

$$-dc_o/dt \quad (\cdot 10^{-9} \text{ mol/l}\cdot\text{s})$$

$$-dc_o/dt = f(c_o)$$



- :  $c_{L,o} = 7,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$
- :  $c_{L,o} = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- :  $c_{L,o} = 2,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- :  $c_{L,o} = 7,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

Abb.3.2.18.: Extraktionsgeschwindigkeit von Orange-II bei verschiedenen LA-2 Konz. (22)

### 3.2.4.2. Grenzflächensorptionsmodell

Treten keine Grenzschichtdiffusionswiderstände auf, wie in Abb. 3.2.17 skizziert, sondern bestimmt die chemische Reaktion selbst den Grenzflächenreaktionsprozeß, so lassen sich Sorptionsmodelle erfolgreich zur Charakterisierung des Gesamtgeschehens heranziehen. Dies sei am Beispiel der Extraktion von Kupferionen aus verdünnten wässrigen Lösungen mit Flüssigmembranemulsionen unter Zuhilfenahme des komplexbildenden Oxims LIX 64N als Carrier gezeigt. Das Konzentrationsprofil über einer Flüssigmembran für die beteiligten Komponenten kupferfreier Komplexbildner und Komplex kann folgendermaßen schematisch skizziert werden:

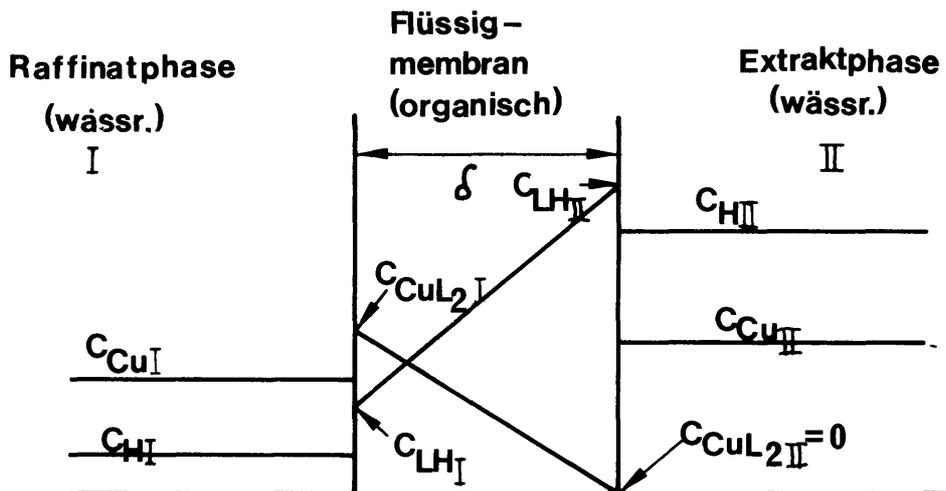
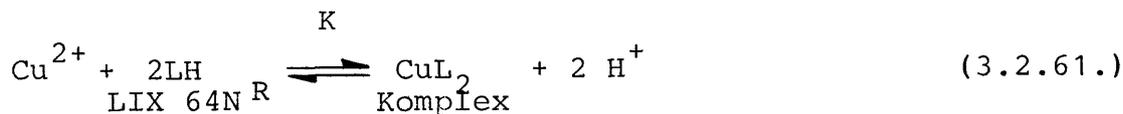


Abb.3.2.19: Konzentrationsprofil durch eine Flüssigmembran für die Kupferextraktion mit LIX 64N

Die Reaktionsgleichung für diesen Prozeß lautet:



Wie schon bei der im letzten Abschnitt diskutierten Farbstoffextraktion, liegt auch hier eine Gleichgewichtsreaktion vor. Die Gleichgewichtskonstante ist jedoch erheblich geringer als für die Farbstoffextraktion mit LA-2 ( $K = 0,46$ ). Auch diese Reaktion wurde in unserem Arbeitskreis untersucht (23).

Die in Abb.3.2.19. eingezeichnete Membrandicke  $S$  ist physikalisch ein effektiver Diffusionsweg. Die extraktseitige Komplexkonzentration verschwindet, da aufgrund des sehr hohen Protonenüberschusses auf der Extraktseite das Gleichgewicht sehr weit in Richtung der Rückreaktion (d.h. freies  $\text{Cu}^{2+}$ ) verschoben ist, so daß der Komplex vollständig gespalten wird.

Die Adsorptionsrate kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$-j_{\text{Ads}} = -\frac{1}{F} \cdot \frac{dn_{\text{CuI}}}{dt} = k_{\text{Ads}} \cdot c_{\text{CuI}} \cdot c_{\text{LHI}}^2 \quad (3.2.62.)$$

Die Desorptionsrate wird gegeben durch

$$j_{\text{Des}} = \frac{1}{F} \cdot \frac{dn_{\text{CuI}}}{dt} = k_{\text{Des}} \cdot c_{\text{CuL}_2\text{I}} \cdot c_{\text{HI}}^2 \quad (3.2.63.)$$

$k_{\text{Ads}}$  und  $k_{\text{Des}}$  bezeichnen hier die Adsorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeitskonstante. Die Diffusion des Komplexes  $\text{CuL}_2$  in der Membran kann ausgedrückt werden als

$$-j_{\text{Diff}} = -\frac{1}{F} \cdot \frac{dn_{\text{CuL}_2\text{I}}}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot c_{\text{CuL}_2\text{I}} \quad (3.2.64.)$$

Die Gesamtabnahme der Kupferkonzentration im Raffinat (Phase I) gehorcht

$$-j = -j_{\text{Ads}} + j_{\text{Des}} - j_{\text{Diff}} \quad (3.2.65.)$$

Unter der Annahme, daß die Komplexbildung erheblich schneller erfolgt als der Transport innerhalb der Membran (Quasi-Stationarität) gilt:

$$-j = j_{\text{Diff}} \quad (3.2.66.)$$

Wird mit  $\Theta$  das Verhältnis von abreagiertem Carrier in der Membranphase zur Gesamtmenge  $c_{\text{Lo}}$  an vorhandenen Komplexbildnern bezeichnet, gelten ferner die Beziehungen

$$\frac{c_{\text{LH}}}{c_{\text{Lo}}} = 1 - \Theta \quad \text{und} \quad c_{\text{CuL}_2} = \frac{c_{\text{Lo}} - c_{\text{LH}}}{2} = \frac{1}{2} c_{\text{Lo}} \cdot \Theta \quad (3.2.67.)$$

Dann gilt

$$-j = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_{\text{CuI}}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot c_{\text{Lo}} \cdot \Theta \quad (3.2.68.)$$

Die Bestimmung von  $\Theta$  aus dem Sorptionsgleichgewicht liefert:

$$-j_{\text{Ads}} = j_{\text{Des}}$$

$$\Theta = 1 + \frac{c_{\text{HI}}^2}{4 Kc_{\text{CuI}}c_{\text{Lo}}} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{8Kc_{\text{CuI}} \cdot c_{\text{Lo}}}{c_{\text{HI}}^2}} \right] \quad (3.2.69.)$$

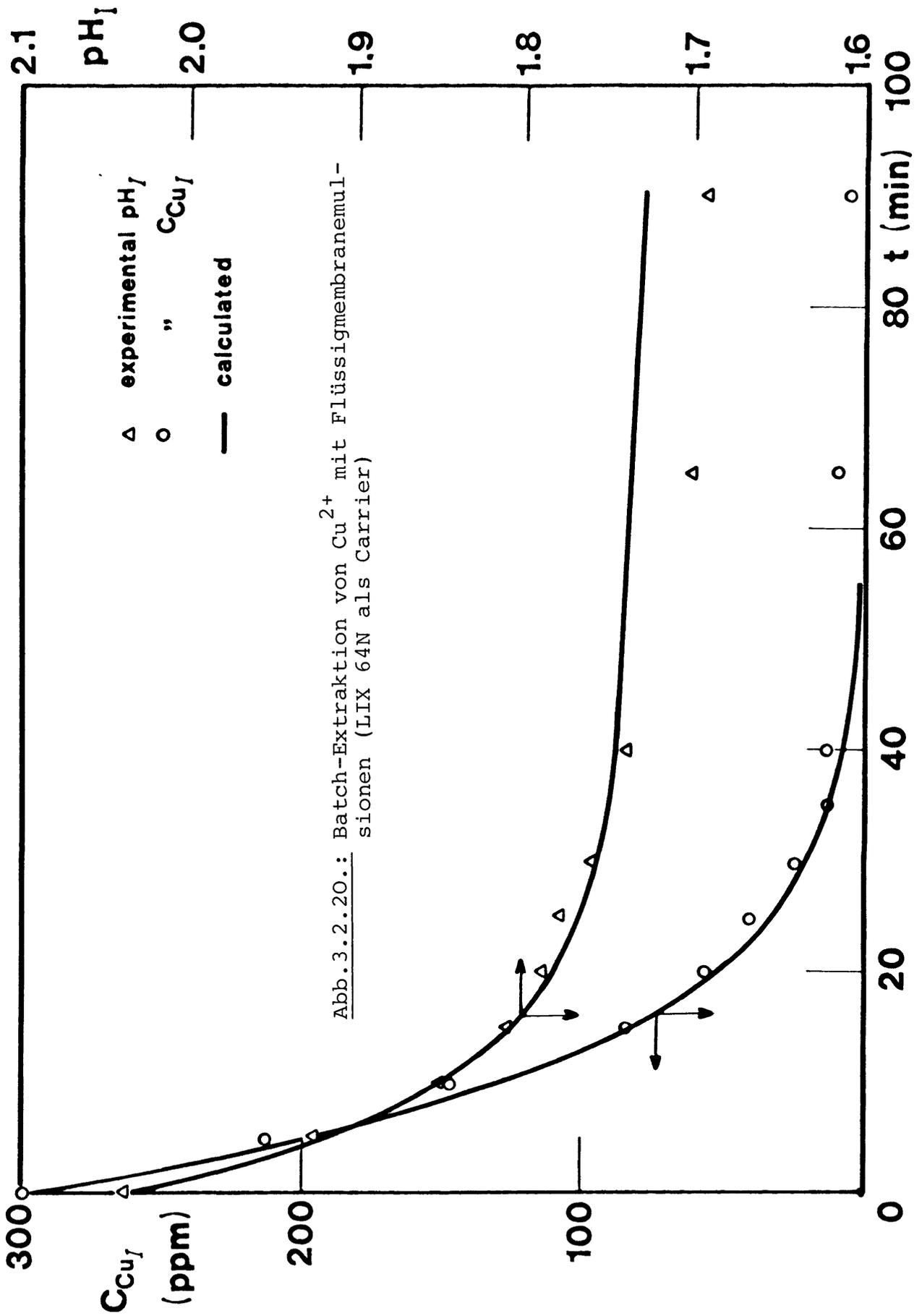
Die Kombination von Gl. 3.2.68. mit Gl. 3.2.69. liefert die gewünschte Extraktionskinetik für die Kupferentfernung aus dem Raffinat:

$$-\frac{dc_{\text{CuI}}}{dt} = \frac{1}{2} k_t a \cdot c_{\text{Lo}} \left[ 1 + \frac{c_{\text{HI}}^2}{4Kc_{\text{CuI}}c_{\text{Lo}}} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{8Kc_{\text{CuI}} \cdot c_{\text{Lo}}}{c_{\text{HI}}^2}} \right] \right] \quad (3.2.70.)$$

Zwecks Verifizierung von Gl.3.2.70. mit experimentell gewonnenem Datenmaterial (23) ist eine

numerische Integration erforderlich, da unter technisch relevanten Bedingungen der pH des Raffinates nicht konstant bleiben kann, denn es werden pro extrahiertes Ion  $\text{Cu}^{2+}$  zwei Protonen freigesetzt. Gl.3.2.70. enthält folglich noch die abhängige Variable  $c_{\text{H}^+}$ .

Durch numerische Integration kann die Änderung der Protonenkonzentration im Raffinat in einfacher Weise durch Massenbilanzierung berücksichtigt werden. Es resultieren dann die Konzentrations/Zeitverläufe für Kupfer und Protonen im Raffinat. Diese sind in Abb. 3.2.20. dargestellt. Aus der optimalen Anpassung mit den experimentell gewonnenen Werten kann der  $k_i a$  der Flüssigmembranemulsion ermittelt werden. Die gleichzeitige sehr gute Übereinstimmung von pH-Verlauf und Kupferkonzentrationsverlauf mit den rechnerisch simulierten Kurven zeigt die gute Signifikanz des Sorptionsmodells (Gl. 3.2.70.) für Grenzflächenreaktivextraktionen.





### 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.

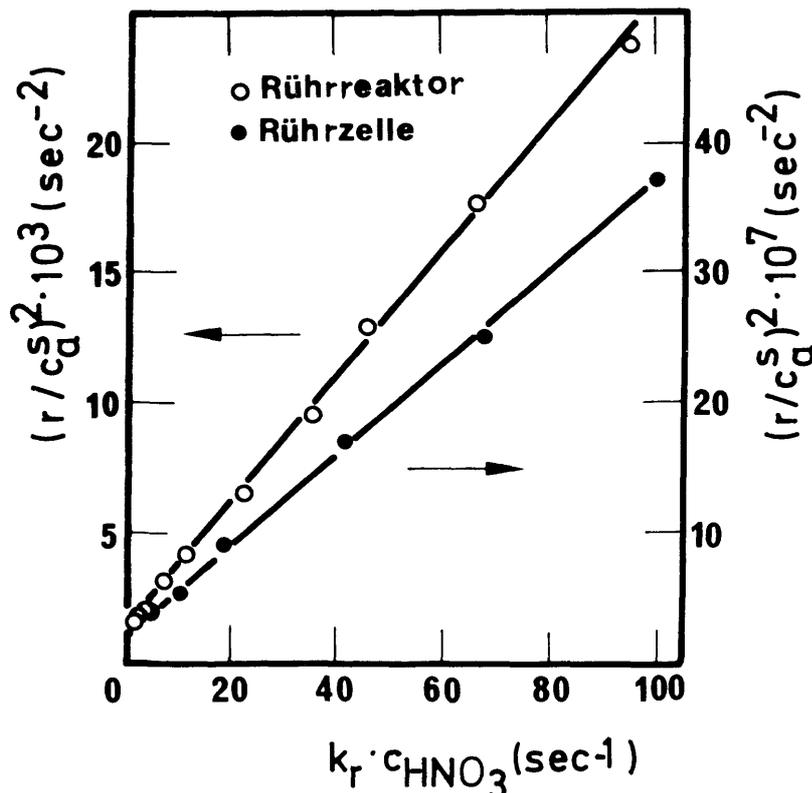


Abb.3.3.1.: Danckwerts Plot zur Bestimmung der Stofftransportparameter  $k_r$  und  $a$  (26)

### 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.

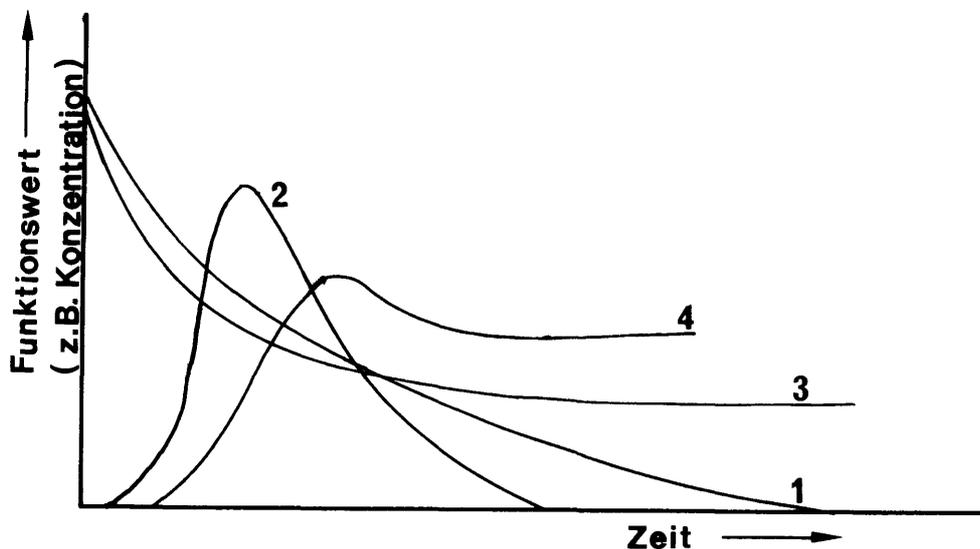


Abb.3.3.2.: Funktionsverläufe, deren charakteristische Parameter mit Hilfe der Momentenmethode berechnet werden können.

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:

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

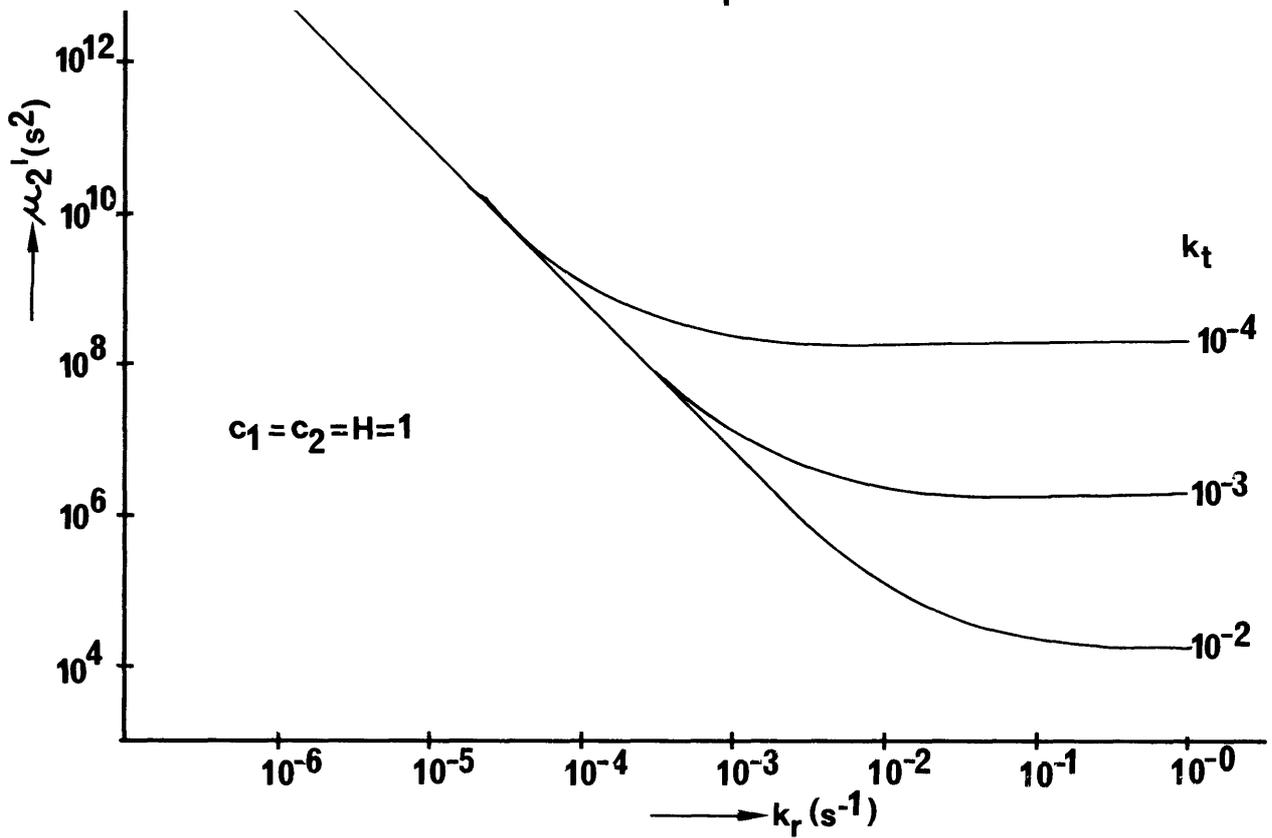
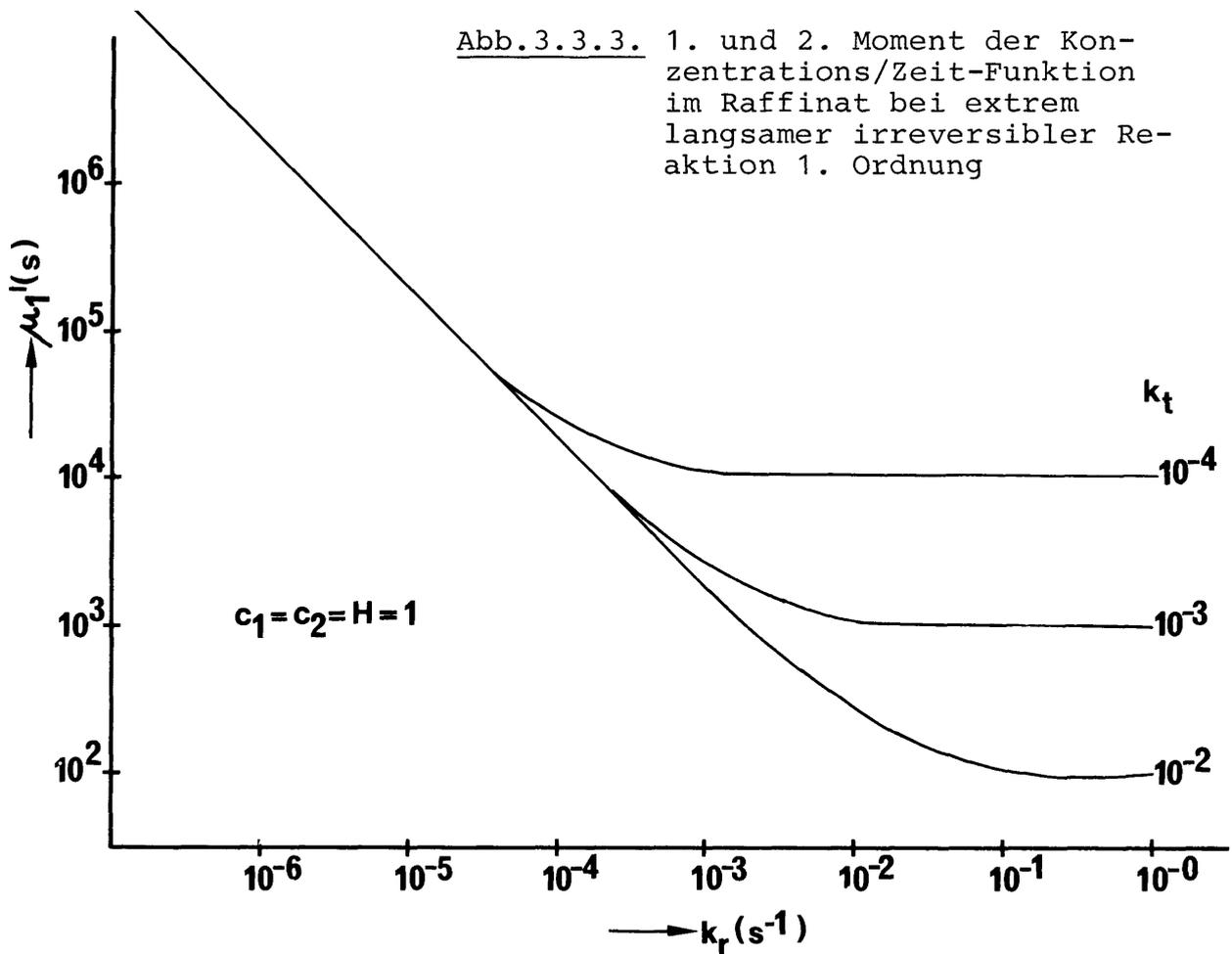
$$\mu'_1 = \frac{a_2}{H a_1 k_r} + \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_t a_1} - \frac{1}{\frac{k_t a_2}{H} + k_r} \quad (3.3.7.)$$

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

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



$$\frac{dc_1(t)}{dt} \quad \circ \text{---} \circ \quad s \cdot C_1(s) - c_{0o} \quad (3.3.9.)$$

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

## 4. Berührungslose Konzentrationsmessung durch Flüssigszintillationsmesstechnik

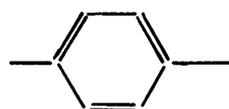
Dieser Abschnitt befaßt sich mit den Grundlagen der im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendeten Analytik zur berührungslosen Konzentrationsmessung von Übergangskomponenten an freischwebenden Einzeltropfen. Verschiedene vorangegangene Arbeiten (1-4), die sich ebenfalls mit Stoff transportmessungen an freischwebenden Einzeltropfen befassten, demonstrieren, daß die Flüssigszintillationsmeßtechnik ein ausgezeichnetes Instrumentarium zur Messung instationärer Stoffübertragungsprozesse liefert. Die Verfolgung der Konzentration der Übergangskomponenten ist allerdings auf die organische Phase beschränkt. Flüssigszintillationsmeßtechnische Untersuchungen in überwiegend wässrigen Lösungen sind bislang nicht möglich. In Gelen bzw. Mikroemulsionen lassen sich jedoch Wassergehalte bis zu 10-20 % flüssigszintillationsmeßtechnisch beherrschen.

Die Flüssigszintillationsmeßtechnik ist eine spezielle radio-nuklidtechnische Meßmethode zum Nachweis niederenergetischer Strahlung. Ihr Hauptanwendungsgebiet erstreckt sich auf  $\beta$ -Strahlung sowie die in Sekundärprozessen erzeugten Compton-Elektronen. Diese Partikel besitzen im allgemeinen Reichweiten im  $\mu$ -Bereich, so daß sie mit herkömmlichen Strahlungsmeßgeräten nicht erfaßt werden können, da die Partikel zu ihrer Erfassung in den Detektor gelangen müssen.

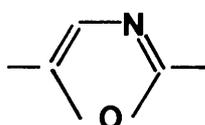
Die Flüssigszintillationstechnik nutzt jedoch die organische Lösung des Radiotracers selbst als Detektor. Die Zerfallsenergie typischer Tracer wie Tritium, Kohlenstoff-14, Phosphor-32 und Schwefel-35 wird von Lösungsmittelmolekülen aufgenommen und auf eine fluoreszenzfähige aromatische Verbindung, den sog. Scintillator, übertragen. Der Scintillator fällt dann mit Halbwertszeiten im Nanosekundenbereich aus seinem Anregungszustand in den Grundzustand zurück und emittiert die Anregungsenergie in Form von Lichtblitzen, die mittels geeigneter Fotomultiplier elektronisch erfaßt und verstärkt werden können.

### 4.1. Szintillatoren und Lösungsmittel

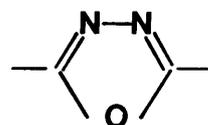
Eine große Zahl organischer Verbindungen wurde hinsichtlich ihrer Eignung als Flüssigszintillator untersucht (5). Bei den geeigneten Substanzen handelt es sich im allgemeinen um Aromaten, insbesondere um Heteroaromaten. Ferner erwies sich, daß linear angeordnete Strukturen, wie in p-Terphenyl vorhanden, bessere Szintillationsausbeuten liefern als kondensierte Aromaten wie Naphthalin oder Anthracen. Mit zunehmender Zahl linear angeordneter Phenylgruppen steigt die Fluoreszenzeffizienz stark an, jedoch geht die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln stark zurück, was die praktische Anwendbarkeit dieser Verbindungen stark einschränkt. Ein Ausweg wurde in der Verwendung von Oxazolen bzw. Oxadiazolen gefunden, die als Bindeglied zwischen die Phenylgruppen geschaltet, die Wasserlöslichkeit des linearen p-Terphenyl analogen Systems stark erhöhen. Die für Flüssigszintillationsmessungen erforderliche Löslichkeit liegt im Bereich von 1-5 g/l.



**-phenyl**



**- oxazol**



**- 1,3,4 -oxadiazol**

Auf dieser Basis wurde eine Unzahl prinzipiell für die Flüssigszintillationsmeßtechnik geeigneter organischer Verbindungen synthetisiert, von denen sich jedoch nur wenige in der Praxis durch-

setzen konnten (6):

<b>Szintillator</b>		<b>Wellenlänge (nm)</b>
p-Terphenyl	(TP)	360
2,5-Diphenyloxazol	(PPO)	394
2-Phenyl-5-(5-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol	(PBD)	388
2,2'-p-Bisphenyl-(5-phenyloxazol)	(POPOP)	444

Neben den Kurznamen der betreffenden Szintillatoren sind die Wellenlängen der Emissionsmaxima mit in der Übersicht aufgeführt. Diese sind im Hinblick auf die meßtechnische Erfassung der emittierten Photonen mit geeigneten Photomultiplerröhren von Bedeutung. Die Empfindlichkeitsmaxima marktüblicher Photomultiplier liegen im Bereich 400-450 nm. Zur Sicherstellung einer optimalen Zählausbeute sollten das Emissionsmaximum des Szintillators und das Absorptionsmaximum des Photomultipliers möglichst vollständig überlappen.

Aus diesem Grunde wird häufig ein sog. sekundärer Szintillator zugesetzt, der die kurzwelligen Photonen des primären Szintillators absorbiert und im langwelligeren Energiebereich wieder emittiert. Hierdurch wird das Emissionsmaximum des primären Szintillators aus dem langwelligen UV-Bereich in den sichtbaren Bereich verschoben und kann durch Auswahl des bestgeeigneten Szintillators optimal an die spektrale Empfindlichkeit der verwendeten Photokathode angeglichen werden.

Als Lösungsmittel für Szintillatoren kommen prinzipiell Aromaten in Frage. Am häufigsten werden Toluol und Xylol verwendet. Jedoch sind unter Verminderung der Fluoreszenzausbeute auch Anisol, Fluorbenzol, Dioxan, Benzin, Kerosin und Mineralöl zu verwenden.

Eine umfangreiche Übersicht, die sich mit der Theorie und Praxis der Flüssigszintillation auseinandersetzt, wird von Birks gegeben (7).

## 4.2. Energieübertragung in Flüssigszintillatorlösungen

Entscheidend für die Eignung eines Flüssigszintillators als "Konzentrationsmeßsonde" ist das Verständnis der Energieübertragung in einer Flüssigszintillatorlösung, die außerdem weitere gelöste Stoffe (übergangskomponenten) enthalten kann. Grundlegende Untersuchungen finden sich in (7). Der Mechanismus der Energieübertragung in Flüssigszintillatorlösungen ist in Abb. 4.1. skizziert.

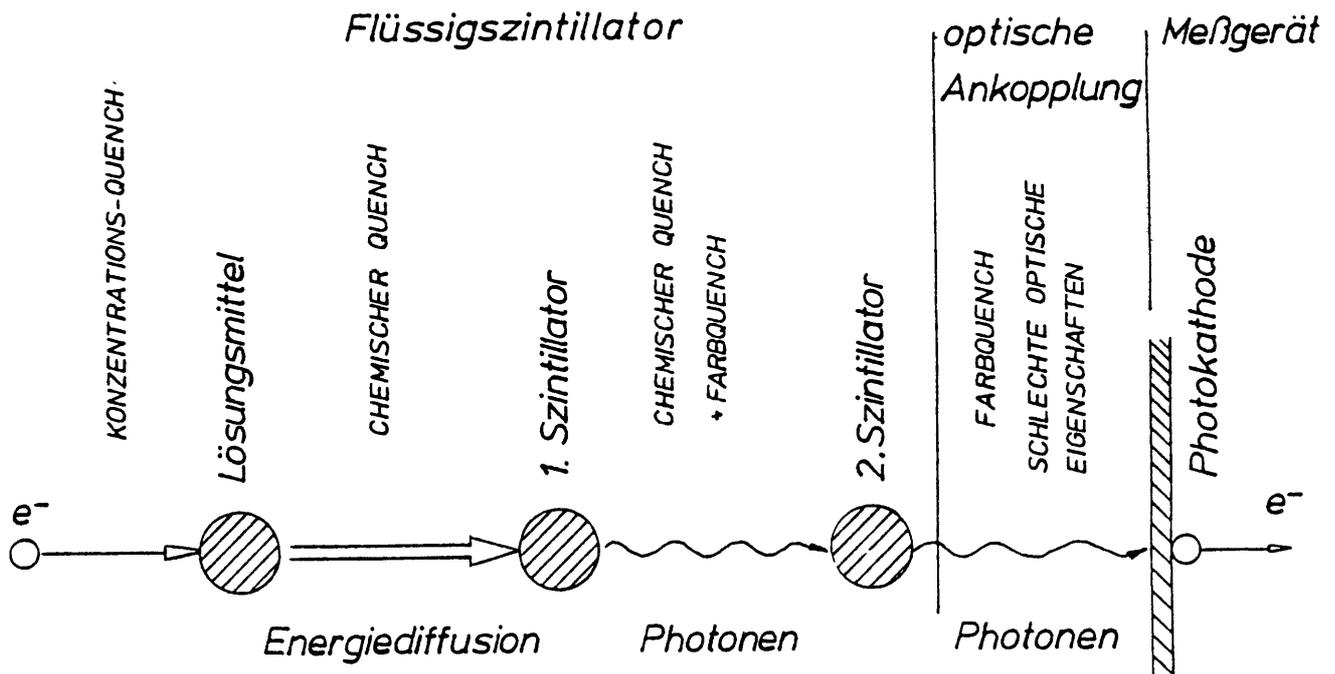


Abb. 4.1.: Energietransport in einer Flüssigszintillatorlösung

Primärprozeß ist in jedem Fall die Stoßionisation des Lösungsmittels durch eindringende  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchen bzw.  $\gamma$ -Quanten. Letztere erzeugen freie Elektronen im Lösungsmittel über den Photo- bzw. Compton-Effekt. In allen drei Fällen wird ein ganzes Spektrum von Elektronen unterschiedlicher Energie freigesetzt. Jedes der so erzeugten Elektronen überträgt seine Energie auf einzelne Lösungsmittelmoleküle, die ihrerseits in einen schwingungsangeregten Zustand übergehen. Nach verschiedenen Relaxationsvorgängen kann diese Energie an ein Szintillatormolekül weitergegeben und von diesem in Form eines Lichtquants abgestrahlt werden:

### 1. Energietransfer durch Strahlung:

Gemäß Birks (7) tritt bei Szintillatorkonzentrationen oberhalb  $10^{-2}$  mol/l kein nennenswerter Beitrag zur Energieübertragung durch Strahlung auf. Da herkömmliche Szintillatorkonzentrationen im Bereich von 1-5 g/l liegen (bei Molekulargewichten zwischen 200-300 g/mol) kann die Energieübertragung durch Strahlung vernachlässigt werden.

### 2. Strahlungsloser Energietransfer:

#### a) Resonanzprozesse:

Resonanzkopplung zwischen Szintillatormolekülen tritt nur auf bei freien Weglängen im Bereich von  $10^{-8}$  cm und darunter. Im praktischen Einsatz der Flüssigszintillationsmeßtechnik mit Szintillatorkonzentrationen im Bereich von 10 mmol/l ist die freie Weglänge jedoch in etwa um den Faktor 100 größer, so daß auch Energieübertragung durch Resonanzkopplung entfällt.

b) Massendiffusion:

Ein vergleichsweise geringer Anteil der eingestrahlten Energie wird vom angeregten Lösungsmittelmolekül direkt auf den Szintillator übertragen.

c) Energiediffusion:

Der größte Teil des Transfers eingestrahlter Energie erfolgt durch Energiediffusion über mehrere Lösungsmittelmoleküle (s.a. Abb.4.1.), da die Lebensdauer der Anregungszustände von Lösungsmittelmolekülen nur im Bereich von  $10^{-9}$  -  $10^{-13}$  sek beträgt. Für ein einzelnes Lösungsmittelmolekül ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, innerhalb dieser kurzen Relaxationszeit nach Anregung zu einem Szintillatormolekül diffundieren zu können und mit diesem in Wechselwirkung zu treten.

Im Anschluß an die Energiediffusion und die Übertragung der eingestrahlten Energie auf den Primärszintillator erfolgt die Abstrahlung eines kurzwelligigen Photons im Bereich zwischen 300 und 400 nm, das seinerseits den sekundären Szintillator zur Immission im gewünschten Wellenlängenbereich anregt. Die optische Ankopplung der Flüssigszintillatorlösung an die Photokathode kann sich insofern negativ auf die Effizienz der gemessenen Szintillationsereignisse auswirken, als ungeeignete Plastikmaterialien Verwendung finden, die die abgestrahlten Photonen durch Absorption vernichten. Ganz allgemein werden Übertragungsverluste bei der Energiediffusion, der Übertragung von Photonen vom primären auf den sekundären Szintillator und vom sekundären Szintillator über die optische Ankopplung auf die Photokathode als Löschung oder Quench bezeichnet. Man unterscheidet im wesentlichen drei Phänomene:

1. Konzentrationsquenchen:

Dieser Effekt wird in erster Linie durch einen Mangel an Szintillatormolekülen, also eine zu geringe Szintillatorkonzentration verursacht. Er tritt jedoch in geringerem Ausmaß auch bei einem hohen Überschuß von Szintillatormolekülen auf.

2. Chemischer Quench:

Chemische Verbindungen mit bestimmten funktionellen Gruppen fungieren als Fluoreszenzlöcher und absorbieren die Anregungsenergie des Lösungsmittelmoleküls oder des Szintillators. Der Relaxationsvorgang erfolgt strahlungslos. Bei den besagten Verbindungen handelt es sich in erster Linie um Alkohole, insbesondere Polyole und Wasser, andere hydroxylhaltige Verbindungen wie Phenole, aber auch Carbonsäuren, Amine, Halogenide usw.

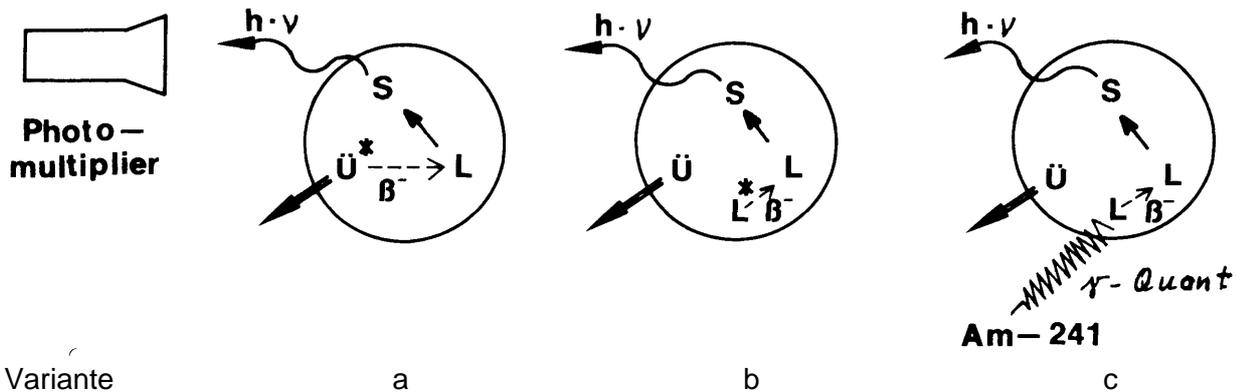
3. Optischer Quench:

Als optischer Quench wird die Absorption von Photonen des primären Szintillators durch gelöste Stoffe bezeichnet. Die Photonen treten hierbei mit entsprechenden Chromophoren in den Molekülen in Wechselwirkung. Der Wellenlängenbereich erstreckt sich hierbei analog zur UV/VIS-Spektroskopie über den Bereich von 300-800 nm. Auch die schlechte optische Ankopplung des Flüssigszintillatorsystems an die Photokathode kann durch ungenügende Transparenz einen optischen Quench hervorrufen.

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit verwendete Experimentiertechnik ist der chemische Quench hier von herausragender Bedeutung. Die Intensität des chemischen Quenches hängt von der Konzentration des Fluoreszenzlöschers ab. Diese Zusammenhänge werden in Abschnitt 4.4. noch eingehend erörtert. Bei Konzentrationsmessungen, die nicht über den Quench-Effekt erfolgen muß dieser Störeinfluß natürlich durch eine Korrekturrechnung berücksichtigt werden. Andere Störeinflüsse wie den Quench verursacht durch fehlerhafte optische Ankopplung erfaßt man in der sog. Effektivität des Meßplatzes.

### 4.3. Konzentrationsbestimmung durch Flüssigszintillationsmeßtechnik

Es existieren drei verschiedene Meßmethoden zur Konzentrationsbestimmung eines gelösten Stoffes, der in Extraktionsexperimenten die Übergangskomponente darstellt. Eine schematische Skizze hierzu zeigt Abb.4.2.



Variante a b c  
Abb.4.2.: Varianten der Flüssigszintillationsmeßtechnik

Ü = Übergangskomponente: Aceton, Essigsäure, Phenole u.a.  
L = Lösungsmittel (disperse Phase): Toluol, Butylacetat, Tributylphosphat u.a.  
S = Szintillator: z.B. PPO (2,5-Diphenyloxazol)

Werden Radionuklide als Tracer zur Konzentrationsbestimmung eingesetzt, verwendet man im allgemeinen niederenergetische  $\beta$ -Strahler, da deren Reichweite sehr gering und somit der Ort, an dem die Szintillation erfolgt ist, genau zugeordnet werden kann. Die Methoden im einzelnen:

- Die **Übergangskomponente** selbst ist radioaktiv markiert (im allgemeinen  $\beta$ ) und regt durch Lösungsmittelenergieübertragung den Szintillator zur Immission von Photonen im Bereich von 300-400 nm an. Diese werden mit Photomultipliern registriert, wie in Abb.4.2. angedeutet. Die Zahl der registrierten Impulse ist der momentan noch in der Szintillatortrophase vorhandenen Moleküle an Übergangskomponente direkt proportional. Somit wird im konkreten Fall einer Einzeltropfen-reaktivextraktion die augenblickliche mittlere Konzentration der Übergangskomponenten im Tropfen als Funktion der Zeit gemessen.
- Das **Lösungsmittel** ist markiert (im allgemeinen C14 oder H3). Enthält die Übergangskomponente funktionelle Gruppen, die zur Absorption von Photonen im UV-Bereich bzw. zur Fluoreszenzlöschung führen können, so ist auch hier eine Korrelation zwischen der momentanen Konzentration der Übergangskomponenten in der Szintillatortrophase und der Zahl der registrierten Impulse über den Quencheffekt möglich. Hierbei weisen Impulsrate und Konzentration einen gegenläufigen Gang auf.
- Verwendung eines sog. **externen Standards**. Diese Methode wurde hier verwandt. Durch Einstrahlung von  $\gamma$ -Quanten in die Szintillatortrophase werden Compton-Elektronen und im untergeordneten Ausmaß Photoelektronen erzeugt, die die Funktion des markierten Lösungsmittels aus Variante B übernehmen. Die Konzentrationsmessung erfolgt auch hier über den Quencheffekt. Der große Vorteil dieser Variante gegenüber den anderen beiden besteht darin, daß im Meßsystem keine offene Radioaktivität verwendet wird und somit auch keine Kontaminationsgefahr besteht. Die  $\gamma$ - bzw. Röntgenquelle wird für die Zeit der Messung in die Nähe der zu untersuchenden Proben (im vorliegenden Fall Einzeltropfen) gebracht.

Als Anregungsquelle für die externe Standardisierung wird wie in dieser Arbeit am besten Am-241 verwendet. Die Anregungsenergie liegt mit 60 keV weit unterhalb der sog. Cerenkov-Schwelle, die etwa 150 keV beträgt. Werden  $\gamma$ -Energien oberhalb dieser Grenze verwendet, so entstehen durch Cerenkov-Effekt im gesamten Volumen der Probe Photonen, die nicht mehr örtlich zugeordnet werden können, also nicht allein im bestrahlten Einzeltropfen lokalisiert sind. Die Folge ist ein stark erhöhter Untergrund mit einem sehr schlechten Signal/Rausch-Verhältnis. Die Messung geringer Konzentrationen an Fluoreszenzlöschern ist dann nicht mehr möglich.

Bei allen drei flüssigszintillationsmeßtechnischen Varianten zur Bestimmung von Konzentrationen gelöster Stoffe wird normalerweise die Zählrate als eigentliche Meßgröße mit der Konzentration über eine entsprechende Eichfunktion korreliert. Nach Variante a ist die Zählrate sogar direkt proportional zur Konzentration der Übergangskomponenten, sofern kein Konzentrationsquench erfolgt, andernfalls sind in jedem Fall Eichmessungen erforderlich.

In Anlehnung an Variante a sind auch Konzentrationsbestimmungen nach der sog. Kanalverhältnismethode möglich. Hierbei bestimmt man die Konzentration der Übergangskomponenten aus der Verschiebung des Energiespektrums verursacht durch den Quench-Einfluß. Es werden dann nicht mehr alle registrierten Impulse unabhängig von ihrer Größe behandelt, sondern das in Wahrheit vorliegende Impulshöhenverteilungsspektrum wird in zwei Bereiche eingeteilt: einen niederenergetischen und einen höherenergetischen Bereich. Aus dem Verhältnis der Impulsraten beider Bereiche kann dann - wiederum nach vorhergehender Eichung - die Konzentration des Quenchers ermittelt werden. Die Methode ist allerdings in der elektronischen Impulsverarbeitung sowie auch in der nachgeschalteten Datenverarbeitung sehr zeitaufwendig und somit nicht zur Registrierung schnell ablaufender Vorgänge geeignet (8).

Die Zählratenmethode nach Variante a zur berührungslosen Messung der Konzentration einer Übergangskomponenten beim Stoffaustausch an Einzeltropfen wurde zuerst von Mensing und Schügerl (1) angewandt.

#### 4.4. Konzentrationsmessung über den Quencheffekt

In diesem Abschnitt werden quantitative Zusammenhänge aufgezeigt, die bei der flüssigszintillationsmeßtechnischen Konzentrationsbestimmung von gelösten Stoffen von enormer Wichtigkeit sind. Hierdurch werden die bislang voll empirischen Beziehungen zwischen Quench und Konzentration auf eine fundierte Grundlage gestellt, die die Beziehung zwischen der Konzentration eines gelösten Stoffes und seiner Wirkung als Fluoreszenzlöcher sehr anschaulich darstellt. Die abgeleiteten Beziehungen sind neu und reduzieren die Zahl der nötigen Eichmessungen ganz beträchtlich.

Die Voraussetzung für die Übereinstimmung der hier gegebenen Ableitung mit der experimentell verifizierbaren Praxis ist das Vorliegen einer e-funktionellen Impulshöhendichteverteilung der Szintillationsereignisse. Abb.4.3. zeigt die Impulshöhendichteverteilungen in der Flüssigszintillationstechnik häufig benutzter  $\beta$ -Strahler und von Americium 241.

Impulshöhendichteverteilungen  $\beta$ -angeregter Flüssigszintillation weisen charakteristische Maxima auf, da beim  $\beta$ -Zerfall ein Teil der Energie von Antineutrinos abgeführt wird, die flüssigszintillationsmeßtechnisch nicht nachweisbar sind. Charakteristisch für  $\beta$ -Strahler ist die Zerfallsenergie (obere Grenze der Impulshöhendichteverteilung). Die nach elektronischer Signalaufbereitung gemessene Impulshöhe  $h$  ist proportional zur ursprünglich eingestrahnten Energie der Partikel in Elektronenvolt.

Im krassen Gegensatz zur Impulshöhendichteverteilung von  $\beta$ -Strahlern resultiert aus der externen Anregung mit Americium-241 eine e-funktionelle Impulshöhendichteverteilung. Am-241 wird u.a. als niederenergetische  $\gamma$ -Quelle mit einer Photonenenergie von 60 keV verwendet.

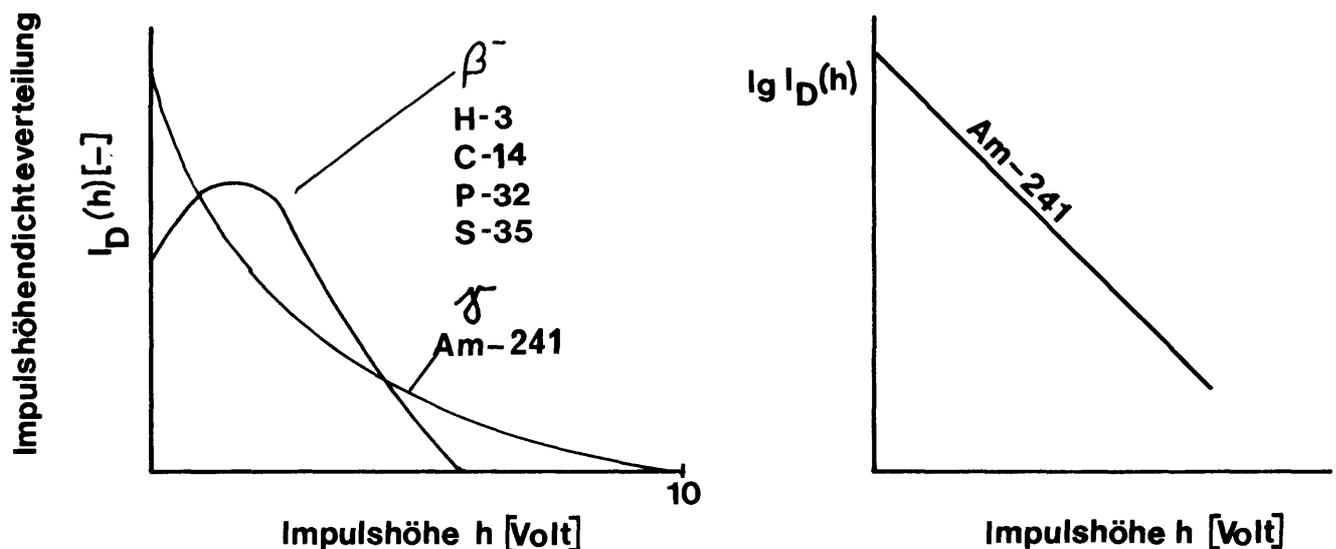


Abb.4.3. : Impulshöhendichteverteilung radionuklidangeregter Flüssigszintillationen

Emittierte  $\alpha$ -Partikel werden in der Abschirmung des in gekapselter Form in den Handel kommenden Americiums absorbiert. Eine zusätzlich auftretende sehr geringe Neutronenemission stört flüssigszintillationsmeßtechnische Untersuchungen nicht. Die Darstellung der Impulshöhendichteverteilung von Am-241 in einem Vielkanalanalysator in logarithmischer Form liefert die charakteristische Gerade, dargestellt im rechten Teil von Abb. 4.3. Bei Vorliegen von chemischen Quenchern erfolgt eine Linksverschiebung der gesamten Impulshöhendichteverteilung  $I_D(h)$  um

einen definierten (konstanten) Betrag. Durch Verändern der elektronischen Verstärkung bei der Impulsaufbereitung kommt es zu einer Streckung der Abszissenwerte um den Faktor V. Diese Zusammenhänge sind in Abb.4.4. Dargestellt. Die allgemeine Form der hier vorliegenden Impulshöhendichteverteilung für die Am-241-angeregte Flüssigszintillation lautet:

$$I_D(h) = I_{00} \cdot \exp\left(-\frac{a_1}{V} \cdot h\right) \quad (4.1.)$$

mit

- $a_1$  = charakteristischer Impulshöhendichteverteilungsparameter
- V = Verstärkung
- h = Impulshöhe
- I = Impulsdichte
- h = charakteristischer Quenchparameter

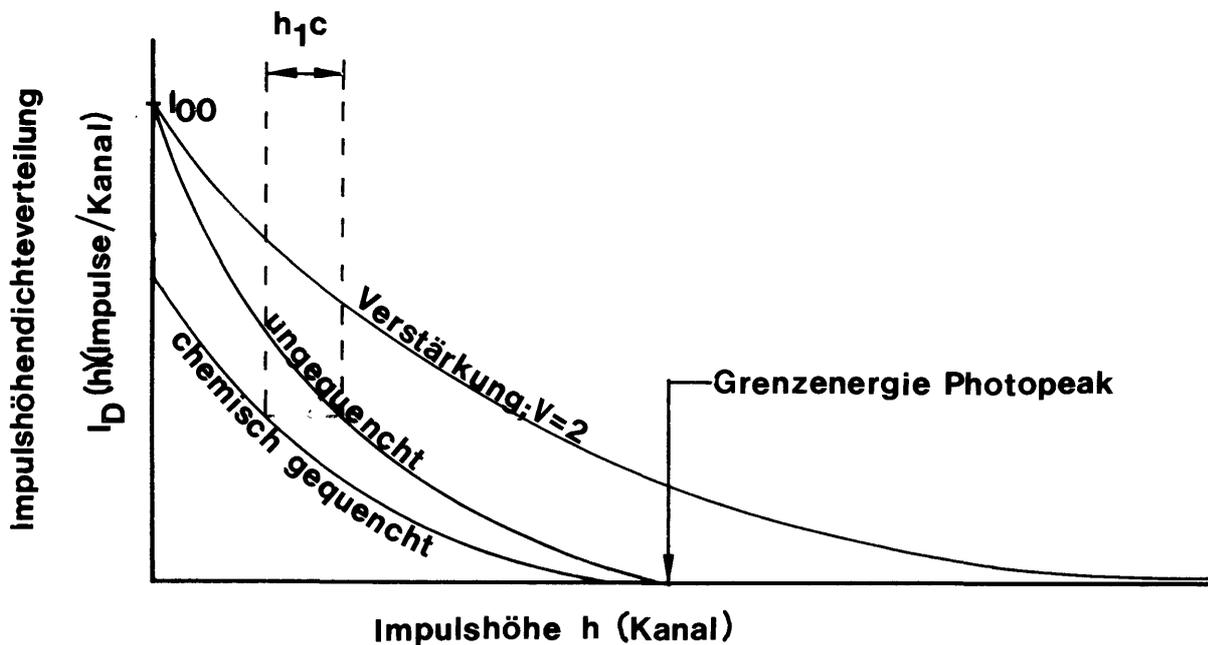


Abb. 4.4.: Einfluß von chemischem Quench und elektronischer Impulsverstärkung auf die Impulshöhendichteverteilung von Am-241

Die Gesamtzahl aller Impulse I im ungequenchten Zustand ergibt dann pro Zeiteinheit:

$$I_0 = \int_{S_u}^{\infty} I_D(h) dh = \int_{S_u}^{\infty} I_{00} \cdot \exp\left(-\frac{a_1}{V} h\right) dh \quad (4.2.)$$

mit  $S_u$  als unterer Diskriminatorschwelle, die zur Rauschbegrenzung eingesetzt wird. Die Lösung des Integrals lautet:

$$I_0 = I_{00} \left[ -\frac{V}{a_1} \exp\left(-\frac{a_1}{V} h\right) \right] \Bigg|_{S_u}^{\infty} = \frac{I_{00} \cdot V}{a_1} \exp\left(-\frac{a_1}{V} S_u\right) \quad (4.3.)$$

Bei Vorliegen von chemischem Quench im System äußert sich dies gemäß Abb.4.4. als Parallelverschiebung der Impulshöhendichteverteilung zu kleineren Impulshöhen hin:

$$I(h, c)_{S_u} = \int_{S_u}^{\infty} I_{00} \cdot \exp\left[-\frac{a_1}{V} \cdot (h+h_1 c)\right] dh \quad (4.4.)$$

$h_1$  soll hier als charakteristischer chemischer Quenchkoeffizient bezeichnet werden.

$$I(h, c)_{S_u} = I_{00} \cdot \frac{V}{a_1} \cdot \exp\left[-\frac{a_1}{V}(h+h_1 c)\right] \Bigg|_{\infty}^{S_u} \quad (4.5.)$$

$$= \frac{I_{00} \cdot V}{a_1} \cdot \exp\left[-\frac{a_1}{V}(S_u+h_1 c)\right] \quad (4.6.)$$

Für das Zählratenverhältnis  $I_0/I$  (ohne/mit Quench) gilt folglich:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{I(S_u, c=0)}{I(S_u, c)} = \frac{\exp\left[-\frac{a_1}{V} S_u\right]}{\exp\left[-\frac{a_1}{V}(S_u+h_1 c)\right]} \quad (4.7.)$$

Aus Gl. 4.7. folgt nach Umformung:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \frac{a_1 h_1}{V} \cdot c \quad (4.8.)$$

Mit den Koeffizienten  $b_0 \dots b_n$  und  $A = a_1 h_1 c/V$  ist bei nichtidealer Gültigkeit der Voraussetzungen dieser Ableitung die Konzentration als Funktion der Zählratenverminderung durch chemischen Quench auch als Potenzansatz darstellbar:

$$c = b_0 + b_1 A + b_2 A^2 \dots + b_n A^n \quad (4.9.)$$

Von großer anschaulicher Bedeutung ist die Vergleichbarkeit der Größe  $A$  mit der Extinktion in der Photometrie (dort wird auch ein relativer Intensitätsverlust betrachtet und als Konzentrationsmaß behandelt).

$c$  wurde hier als Potenzreihe in  $A$  (und nicht umgekehrt) entwickelt, weil  $I_0/I$  die Meßgröße darstellt, aus der  $c$  erst berechnet werden muß. Bei den meisten Eichungen war in der vorliegenden Arbeit nur der Koeffizient  $b_1 = a_1 h_1/V$  erforderlich. Die Korrelation, ausgedrückt in Gl.4.8., scheint bei geringen Konzentrationen Allgemeingültigkeit zu besitzen.

Aus der hier präsentierten Ableitung zur Einwirkung eines chemischen Quenchers auf die Impulsrate (Nutzrate) bei der Flüssigszintillation in Abhängigkeit von der Konzentration des Quenchers sollten folgende Eichkurven, skizziert in Abb.4.5., resultieren, die  $c$  in einer linearen Abhängigkeit von  $A = \log I_0/I$  zeigen.

Dieser Sachverhalt ist experimentell verifiziert (siehe hierzu auch Eichkurven im Anhang 11.2.).

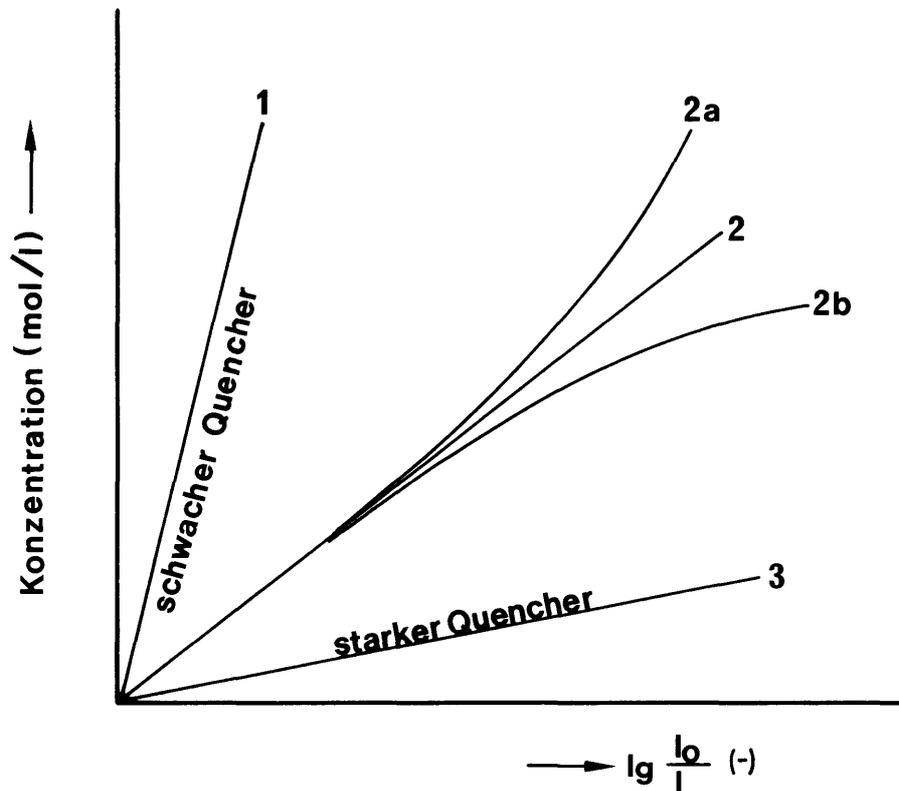


Abb.4.5.: Zusammenhang zwischen der Konzentration eines gelösten Stoffes und chemischem (bzw. optischem) Quencher.

Die unterschiedlichen Geraden bzw. Kurven in Abb.4.5. beziehen sich auf die Quenchempfindlichkeit der Szintillationsprozesse gegenüber einer gelösten Substanz:

- 1 schwacher Quencher
- 2 mittelstarker Quencher
- 2a chemischer Quencher bei hohen Konzentrationen;  $\gamma$ -Anregung
- 2b chemischer Quencher bei hohen Konzentrationen;  $\beta$ -Anregung
- 3 starker Quencher

So besitzt der Verlauf der Geraden 1, 2 und 3 in Abb.4.5. beispielsweise Gültigkeit für die Substanzen Essigsäure, Phenol und Dichlorphenol. Bei hohen Konzentrationen chemischer Quencher (Kurve 2a) kommt es wie bereits erörtert zu Abweichungen vom Idealverhalten (Kurve 2).

Interessant ist die Tatsache, daß die lineare Quenchfunktion (Gl. 4.8.) offenbar auch für die  $\beta$ -angeregte Flüssigszintillation gilt, obwohl in diesem Fall die Voraussetzungen für die Ableitung der Beziehung nicht ideal erfüllt sind. Der Quencher bei der  $\beta$ -angeregten Flüssigszintillation zeigt sich durch eine charakteristische negative Abweichung (Kurve 2b in Abb. 4.5.) vom Idealverhalten.

Dieses überraschende Ergebnis wird auch durch Resultate verdeutlicht, die in Abb.4.6. Aufgetragen sind. Diese Darstellung zeigt die Variation der Quenchempfindlichkeit des Flüssigszintillatorsystems gegenüber einer gelösten Substanz durch unterschiedliche Szintillatorkonzentrationen. Hierdurch wird eine optimale Anpassung der Quenchempfindlichkeit an den interessierenden Konzentrationsmeßbereich der gelösten Substanz ermöglicht. Aus prinzipiellen Gründen lassen

sich die genauesten Ergebnisse im Bereich zwischen etwa 10 und 90 % Fluoreszenzlöschung erzielen. Zu geringe Zählraten, gleichbedeutend mit Werten von  $\log I_0/I \gg 1$  führen ebenso zu ungenauen Konzentrationsangaben wie hohe Zählraten, bei denen der Quencheffekt geringer als 5 % ist, da dann die Differenz zur maximalen Zählrate  $I_0$  zu gering wird.

Die Quenchfunktionen zeigen die bereits erwähnte charakteristische negative Abweichung vom Idealverhalten der Flüssigszintillation. Entsprechende Kurven mit leichter positiver Abweichung zu hohen Konzentrationen hin würden sich bei  $\gamma$ -Anregung durch Am-241 ergeben. In Abb.4.6. sind die Quenchfunktionen für zwei Szintillatorkonzentrationen angegeben (PPO = 2,5-Diphenyloxazol).

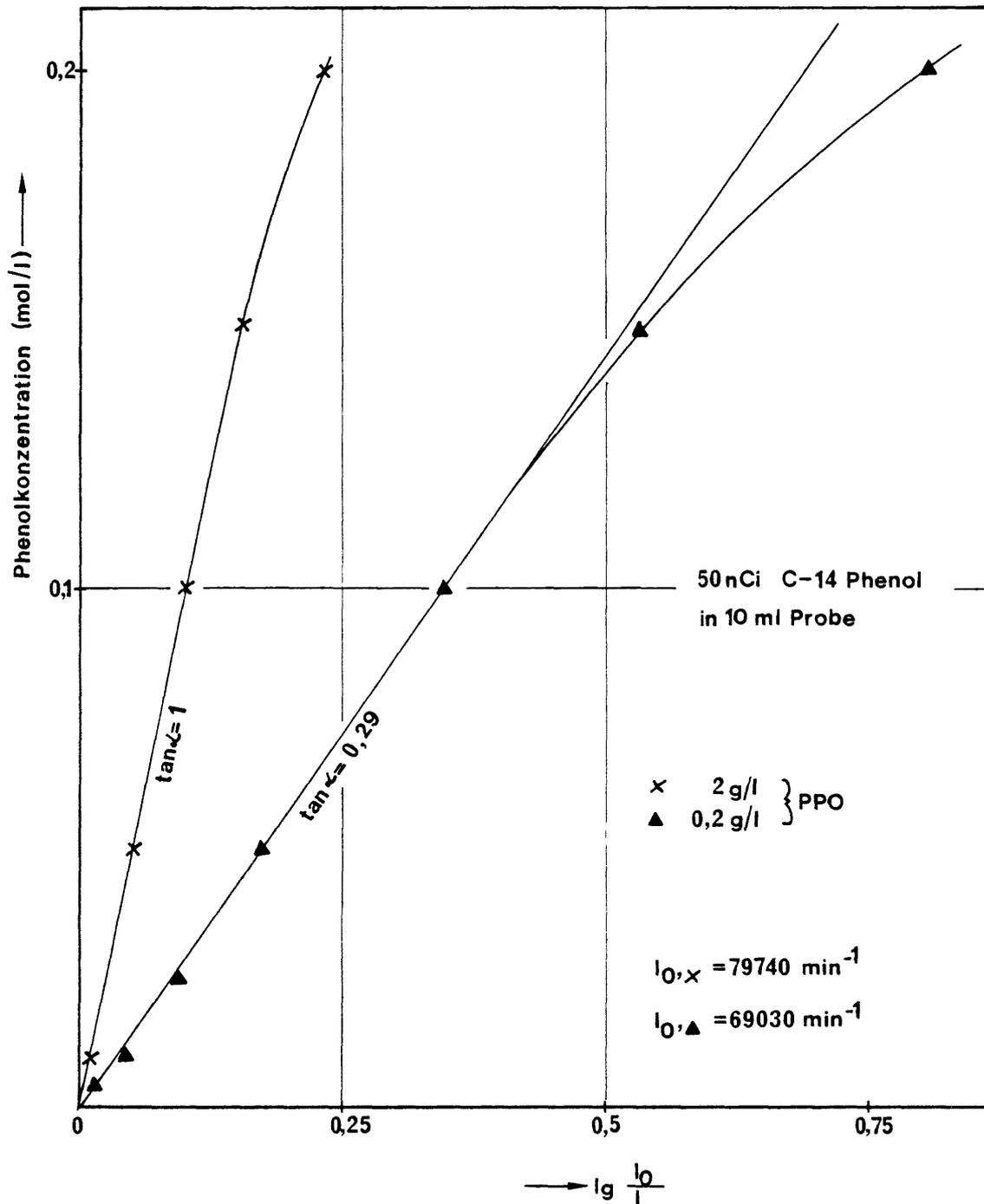


Abb.4.6.: Variation der Quench-Empfindlichkeit durch unterschiedliche Szintillatorkonzentrationen

Abb. 4.7. verdeutlicht beispielhaft die erhaltene Impulsraten/Zeit-Funktion bei der Extraktion eines 50 µl Tropfens (0,1 mol/l Dichlorphenol in Xylol) mit  $10^{-3}$  mol/l NaOH. Die Kurve setzt sich aus 900 Einzeldaten zusammen. Niedrige Zählrate ist gleichbedeutend mit hoher Konzentration und umgekehrt.

Da die Steigung der Geraden in Abb.4.6. gemäß Gl.4.8. gegeben ist durch

$$\tan \alpha = \frac{V}{a_1 h_1} ; c \left( \ln \frac{I_0}{I} \right) \quad (4.10.)$$

geht die Szintillatorkonzentration in den Quenchparameter  $h_1$  ein. Die in Abb.4.6. dargestellten Ergebnisse wurden mit 50 nCi C-14-Phenol in 10 ml Probe erhalten.

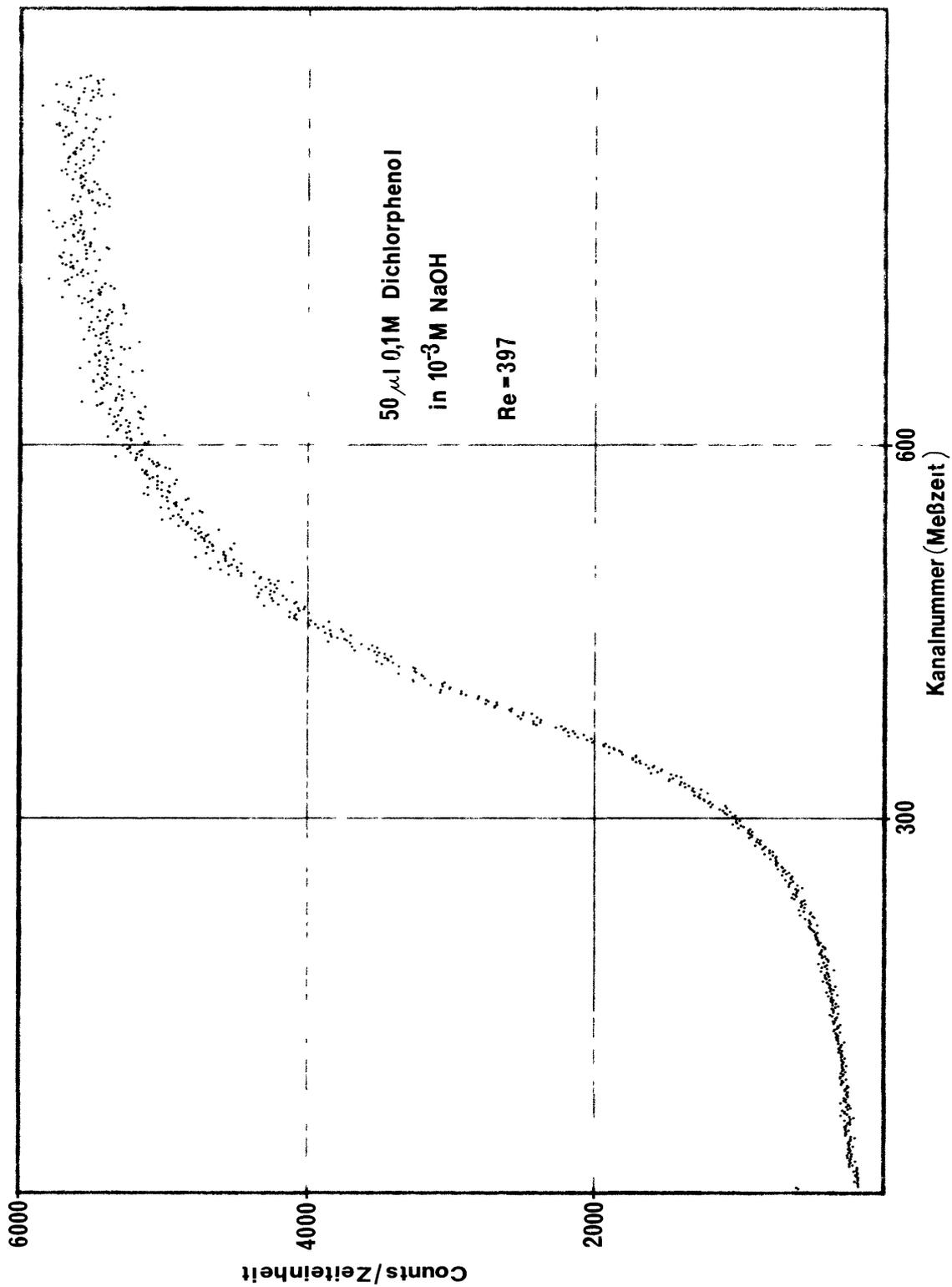
### Literatur

1. Mensing, W.; Schügerl, K.: Chem.Ing.Techn., 42 (12), 837 (1970)
2. Streicher, R.; Schügerl, K.: Chem.Eng.Sei., 32, 23 (1977)
3. Zimmermann, V.: Dissertation, UNI Hannover (1979)
4. Voigtländer, R.; Blaschke, H.G.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: Chem.Eng.Sei., 35, 1211 (1980)
5. Kallmann, H.; Fürst, H.: Nucleonics, 8 (3), 32 (1951)
6. Oft, D.G.: Liquid Szintillation Counting, ed. C.G.Bell and F.W.Hayes, Pergamon Press, London (1958)
7. Birks, J.B.: The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press (1964)
8. Streicher, R.: Dissertation, UNI Hannover (1975)

### Symbole

A	dimensionsloser relativer Zählratenverlust durch Fluoreszenzlöschung in Gegenwart von Quenchern (-)
h	Impulshöhe V
$h_1$	Quenchparameter (-)
$I_D(h)$	Impulshöhendichteverteilung
$I_{00}$	Anzahl der Impulse mit der geringsten Höhe

Abb.4.7.: Rohdaten einer Einzeltropfenreaktivextraktion von 2,4-Dichlorphenol mit NaOH



## 5. Experimentelles

In diesem Abschnitt werden experimentelle Anordnungen und Stoffsysteme diskutiert, die besonders gut zur Untersuchung von reaktionsgekoppelten Extraktionen geeignet sind. Die experimentellen Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit beziehen sich vorwiegend auf Reaktivextraktionsuntersuchungen an freischwebenden Einzeltropfen. Folgerichtig wird besonders auf eine Einzeltropfenkreislaufapparatur eingegangen. Zwecks Vergleich des experimentell gewonnenen Datenmaterials und dessen kritischer Wertung wurden jedoch auch Reaktivextraktionsmessungen in Rührzellen (1,2) und in einer Siebbodenextraktionskolonne mit pulsierten Böden (3) durchgeführt; letztere als Diplomarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe.

Zur Gewinnung experimentellen Datenmaterials bei Reaktivextraktionsprozessen unterscheidet man in Analogie zur klassischen Reaktionskinetik zwei grundsätzlich verschiedene Vorgehensweisen im Hinblick auf die Meßmethodik:

1. Integrale Messung:  
Der Extraktionsgrad wird zu definierten Zeiten gemessen
2. Differentielle Messung:  
Der Konzentrationsverlauf wird in mindestens einer Phase quasi-kontinuierlich als Funktion der Zeit gemessen.

Zielgröße ist im ersten Fall der integrale Stoffdurchgangskoeffizient  $k_t$  und im zweiten Fall der momentane Stoffdurchgangskoeffizient, der aufgrund der zeitlichen Auflösung erheblich aussagekräftiger ist als  $k_t$ . Meßgröße ist die Konzentration der Übergangskomponenten in der dispersen oder kontinuierlichen Phase. An die Analytik sind bei Anwendung differentieller Meßmethoden im Hinblick auf die Geschwindigkeit besonders hohe Anforderungen gestellt. Hier eignen sich insbesondere photometrische oder radionuklidtechnische Meßmethoden.

### 5.1. Apparaturen und Messanordnungen

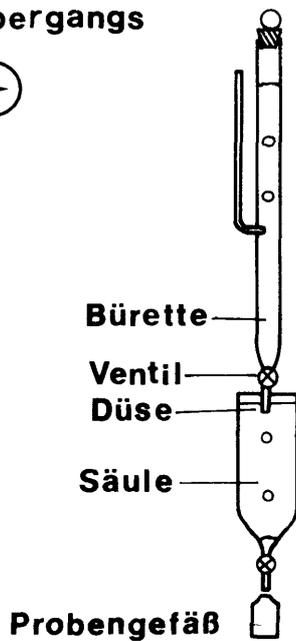
Integralmessungen zum Stoffaustausch an Einzeltropfen lassen sich besonders einfach an frei aufsteigenden oder fallenden Tropfen durchführen. Eine solche Meßanordnung ist in Abb.5.1. skizziert (4). Die disperse Phase befindet sich zunächst in einer Bürette, tritt dann nach Öffnen des Ventils durch eine Düse aus und durchfällt eine definierte Strecke. Hierdurch ist die Verweilzeit exakt charakterisiert. Nach Koaleszenz der Tropfen können über einen zweiten Hahn Proben gezogen werden. Unterschiedliche Verweilzeiten lassen sich in dieser Versuchsanordnung durch verschieden lange Fallstrecken einstellen.

Als Randeffekt macht sich jedoch der Stoffübergang während der Sammlung der dispersen Phase störend bemerkbar. Verschiedene Autoren haben in der Vergangenheit versucht, die hierdurch induzierten Probleme dadurch zu umgehen, daß Extraktionsmessungen für eine Zahl von Verweilzeiten durchgeführt wurde und aus diesen Messungen der Extraktionsgrad für die Verweilzeit  $\tau = 0$  extrapoliert wurde. Der nun verbleibende Extraktionsgrad wurde dem Stoffübergang während der Sammlung der dispersen Phase zugesprochen. Solche Verfahren kann man naturgemäß nur als experimentelle Näherungslösung betrachten.

Der totale Stoffdurchgangskoeffizient  $k_t$  kann aus den oben skizzierten Einzeltropfenmessungen gemäß folgender einfacher Beziehung ermittelt werden:

$$k_t = \frac{r_T \cdot U_t}{3l} \cdot \ln \frac{c_{do}^{-H \cdot c_c}}{c_{de}^{-H \cdot c_c}} \quad (5.1.)$$

## Richtung des Stoffübergangs



disperse Phase: 0,04 n NaOH  
1,0 n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
in H<sub>2</sub>O

kontinuierliche Phase: n-Pentylformiat

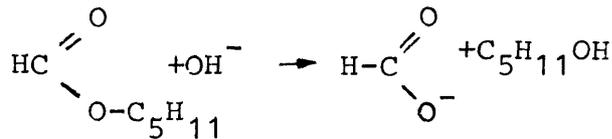


Abb.5.1.: Einfache Anordnung zur Untersuchung der Reaktivextraktion an Einzeltropfen; Integral-Meßmethode (4)

Falls die Konzentration der Übergangskomponenten in der kontinuierlichen Phase verschwindet (dies ist z.B. der Fall, wenn das Volumen des Kontinuums sehr groß ist), vereinfacht sich Gl.5.1. noch weiter. Verschiedene Autoren haben in der Vergangenheit versucht, den Konzentrations/Zeit-Verlauf des gelösten Stoffes in der kontinuierlichen oder dispersen Phase durch einen Extraktionsgrad/Kontaktzeit-Verlauf durch Messung bei verschiedenen Kontaktzeiten (Fallhöhen des Tropfens) anzunähern. Dieses Vorgehen zur Ermittlung des momentanen Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  ist jedoch nur eine sehr grobe Näherung, da eine direkte Aussage über das augenblickliche Geschehen im und am Tropfen durch dieses Verfahren nicht ermöglicht wird.

### 5.1.1. Einzeltropfen-Kreislaufapparatur

Ein wesentlich präziseres und zeitauflösendes Verfahren zur Messung des Stoffübergangs an Einzeltropfen mit oder ohne Reaktion als das gemäß Abb.5.1. skizzierte wurde von Mensing und Schügerl entwickelt (5). Diese Methode erlaubt die **Messung des Stoffübergangs an freischwebenden Einzeltropfen**! Die Beobachtungszeit (bzw. Verweilzeit der dispersen Phase) ist hierbei nicht begrenzt. Der meßtechnisch erforderliche Aufwand ist jedoch erheblich höher als im Falle der simplen Anordnung von Wellek und Brunson.

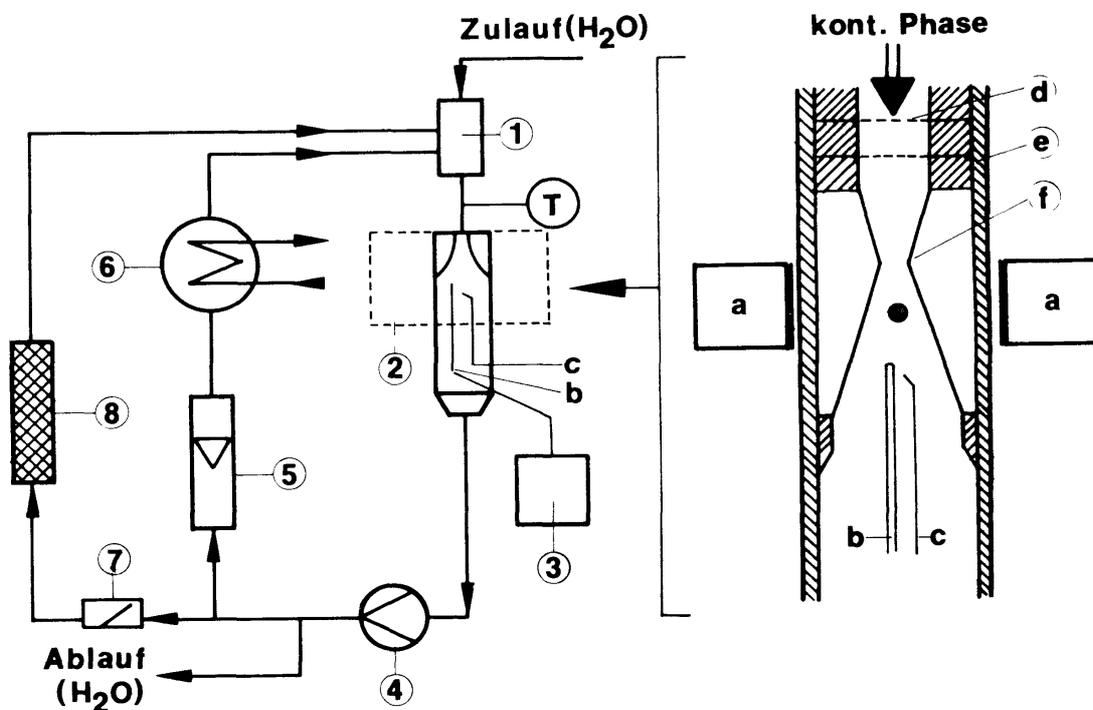
Die Methode wurde dann später auch von Streicher (6) eingesetzt. Zimmermann untersuchte nach diesem Verfahren den Stoffübergang von Essigsäure aus Toluol in ein wässriges Kontinuum (7-9) und Dimian (10) den reaktionsbeschleunigten Stoffübergang von Benzoesäure und Caprylsäure in eine verdünnte wässrige Natronlauge.

Berührungslose Messungen zur Reaktivextraktion an freischwebenden Einzeltropfen werden möglich durch Verwendung der Flüssigszintillationsmeßtechnik, einer radionuklidtechnischen

Konzentrationsmessmethode. Deren Grundprinzipien sind bereits in Abschnitt 4. abgehandelt worden. Es sei nur noch einmal erwähnt, daß diese Art der Konzentrationsmessung einerseits hochempfindlich ist und andererseits berührungslose Messungen des momentanen Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  mit einer Zeitauflösung im Bereich von Millisekunden gestattet.

Hier die Meßmethodik erstmalig derartig modifiziert, daß der Umgang mit offener Radioaktivität nicht mehr erforderlich war. Die theoretischen Grundlagen zur Konzentrationsmessung über den Quencheffekt bei externer Standardisierung unter Vermeidung der Cerenkov-Strahlung durch Verwendung Am-241 finden sich in Abschnitt 4.4 und wurden bereits ebenfalls diskutiert. In der Praxis zeigte diese Methode keinerlei Nachteile; sie erwies sich im Gegenteil als ausgesprochen flexibel im Vergleich zur Verwendung offener Aktivität, da Stoffsysteme sehr schnell problemlos ausgetauscht werden konnten.

Die erforderliche niederenergetische  $\gamma$ -Quelle (Amersham-Buchler, Am-241-Quelle X.100; 60 keV) wird während der Messung in Höhe des freischwebenden Tropfens in die Plexiglashalterung der Glasdüse geschraubt, so daß der Tropfen sich während der Messung ständig im Strahlenkegel der  $\gamma$ -Quelle befindet. Kernstück der im Verlaufe der Reaktivextraktionsuntersuchungen an freischwebenden Einzeltropfen verwendeten Kreislaufapparatur ist eine Viertelkreisdüse, in deren Strömungsprofil der freischwebende Tropfen stabilisiert wird. Die gesamte Apparatur zeigt Abb.5.2.



- |                               |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1 Vorratsgefäß                | a Photomultiplier               |
| 2 Lichtdichtes Detektorsystem | b Tropfenbildungsdüse           |
| 3 Automat. Kolbenbürette      | c Absprengdüse                  |
| 4 Umlaufpumpe                 | d Siebe                         |
| 5 Rotameter <sup>R</sup>      | e Auswechselbare Düsenanordnung |
| 6 Wärmetauscher               | f Venturidüse (Glas)            |
| 7 Magnetventil                |                                 |
| 8 Aktivkohle-Festbettadsorber |                                 |

Abb.5.2.: Anlage zur Untersuchung der Reaktivextraktion an freischwebenden Einzeltropfen.

Das Geschwindigkeitsprofil in der verwendeten Düse als Funktion des Abstandes  $r$  von der Düsenachse 2 mm unterhalb des engsten Querschnitts der Düse wurde von Streicher (11) mit Hilfe einer Heißfilmsonde (Typ 55 A87 der Fa. DISA) vermessen. Das Ergebnis zeigt Abb.5.3.

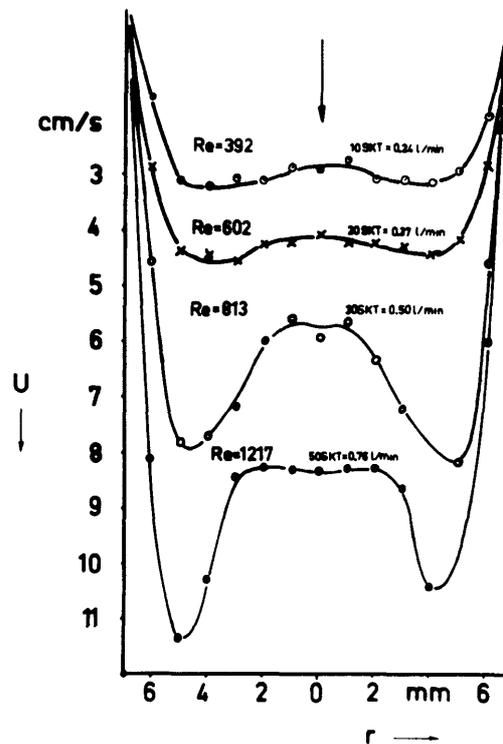


Abb.5.3.: Strömungsprofil in einer Viertelkreisdüse als Funktion des Abstandes von der Düsenachse bei verschiedenen Rohr-Reynoldszahlen

Es ergeben sich in der Rohrachse deutliche Geschwindigkeitsminima, deren Ausprägtheit mit zunehmender Rohr-Reynoldszahl wächst. Dies ist die eigentliche Ursache dafür, daß die Tropfen nach ihrer Bildung und ihrem Aufstieg im Verlaufe von 1-2 s von allein in die stabilste Position in der Rohrachse einlaufen. Je stabiler die Gleichgewichtsposition in der Rohrmitte ist, desto ruhiger steht der Tropfen in der Viertelkreisdüse im Verlaufe der eigentlichen Messung.

Die Bildung der Tropfen erfolgt mittels einer automatischen Kolbenbürette (Metrohm-Dosimat E 535). Die Wasserversorgung der Kreislaufapparatur (siehe Abb.5.2.) erfolgt über den Zulauf in ein Puffer- bzw. Vorratsgefäß. Die Wasserversorgung des Systems ist über eine externe, hier nicht näher bezeichnete Destillationsanlage sichergestellt. Die Wasserqualität wird durch einen in den Kreislauf einbezogenen Aktivkohle-Festbettabsorber aufrechterhalten. Hierdurch wird vermieden, daß sich im Kontinuum oberflächenaktive Substanzen anreichern können. Während der Messung wird das Aktivkohlefilter durch Schließen eines Magnetventils aus dem Kreislauf herausgenommen, um in einem Schwebekörperdurchflußmesser die Strömungsgeschwindigkeit messen zu können.

Der Umlauf des Kontinuums wird von einer elektronisch geregelten Kreiselpumpe aufrechterhalten, die Strömungsgeschwindigkeit mittels eines in der Skizze Abb.5.2. nicht eingezeichneten Ventils eingestellt. Dieses befindet sich zwischen Pumpe und Rotameter. Der ganze Kreislauf wird isotherm bei 25°C betrieben ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ). Das Volumen des Kreislaufs ist einstellbar zwischen 10 und 20 l Gesamtvolumen. Aufgrund dieser Größe kann man bei der Berechnung der Stoffdurchgangskoeffizienten davon ausgehen, daß die Einzeltropfenextraktion beim Stoffübergang aus dem

Tropfen in ein quasi-unendliches Kontinuum erfolgt, so daß die Konzentration der Übergangskomponenten in der kontinuierlichen Phase verschwindet. Dies vereinfacht die Auswertung der Messungen beträchtlich. Durch den Aufbau eines Kreislaufs ist im Gegensatz zu den Untersuchungen von Mensing, Streicher, Dimian und Zimmermann, die in Durchflußapparaturen erfolgten, auch eine Extraktion von im Kontinuum gelösten Stoffen in den Tropfen hinein möglich.

### 5.1.1.1. Stoffsysteme

Der Stoffsystemauswahl sind im Hinblick auf die Flüssigszintillationsmeßtechnik kaum Grenzen gesetzt. Die beiden wichtigsten Einschränkungen, die getroffen werden müssen, sind

- " bei Einzeltropfenmessungen muß die disperse Phase eine organische Lösung sein
- " der Szintillator muß in der organischen Phase löslich sein

Werden aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe als disperse Phase verwendet, wie das in der Extraktionstechnik meistens der Fall ist, so bestehen keinerlei Limitierungen. Aber auch Carbonsäureester wie n-Butylacetat, Phosphorsäureester wie Tri-n-Butylphosphat (TBP), Di-2-Ethylhexylphosphat (D2EHP) können als Lösungsmittel herangezogen werden; jedoch ist hier mit einer Verminderung der Szintillationsausbeute zu rechnen, was die radioaktive Statistik und damit die Meßgenauigkeit verschlechtert.

Die allermeisten technisch interessanten Stoffsysteme lassen sich somit auch flüssigszintillationsmeßtechnisch untersuchen. Die Auswahl der in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme konnte deshalb auch nach rein chemisch-technischen Gesichtspunkten erfolgen.

Extraktionssysteme lassen sich durch eine Widerstandskenngröße  $W_d$  kennzeichnen, die angibt, wieviel Prozent des gesamten Transportwiderstandes auf Seiten der dispersen Phase (also des Tropfens) liegen. Sie wird hier definiert als

$$W_d = \frac{\frac{1}{k_d}}{\frac{1}{k_d} + \frac{H}{k_c}} = \frac{1}{1+H \frac{k_d}{k_c}} = \frac{1}{1+H \frac{D_d}{D_c} \cdot s} \quad (5.2.)$$

Die nach Gl.5.2. definierte Widerstandskenngröße gibt somit den relativen Stoffübergangswiderstand der dispersen Phase in Bezug auf den gesamten Stoffdurchgangswiderstand in Anlehnung an die Zweifilmtheorie wider. Er kann mit Hilfe des Verteilungsgleichgewichtes H und der Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponenten in der dispersen Phase und der kontinuierlichen Phase, die ihrerseits mit Hilfe der Wilke-Chang-Beziehung abschätzbar sind, berechnet werden. Die Größe s wird hierzu gleich 1 gesetzt. Sie gibt das Verhältnis der effektiven Diffusionswege in der kontinuierlichen Phase und der dispersen Phase an. Näherungsweise kann jedoch auch der Diffusionsweg in der dispersen Phase =  $r_T/4$  gesetzt werden und der effektive Diffusionsweg in der kontinuierlichen Phase zu  $10^{-2}$  cm angenommen werden.

Tabelle 5.1. gibt den nach Gl.5.2. berechneten relativen Widerstand für eine Reihe interessanter Stoffsysteme wieder. Die benötigten Stoffdaten für die ersten drei Systeme wurden der Dissertation von Zimmermann entnommen, die Stoffdaten für die Systeme 4-8 befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Es sei nochmals betont, daß die Größe  $W_d$  lediglich ein Schätzwert ist, da die tatsächlichen hydrodynamischen Gegebenheiten, die in die Stoffübergangskoeffizienten k einfließen, vor Versuchsbeginn nicht bekannt sind.

Übergangskomponente	Nr.	d.P	Richtg.	c.P.	$W_d$ %
Essigsäure	1	Toluol	→	H <sub>2</sub> O	84
Propionsäure	2	"	→	"	36
Aceton	3	n-BuAc	→	"	32
Phenol	4	Xylol	→	"	24
Phenol	5	"	→	H <sub>2</sub> O/Glycerin	30/22
2,4-Dichlorphenol	6	"	→	H <sub>2</sub> O	0,4
Salicylsäure	7	"	←	"	10-50
Xylol	8	"	→	"	0

Tab.5.1.: Relativer Transportwiderstand im Tropfen

Eine andere Abschätzung ist nach Brauer möglich (12). Dort wird als Widerstandskenngröße das Produkt des Verteilungskoeffizienten  $H$  mit der Wurzel aus dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponenten in der dispersen und der kontinuierlichen Phase definiert. Die so gebildete Kenngröße ist offenbar der Penetrationstheorie entlehnt; ihre Gültigkeit erstreckt sich somit nur auf die kontinuierliche Phase für kurze Kontaktzeiten.

Die Widerstandskenngröße  $W_d$  bezieht sich zunächst nur auf nichtreaktive Stoffsysteme. Die Reaktionskopplung von Stoffübergangsprozessen führt formal zu einem Abbau des Widerstandes in der Phase, in der die Reaktion stattfindet. **Zur experimentellen Untersuchung von Reaktiv-extraktionsprozessen eignen sich somit insbesondere solche Systeme, bei denen der Hauptwiderstand bezüglich eines vergleichbaren nichtreaktiven Systems durch chemische Reaktion prinzipiell abbaubar ist.**

Die o.g. Voraussetzungen sind in idealer Weise für die Extraktion von 2,4-Dichlorphenol erfüllt (System Nr.6). Im nichtreaktiven System (beim Stoffübergang aus dem Einzeltropfen in eine 10 molare Schwefelsäurelösung) beträgt der Anteil des Widerstandes der dispersen Phase nur 0,4 %. Beim entsprechenden reaktionsgekoppelten Stoffübergang (Einzeltropfenextraktion mit unterschiedlichen NaOH-Konzentrationen im Kontinuum) sind somit 99,6 % des gesamten Widerstandes gegen den Stoffübergang abbaubar. Die umfangreichsten Untersuchungen wurden deshalb mit System Nr. 6 durchgeführt, da hier die größte Variationsbreite hinsichtlich der zu messenden Effekte bei Parameterveränderung zu erwarten war. Die bei der Reaktion von 2,4-Dichlorphenol (DCP) mit NaOH ablaufende chemische Reaktion besteht in einer Deprotonierung des Phenols. Die chemische Reaktion erfolgt momentan und ausschließlich in der kontinuierlichen Phase in einer Grenzschicht um die freischwebenden Einzeltropfen, da die Natronlauge nicht im Xyloltropfen löslich ist.

Analog zu dem System Nr.6, das wie bereits erwähnt im Vordergrund der Untersuchungen stand, wurde im Vergleich dazu die Extraktion von Phenol aus Xylol nach Wasser, jeweils mit und ohne Reaktionskopplung untersucht. Auch hierbei wurde NaOH in der kontinuierlichen Phase als Reaktand eingesetzt (System Nr.4). Im Falle der Phenol-Reaktivextraktion sind "nur" noch etwa Dreiviertel des Gesamtwiderstandes durch Reaktion abbaubar.

Dem Studium der Reaktivextraktion unter speziellen fluiddynamischen Randbedingungen (laminare Strömung) diene das System Nr.5, in dem wiederum Phenol mit und ohne NaOH im Kontinuum extrahiert wurde. Die kontinuierliche Phase bestand in diesem Fall jedoch nicht aus Wasser, sondern einem Wasser-Glycerin-Gemisch mittlerer Viskosität (48 und 73 cP). Zwecks

Vergleichs von Stoffübergangskoeffizienten wurde ebenfalls die Auflösung von Xyloltropfen in reinem Wasser untersucht (System 8). Hier liegt der Widerstand ganz auf Seiten der kontinuierlichen Phase. Makroskopisch meßbar erfolgt kein Transport innerhalb des Tropfens, da dieser aus reinem Xylol bestand.

System Nr.7 ist das einzige, bei dem die Übergangskomponente aus dem Kontinuum in die disperse Phase extrahiert wird. Hier wurde die Reaktivextraktion von Salicylsäure mit einem flüssigen Ionenaustauscher (Amberlite/LA-2) als Modellreaktion untersucht. Die nichtreaktive Extraktion mit reinem Xylol diente wiederum als Vergleich für den Reaktivextraktionsprozeß. Je nach Salicylsäurekonzentration liegt der Anteil des Stoffübergangswiderstandes der dispersen Phase aufgrund der großen Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten zwischen 10-50%. Chemisch ist der flüssige Ionenaustauscher Amberlite/LA-2 (Fa.Serva,Heidelberg) ein sekundäres Amin. Die genaue Bezeichnung ist N-Lauryl-N-Trialkylmethylamin. Die Zahl der C-Atome für die Trialkylmethylamingruppierung liegt nach Firmenangaben zwischen 11 und 13. Die Produktinformation des Herstellers (13) liefert weiterhin folgende physikalischen Daten für den Ionenaustauscher:

Molekulargewicht	351- 393 g/mol
Neutralisationsäquivalent	370 - 400
Säurebindungskapazität	2,5 - 2,7 mmol/g = 2,1 - 2,3 mmol/ml
Viskosität	70 cP
Dichte	0,839 g/cm <sup>3</sup>

Der Ionenaustauscher wurde allerdings vor seinem Einsatz im Vakuum destilliert, da er in der gelieferten Form eine deutliche Gelbfärbung aufwies. Nach der Reinigung ergab sich eine farblose Flüssigkeit mit einem titrimetrisch bestimmten Molekulargewicht von 375 g/mol (14) mit einer Dichte von 0,8275 g/cm<sup>3</sup> (15). LA-2 wurde ebenfalls von Reschke (15) in einer Extraktionskolonne mit pulsierten Siebböden eingesetzt.

### 5.1.1.2. Eichmessungen

Zur flüssigszintillationsmeßtechnischen Konzentrationsbestimmung nach der Quench-Methode (Abschnitt 4.4.) sind Eichmessungen erforderlich. Hierzu wird die Nutzrate (Zählrate - Nullrate) als Funktion der Konzentration des gelösten Stoffes gemessen. Division durch die Nutzrate ohne gelöste Substanz ergibt die relative Zählrate. Der Logarithmus des Kehrwertes der relativen Zählrate ist dann im Idealfall proportional der Konzentration des gelösten Stoffes, wie dies im Abschnitt 4.4. bereits erörtert wurde. Bei hohen Konzentrationen ergeben sich geringe Abweichungen von der direkten Proportionalität. Dies gilt für die Extraktion von Phenol und Dichlorphenol aus den Xyloltropfen in das wässrige Kontinuum hinein. Für die Extraktion von Salicylsäure mit LA-2 ergeben sich hingegen andere Quenchfunktionen. Sie setzen sich zusammen aus zwei Geradenbereichen. Der erste Abschnitt ist gültig für den LA-2/Salicylsäure-Komplex, der zweite Abschnitt für die freie überschüssige Salicylsäure in Xylol. Für beide Fälle befinden sich im Anhang (Abschn.11.2.) typische Beispiele. Aus Gründen nichtidealer elektronischer Signalverarbeitung mußten die Eichkurven im Abstand von etwa drei Monaten wiederholt werden.

Die praktische Vorgehensweise bei der Eichung erfolgt so, daß ein zylindrisches verschließbares Glasgefäß, in dem sich ein Probenvolumen von 200 µl befindet, mit Hilfe einer speziell hierfür angefertigten Halterung an die Meßposition innerhalb der Viertelkreisdüse gebracht wird, an der sich während des späteren Experiments der freischwebende Einzeltropfen aufhält. *Durch die Bildung einer relativen Zählrate wird eine Positionsabhängigkeit der Zählraten/Konzentrations-Eichmessungen ausgeschlossen.* Die Zählrate selbst ist abhängig vom Ort auf der Achse der Viertelkreisdüse zwischen den Photomultipliern. Bewegt sich der Tropfen auf dieser Achse zu weit von seiner idealen Meßposition nach oben oder unten, so reduziert sich die Zählrate.

Dieses Problem tritt bei Eichmessungen aufgrund der starren Halterung, in der sich das Meßgefäß befindet, nicht auf; im Verlauf der eigentlichen Stoffübergangsmessungen ist allerdings darauf zu achten, daß der Tropfen im Verlaufe des Extraktionsprozesses seine Position nicht verändert, da eine Positionsveränderung aufgrund der verminderten Zählrate eine Konzentrationsänderung vortäuscht. Da Tropfenpositionsänderungen sprunghaft auftreten, sind sie eindeutig am Verlaufe der Zählrate auszumachen. Mit derartigen Fehlern behaftete Meßreihen sind unbrauchbar und werden eliminiert.

## 5.1.2. Rührzelle

Vergleichende Untersuchungen zur reaktionsgekoppelten Einzeltropfenextraktion wurden in einer Rührzelle gemäß Abb.5.4. mit dem Stoffsystem Xylol/Wasser und Phenol als Übergangskomponente durchgeführt. Als Reaktionskomponente in der wässrigen Phase wurde wiederum NaOH eingesetzt. Der Reaktivextraktionsprozess wurde wiederum mit dem rein physikalischen Stofftransport verglichen. Der experimentelle Teil der Untersuchungen geht auf eine Arbeit von Bumbullis zurück (16).

Die verwendete Rührzelle ist im wesentlichen eine Kopie des von Nitsch entworfenen Apparates (24), der auf dem Gebiet der Kopplung von Stoff- und Wärmeübergang und Fluidodynamik in Rührzellen die wohl umfangreichsten Untersuchungen vorgelegt hat (25,26). Insbesondere hat er sich eingehend mit Stoffübergangshemmungen durch grenzflächenaktive Materialien befaßt (27,28).

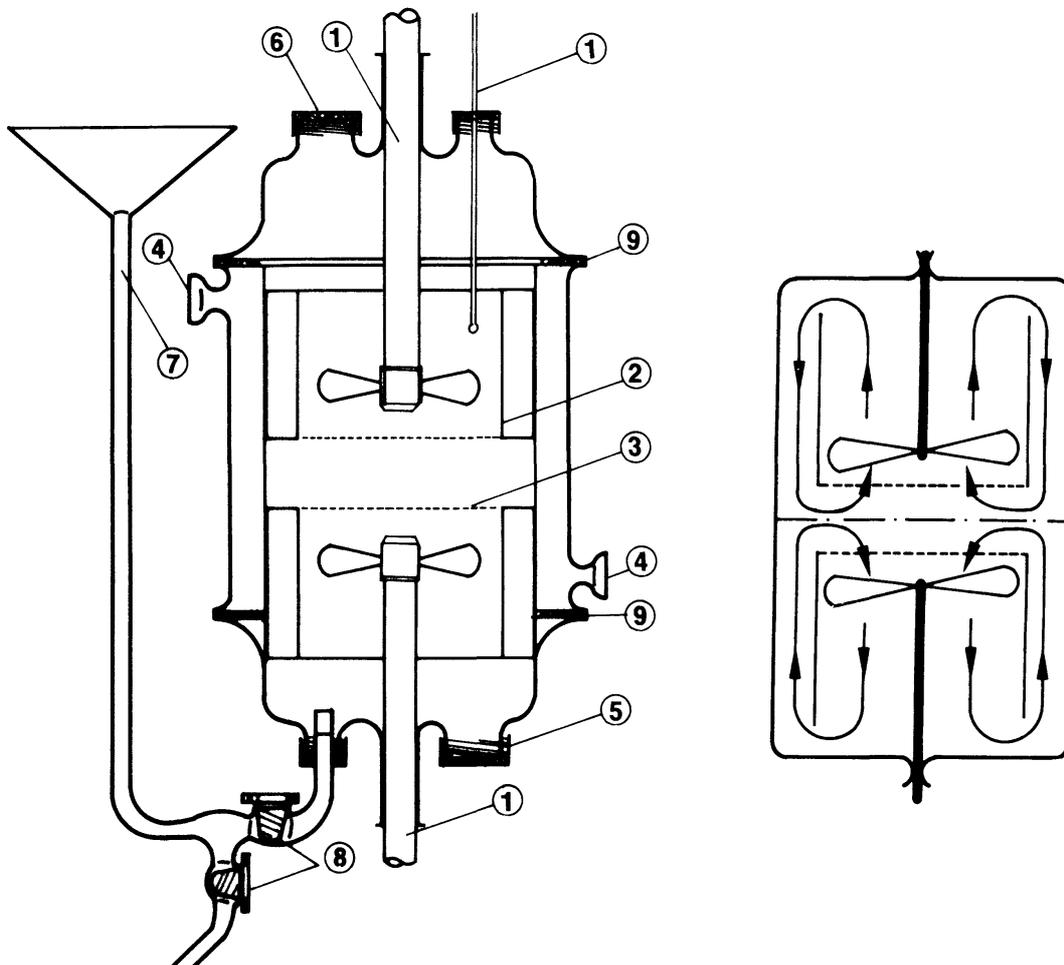


Abb.5.4.: Rührzelle zur experimentellen Untersuchung der Reaktiextraktion

- |                                   |                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1 Rührer                          | 2 Strömungsumlenkbleche          |
| 3 Sieb                            | 4 Thermostatisierung             |
| 5 Probenahmestutzen, untere Phase | 6 Probenahmestutzen, obere Phase |
| 7 Einfülltrichter                 | 8 Ventile                        |
| 9 Dichtung                        |                                  |

Stoffübergangsmessungen in einer Rührzelle erfordern höchste Anforderungen an die Sauberkeit der verwendeten Apparatur als auch an die Reinheit der verwendeten Chemikalien, denn anders als bei Messungen an Einzeltropfen, deren Grenzfläche zum umgebenden Medium bei der Tropfenbildung jedesmal erneuert wird, bleibt in der Rührzelle die Grenzfläche über längere Zeit unverändert erhalten. Grenzflächenaktive Stoffe können somit die Phasengrenzfläche verunreinigen und damit den Stoffübergang negativ beeinflussen, was sich in einer Verminderung des Stoffdurchgangskoeffizienten ausdrückt.

Nach jeder Messung muß die Rührzelle komplett auseinandergelöst werden. Man reinigt gründlich mit Aceton und destilliertem Wasser und läßt schließlich über Nacht in DECONEX-Lösung stehen. Vor der erneuten Verwendung wird wiederum mit viel destilliertem Wasser und nochmals mit Aceton gespült. Xylol wird einmal rektifiziert, Wasser in einer Quarzbidestillationsapparatur gereinigt.

Der Stoffübergang mit und ohne Reaktion wird isotherm bei 20°C gemessen. Eine Probenahme aus der Rührzelle ist über hierfür vorgesehene Stutzen möglich. Die Rührerdrehzahlen werden in Abhängigkeit der beiden Phasen so eingestellt, daß sich die Drehzahlen verhalten wie die kinematischen Viskositäten von Wasser und Xylol. In beiden Phasen liegen dann ähnliche fluid-dynamische Zustände vor, die Reynoldszahlen sind identisch. Für das Stoffsystem Wasser/Xylol resultiert so ein Drehzahlverhältnis von 1,38. Beide Rührer werden mit einem elektronischen digitalanzeigenden Drehzahlmesser überwacht. Die Konzentrationsbestimmung des in die wässrige Phase übergegangenen Phenols erfolgte durch Probenahme zu diskreten Zeitpunkten und photometrischer Analyse bei 270 nm.

### 5.1.3. Kolonne mit pulsierten Siebböden

In einer Extraktionskolonne mit pulsierten Siebböden wurde die Entfernung von wasserlöslichen Farbstoffen aus verdünnten wässrigen Lösungen mit Hilfe der Ionenpaarextraktion untersucht. (15). Als Farbstoff fungierte Orange-II, als flüssiger Ionenaustauscher die kommerziell erhältliche Substanz Amberlite/LA-2. Dieser Prozeß besitzt potentiell industrielles Interesse zur Abwasseraufbereitung in der Farbenindustrie. Es sollten aber auch andere wertvolle organische Säuren (z.B. Aminosäuren) nach dieser Methode aufkonzentrierbar sein.

Detaillierte Daten des verwendeten Extraktionsapparates finden sich auf der nächsten Seite, eine schematische Skizze der gesamten Apparatur, die hier zu Anwendung kam, zeigt Abb.5.5. (15). Die Pulsfrequenz der Siebböden läßt sich über einen Motor von ca. 40-200 Hüben/min stufenlos einstellen. Die hier diskutierten Meßergebnisse wurden jedoch alle bei einer Hubfrequenz von 60/min gewonnen. Dies hat zur Folge, daß die Kolonne im Mixer-Settler-Bereich arbeitet. Die Hubfrequenz kann über ein digital anzeigendes Display kontrolliert werden.

#### **Kolonnen Daten:**

Höhe:	1000 mm
Innendurchmesser:	54 mm
Volumen:	2240 cm <sup>3</sup>
Anzahl der Siebböden:	15
Abstand zwischen den einzelnen Siebböden:	48 mm
mittl.Abstand oberer Siebboden - Kolonnenende:	165 mm
mittl.Abstand unterer Siebboden – Kolonnenende:	160 mm
Durchmesser der Siebbodenstange:	10 mm
Durchmesser eines Siebbodens:	53,1 mm
Anzahl der Löcher pro Boden:	150
Durchmesser eines Loches:	2,0 mm
Freie Fläche eines Siebbodens:	5,47 cm <sup>2</sup> (= 23,9 %)
davon Fläche der Löcher:	4,71 cm <sup>2</sup>
Dicke eines Siebbodens:	1,05 mm
eingestellte Hubhöhe:	10 mm

#### **Zeichenerklärung der umseitigen Skizze:**

E <sub>1</sub>	Spurstoffeingabe
E <sub>2</sub>	Entnahmestelle wässriger Phase
H	Hubfrequenzmesser
K	Kolonne mit pulsierten Siebböden
M	Motorischer Antrieb für Siebbodenpulsation
P	Pumpen
PH	Phasengrenze
PM	Beckmann-Zweistrahlspektralphotometer DB4
S	Schreiber
Ü	Überlauf
V	Schwebekörperdurchflußmesser
V <sub>1</sub>	Vorratsgefäß für zulaufende organische Phase
V <sub>2</sub>	Vorratsgefäß für ablaufende organische Phase
V <sub>3</sub>	Vorratsgefäß für zulaufende wässrige Phase
V <sub>4</sub>	Vorratsgefäß für ablaufende wässrige Phase

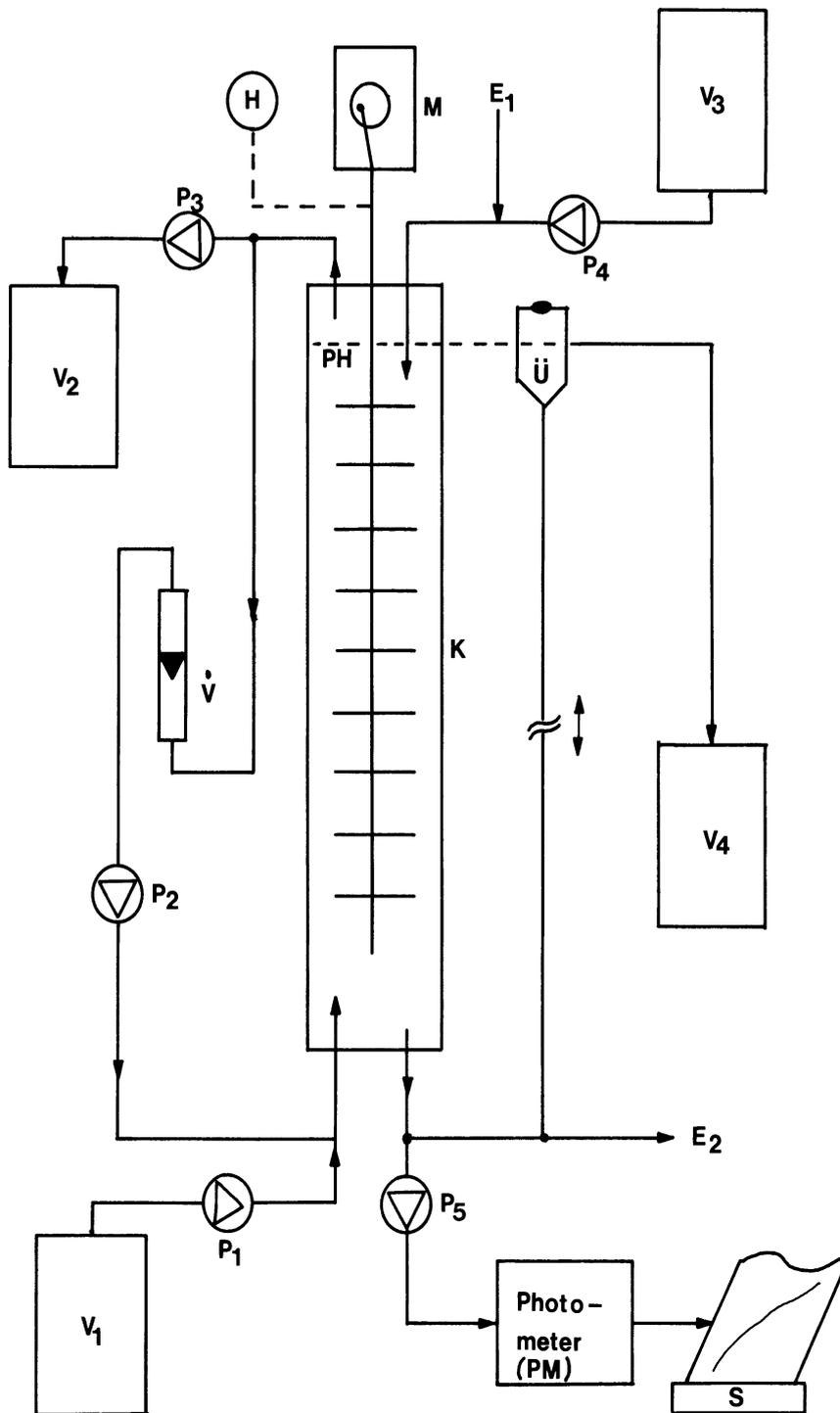


Abb.5.5.: Gegenstrom-Extraktionskolonne mit pulsierten Siebböden (EPS)

Die Kolonne wird im Gegenstrom betrieben (siehe Abb.5.5.), die wässrige Phase wird kontinuierlich, die organische Phase dispers geführt. Die Farbstoffkonzentration in der wässrigen Phase lag im Bereich zwischen 0 und  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, die LA-2-Konzentration im Bereich von 0-2 Vol.-% (0-45 mmol/l) in Xylol als Solvens.

Die Konzentration der wässrigen Farbstofflösung im Ablauf der Extraktionskolonne wurde kontinuierlich bis zum Erreichen des stationären Zustandes verfolgt. Aus diesem Grunde wurden die Vorratsbehälter für die wässrige Farbstofflösung sowie die xylolische Ionenaustauscherlösung auf etwa ein Zehnfaches der individuellen hydrodynamischen Verweilzeiten der beiden flüssigen Phasen in der Kolonne ausgelegt. Der Gesamtdurchsatz an LA-2 durch die Kolonne kann aufgrund der Kreislaufführung in weiten Grenzen variiert werden. Diese Anordnung ermöglicht auch eine Variierung des hold-up unabhängig vom Gesamtdurchsatz an organischer Phase. Die Positionierung der Phasengrenze ist variabel und erfolgt durch Justierung des Überlaufs.

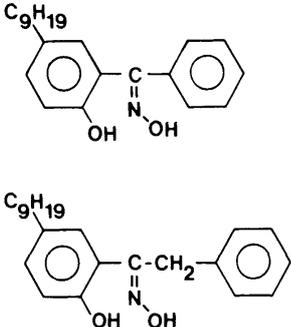
## 5.2. Flüssigmembranen

Reaktivextraktionen verdünnter wässriger Metallsalzlösungen mit Flüssigmembranemulsionen, die Chelatkomplexbildner als "Carrier" enthalten, sind typische Grenzflächenreaktionen. In dieser Hinsicht wurden die kinetischen Grundlagen bereits in Abschnitt 3.2.4. diskutiert. Die Herstellung und der Einsatz der Flüssigmembranemulsionen als Aufnehmerphase in Extraktionsprozessen wird auch als Flüssigmembrantechnik (FMT) bezeichnet.

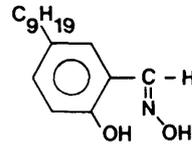
Dieses neuartige, seit 1968 bekannte Extraktionsverfahren wurde von Li bei Exxon entwickelt (17). Das Extraktionsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Aufnehmerphase, in der die Rückextraktion stattfindet, in einer organischen Phase unter Verwendung geeigneter Tenside emulgiert wird und die erhaltende Emulsion nachfolgend in der zu behandelnden wässrigen Raffinatphase, die die zu extrahierenden Komponenten enthält, dispergiert wird. Die organische Phase arbeitet somit als Trennphase und verhindert die Vermischung von Raffinat und Extrakt. Es wird eine "Multiemulsion" gebildet.

Die Flüssigmembran und in ihr enthaltene zusätzliche Reaktionskomponenten kontrollieren den Stoffübergang vom Raffinat in den Extrakt. Öartige Flüssigmembranen arbeiten gewöhnlich als Ionenbarriere aufgrund der verschwindend geringen Löslichkeit der meisten Ionen in organischen Lösungsmitteln. Die Ionenlöslichkeit kann jedoch ganz entscheidend erhöht werden durch Lösen geeigneter "Carrier" in der Membranphase, die mit den Übergangskomponenten reagieren, diese somit in einen membranlöslichen Komplex überführen und in dieser Form durch die Membran transportieren. Die chemischen Reaktionsbedingungen müssen folglich so beschaffen sein, daß an der raffinatseitigen Phasengrenze eine Komplexbildung ermöglicht wird, während an der extraktseitigen Phasengrenze eine Zerstörung des Komplexes stattfindet. Der Carrier arbeitet somit nur als Transportmedium, die Gleichgewichtslage wird bestimmt von den chemischen Randbedingungen in Extrakt und Raffinat.

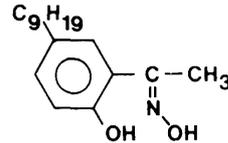
Hier wird die Extraktion von Kupferionen aus verdünnter wässriger Lösung mit Hilfe der FMT diskutiert. Hierfür eignen sich eine Reihe von Chelatkomplexbildnern, die in der nachfolgenden Tabelle zusammen mit den Herstellern aufgeführt sind.

Chelating Extractant	Structure
LIX 63 (General Mills)	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{N}=\text{OH}}{\text{C}} - \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$
LIX 64 N / Mixture of 63 and 65N (General Mills)	
LIX 65N (anti form) (General Mills)	
P 17 (Acorga)	

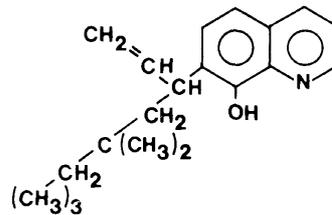
P 50  
(Acorga)



SME 529  
(Shell)



Kelex 100  
(Ashland)



Tab.5.6.: Kommerziell erhältliche Substanzen für die Kupferextraktion

Bis auf Kelex 100 gehören alle auf gelisteten Verbindungen zur Substanzklasse der  $\beta$ -Hydroxioxime, die hervorragende Reagenzien für die Kupferextraktion darstellen. Bei den hier diskutierten Untersuchungen (18) wurde LIX 64N verwendet. Der Carrier vermittelte Kupfertransport aus der verdünnten wässrigen Lösung durch die Flüssigmembran in die Extraktphase wird ermöglicht durch einen Protonengradienten, da als disperse Extraktphase, in der die Rückextraktion stattfindet, eine wässrige Schwefelsäurelösung herangezogen wird. Für jedes in die Extraktphase gelangte Kupferion werden zwei Protonen in die kontinuierliche Raffinatphase transportiert, deren pH dadurch sinkt (vgl. Abb.5.7.).

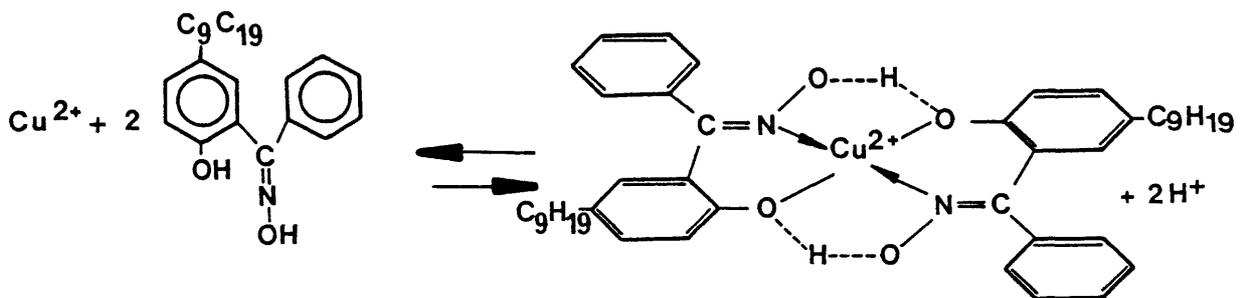


Abb.5.7.: Komplexbildungsreaktion von Kupfer mit LIX 64N

Protonen werden in diesem System in Richtung ihres Gradienten, Kupferionen entgegen ihrem Gradienten transportiert. Der anfängliche aufgebaute Protonengradient erbringt die Energie für den Kupfertransport.

Im Gegensatz zur konventionellen Solventextraktion stellt die FMT einen simultanen Extraktions-Rückextraktionsprozeß dar, so daß prinzipiell Extraktionen bis zu sehr hohen Extraktionsgraden in einer Stufe möglich sind. Unter Verwendung von Flüssigmembranemulsionen, die sehr hohe Oberflächen pro Extraktor-volumeneinheit zur Verfügung stellen, können hohe Permeationsraten

erreicht werden. Diese Technik kann somit als eine Alternative zur konventionellen Solventextraktion heranwachsen, insbesondere im Bereich geringer Konzentrationen, wo die Solventextraktion aus wirtschaftlichen Gründen nicht geeignet ist. Hier wurde die Kupferaufkonzentrierung mittels Flüssigmembranemulsionen als Batch-Prozess durchgeführt. Ein Schema zeigt Abb.5.8.

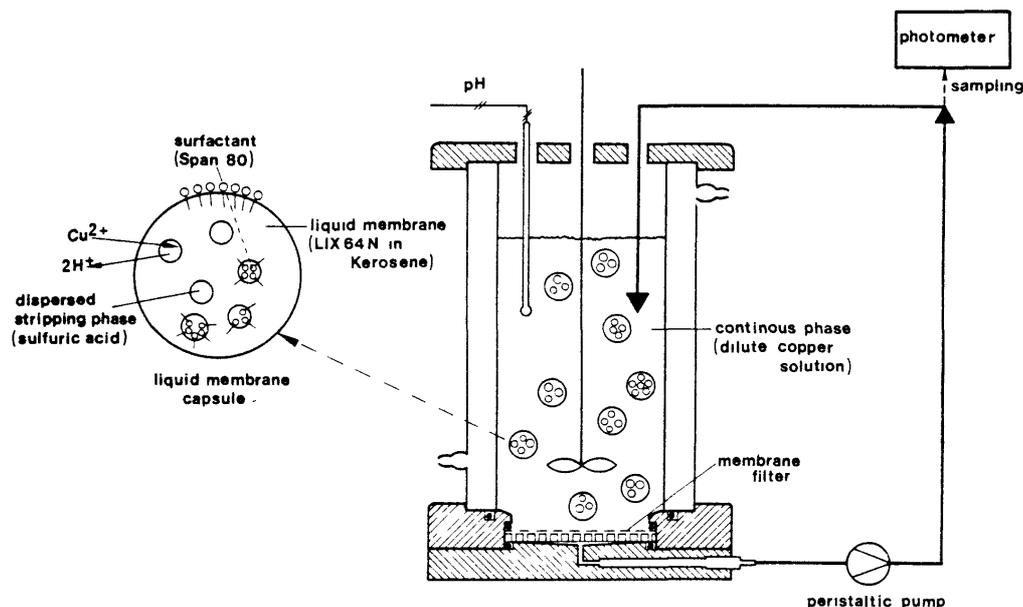


Abb.5.8. : Batch-Experimente zur Extraktion von Kupfer mit Flüssigmembranemulsionen

Der Extraktorinhalt betrug 200 ml, als Flüssigmembran wurde eine Emulsion aus 15 ml 5-20 % LIX 64N in Kerosin und 15 ml 0,25-2,3 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingesetzt. Die Anfangskupferkonzentrationen lagen im Bereich von 100-1000 ppm. Aus der Rührzelle können über ein Membranfilter, das Emulsionströpfchen zurückhält, mittels einer Schlauchpumpe Proben gezogen werden. Analysiert wird Kupfer als Natriumdiäthylthiocarbaminat-Komplex bei 436 nm. Der Verlauf der Extraktion kann ebenfalls mittels einer pH-Elektrode verfolgt werden.

Die Herstellung der Emulsion erfolgt durch Eintragen der Raffinatphase (verd. Schwefelsäure) in die organische Phase unter Anwendung hoher Scherkräfte mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer bei 10 000-20 000 rpm. Zur Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Emulsion wird 3 Gew.-% SPAN 80 (Sorbitanmonooleat) als Emulgator eingesetzt. Die Entwicklung eines Flüssigmembransystems zur Abtrennung oder Aufkonzentrierung eines Permeanden erfolgt im allgemeinen gemäß folgenden Teilschritten:

1. Auswahl des membranlöslichen Carriers.  
Er sollte unlöslich sowohl in der dispersen als auch in der Solventphase sein; die Stabilitätskonstante des Carrier-Permeant-Komplexes muß in Abhängigkeit der chemischen Gegebenheiten in Raffinat und Extrakt unterschiedlich sein. Wünschenswert im Sinne einer vollständigen Entfernung der gewünschten Komponente ist eine größere Stabilitätskonstante an der raffinatseitigen Phasengrenze. Die erfolgreiche Wahl eines Membrancarriersystems erfordert zu gleichen Teilen Sachverstand und Intuition.
2. Auswahl einer geeigneten Membranflüssigkeit.  
Sie kann in Analogie zu bestehenden Solventextraktions-verfahren gewählt werden. Ist eine ausreichende Grundviskosität zur Herstellung flüssiger Membranen nicht vorhanden, müssen Viskositätsverbesserer hinzugefügt werden (Öle, Polymere).

3. Die Optimierung des Membrancarriersystems kann in Form einer zweifachen Extraktion unter den Bedingungen der äußeren und inneren Phasengrenze durchgeführt werden.
4. Nach Auswahl eines geeigneten Membransystems werden die einzukapselnde Phase und das Carriermembransystem unter Anwendung hoher Scherkräfte (Homogenisator oder Ultraschall) emulgiert. Die Stabilität der Emulsion wird gewährleistet durch ein Tensid mit geeignetem HLB-Wert (3-7) sowie ausreichender chemischer Beständigkeit gegenüber der äußeren und inneren Phase.
5. Eintragen der Emulsion in die Raffinatphase unter Anwendung geringer Scherkräfte (s.hierzu auch Abb.5.9.). In vielen Fällen bereitet die Entwicklung eines Flüssigmembransystems weniger Schwierigkeiten als deren Koaleszenz. Zwecks weitergehender Information zum Thema Flüssigmembrantechnik bediene man sich einschlägiger Publikationen (19-23).

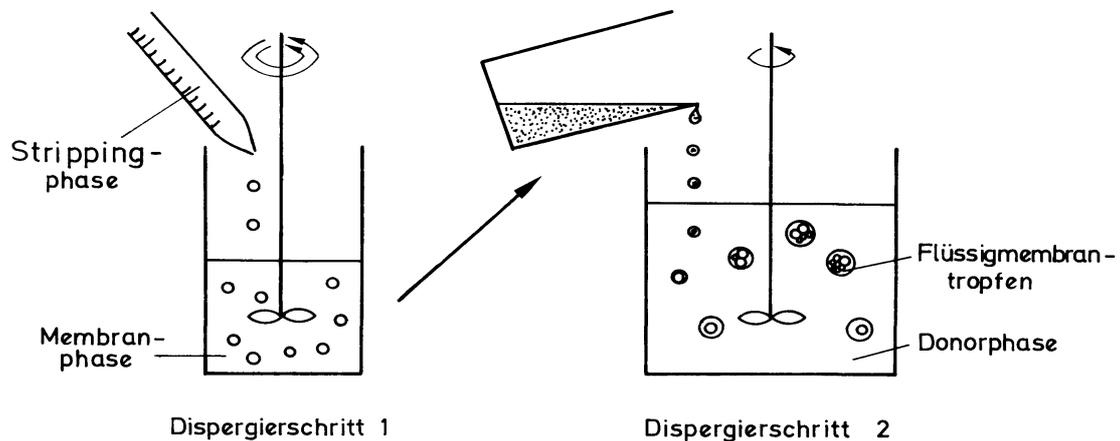


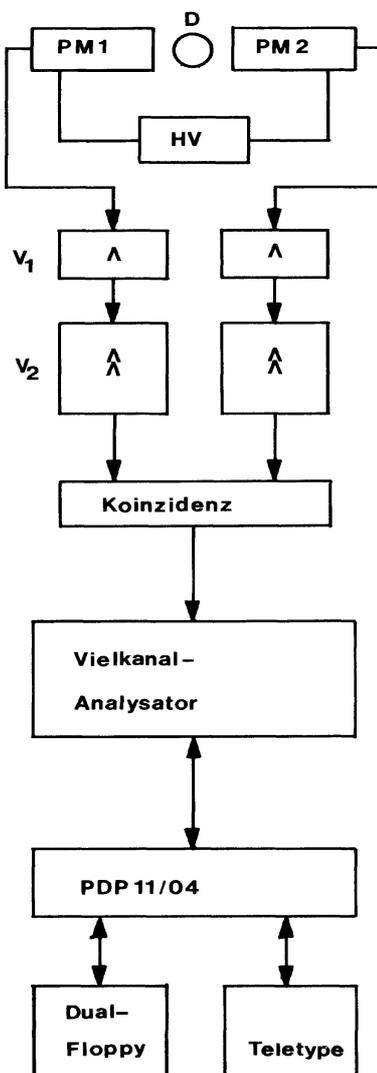
Abb.5.9.: Herstellung einer Flüssigmembran-Multiemulsion für Batch-Reaktivextraktionsprozesse

## 5.3. Elektronische Datenerfassung und -Verarbeitung

Bei den Untersuchungen zur Einzeltropfenreaktivextraktion in der Kreislaufapparatur fielen pro Meßreihe etwa 1000 Meßwerte an. Diese Datenmenge macht eine automatische Datenerfassung und -Verarbeitung erforderlich.

### 5.3.1. Meßelektronik

Für flüssigszintillationsmeßtechnische Stoffübergangsuntersuchungen benötigt man eine Messanordnung, die im wesentlichen aus dem Detektor, einer nachgeschalteten Impulsformung und Verstärkung der Impulserfassung und Abspeicherung sowie einem angekoppelten Prozeßrechner zur direkten Bearbeitung der Daten besteht. Das zugehörige Fließschema zeigt Abb.5.10. Aufgrund der heutigen schnelleren und preiswerteren Erfassungselektronik und Messdatenverarbeitung sollten Ergebnisse mit erheblich reduziertem Kostenaufwand erzielbar sein.



D : Strömungskanal mit Düse

PM: Photomultiplier RCA 4523

HV: Hochspannungsversorgung

#### Vorverstärker:

Canberra Photomultiplier-Base

Preamplifier 2007P

**Hauptverstärker:** Ortec 490 B

**Koinzidenz:** Ortec 418 A

**Vielkanalanalysator** Ortec 6240 B

#### Vorverstärker-Ausgang:

Unipolare positive Impulse linear

proportional der Ladung an der

PM -Anode

Anstiegszeit 20 ns

Decay time constant 50 µs nominal 93

Ladungsempfindlichkeit 4,5 mV/picocoulomb

#### Hauptverstärker:

Eing.: Vorverst.-Ausgang

Ausg.: +5V-Normimpulse

Rechner: PDP 11-04

Floppy-Laufwerk: AED 3100 LP

Terminal: Teletype

Abb.5.10: Elektronische Signalverarbeitung und Datenerfassung

Als Detektor dienen zwei gegenüberliegende Photomultiplier, deren Ladungsimpulse nach Impulsformung und -Verstärkung einer Koinzidenzeinheit zugeführt werden. Nicht koinzidente Signale,

die vom termischen Rauschen der Photokathode herrühren, werden hier eliminiert. Koinzidente Impulse werden in +5V-Rechtecksignale mit einer Impulsdauer von 500 nsec überführt. Der Vielkanal-Analysator sammelt die einfallenden Impulse für ein vorgegebenes Zeitintervall und speichert die Impulsraten in sequentielle Kanäle ab (Speicherplätze). Als Meßgröße erhält man somit eine Impulsratenzeitfunktion für äquidistante Zeitabschnitte. Jede Meßreihe enthält etwa 1000 Meßpunkte. Diese gemessene Impulsratenfunktion bildet die eigentlichen Rohdaten, die mit Hilfe eines Prozeßrechners auf Massenspeicher abgelegt werden können. Andererseits erlaubt der Prozeßrechner die direkte Verarbeitung der gemessenen Impulsratenfunktion, ihre Überführung in eine Konzentrations/Zeitfunktion und aus letzterer die Berechnung der Stoff übergangsparameter.

### 5.3.2. Verarbeitung der Rohdaten

Durch die Möglichkeit zur schnellen Auswertung der Meßdaten wird die Effizienz der aufwendigen experimentellen Untersuchungen ganz drastisch verbessert, da unbrauchbare Meßreihen als solche sofort erkannt und die Versuchsplanung entsprechend korrigiert werden kann. Zur flexiblen Datenmanipulation und Früherkennung von Meßfehlern wurde ein umfangreiches Softwarepaket mit dem Namen "BUSY" entwickelt, mit dem auch Input/Output-Operationen zwischen Vielkanal-analysator und Prozeßrechner ausgeführt wurden. Die Optionen von BUSY sind nachstehend beschrieben:

Routine	Funktion
BUSY	Hauptprogramm mit Unterprogrammaufrufen zur Verarbeitung von äquidistanten und nichtäquidistanten Meßwerten
IPE	Interpolation/Extrapolation, parabolisch
DLN	Differenzieren; parabolisch nach Logarithmierung
ITG	Integration
ZCH	Zeichnen
AUS	Ausgeben von Daten; Floppy Disk, Teletype
MMS	Minimum/Maximum-Suche
MOM	Statistische Momente
GAP	Glätten; parabolisch, 3 bis nnn Punkte
DIP	Differenzierungen; 3 bis nnn Punkte
LOP	Lineare Operation
BVD	Beschneiden und Verdünnen von Daten
LRA	Lineare Regression
ATD	Austausch von Daten
UDR	Umkehr der Reihenfolge
MOP	Funktionsoperationen; Testfunktionen
DSP	Datensichtkontrolle auf MCA-Schirm
EIN	Einlesen von Daten; MCA, Floppy Disk, Teletype

Das Programmpaket war so organisiert, daß neben dem rufenden Hauptprogramm BUSY lediglich die gerade benötigte Unteroutine kernspeicherresident ist (overlay-file Struktur). Hierdurch war es möglich, das Programm selbst in kleinere Computer zwischen 16 bis 24 kB RAM zu laden. Diese Softwareanforderung ist heute naturgemäß ohne Bedeutung.

Durch die stapelweise Abarbeitung des Datenmanipulationsprogramms BUSY in Kombination mit Programmen, die die Impulsratenzeitfunktion in eine Konzentrations-Zeitfunktion umrechnen sowie aus dem Konzentrations/Zeit-Verlauf die Stoffdurchgangskoeffizienten und Molenstromdichten in Abhängigkeit von der Extraktionszeit berechnen sowie die Ergebnisse in übersichtlicher Form darstellen, müssen pro ausgewerteter Meßreihe lediglich jeweils etwa 5 von 150 Parametern geändert werden. Hierdurch wird eine sinnvolle automatische Stapelverarbeitung der Daten erst

ermöglicht. Für die Auswertung einer Meßreihe im interaktiven Betrieb werden zwischen 2-3 Stunden benötigt, die Änderung der Parameter in der Befehlsabfolge des Stapeljobs zwischen 1-2 Minuten. Die zur Auswertung benötigte Rechenzeit auf der PDP 11/04 beträgt etwa 20 Min. Die Rohdaten werden zunächst durch abschnittsweise definierte Glättungsparabeln über 75-201 Punkte geglättet, dann wird die Nullrate subtrahiert, danach wird durch die maximale Zählrate  $I_0$  dividiert.  $I_0$  ist die Nutzrate ohne gelöste Übergangskomponente.

Bei allen Einzeltropfenreaktivextraktionsuntersuchungen mit der Stoffübergangsrichtung disperse Phase => kontinuierliche Phase wird  $I_0$  gegen Ende der Extraktion, d.h. bei großen Extraktionszeiten erreicht. Die relative Zählrate wird im Anschluß daran in eine Konzentration umgerechnet. Da prinzipiell nicht jede Meßreihe hinsichtlich aller möglichen Modelle aufgrund des nicht zu bewältigenden Aufwandes durchleuchtet werden kann, wird standardmäßig die Molenstromdichte sowie der totale Stoffdurchgangskoeffizient gemäß Zweifilmtheorie ausgerechnet. So wird in allen Fällen für Extraktionen mit gekoppelter Reaktion als auch ohne Reaktion verfahren. Treten beim Vergleich der Stoffdurchgangskoeffizienten mit und ohne Reaktion Unterschiede auf, so wird versucht, diese durch geeignete Modelle zu erklären. Es bleibt anzumerken, daß alle Meßreihen standardmäßig verglichen wurden, um so evtl. auftretende Besonderheiten im Hinblick auf die Transport/Reaktionskopplung aufzuspüren. Die Molenstromdichte ergibt sich definitionsgemäß zu

$$j_d = \frac{1}{F} \cdot v_d \cdot \frac{dc_d}{dt} = \frac{r_T}{3} \cdot \frac{dc_d}{dt} \quad (5.3.)$$

Der totale Stoffdurchgangskoeffizient wird aus Gl.5.3. durch Division durch die momentane mittlere Konzentration der Übergangskomponenten im Tropfen erhalten. Im Anschluß daran kann der so erhaltene Stoffdurchgangskoeffizient gemäß verschiedener Modelle interpretiert werden. In Anlehnung an die Zweifilmtheorie ergibt sich beispielsweise

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_d} + \frac{H}{k_c}} \quad (5.4.)$$

Gl.(5.4.) wird erhalten durch Kombination von Gl.(3.2.50a) mit (3.2.50b). Ob  $k_c$ ,  $k_d$  oder  $k_t$  einem rein physikalischen Transportprozeß zuzordnen sind oder Parameter eines Reaktivextraktionsprozesses sind, ergibt sich aus den Randbedingungen des Experiments.

## Symbole

c	Konzentration	(mol/cm <sup>3</sup> )
D	Diffusionskoeffizient	(cm <sup>2</sup> /s)
F	Phasengrenzfläche	(cm <sup>2</sup> )
H	Verteilungskoeffizient bei Gleichgewicht $c_d/c_c$	(-)
j	Molenstromdichte	(mol/cm <sup>-2</sup> /s)
$\bar{k}_t$	mittlerer Stoffdurchgangskoeffizient	(cm/s)
$k_t$	momentaner Stoffdurchgangskoeffizient	(cm/s)
k	Stoffübergangskoeffizient	(cm/s)
l	Tropfenfallstrecke	(cm)
$r_T$	Tropfenradius	(cm)
s	Verhältnis der effektiven Diffusionswege c.P./d.P.	(-)
t	Zeit	(s)
$u_t$	Relativgeschwindigkeit d.P./c.P.	(cm/s)
V	Volumen	(cm <sup>3</sup> )
$\dot{V}$	Volumenstrom für Tropfenbildung	(cm <sup>3</sup> /s)
$W_d$	relativer dynamischer Transportwiderstand der dispersen Phase	(-)

## Indices

c	kontinuierliche Phase
d	disperse Phase
o	Anfangs-
e	End-

## Literatur

1. Bumbullis, W.; Schwerpunktspraktikum, Inst. f. Techn. Chemie der UNI Hannover, (1977)
2. Halwachs, W.; Howind, H.R.: Int.J.Heat Mass Transfer, 22, 488 (1979)
3. Reschke, M.; Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie der UNI Hannover, (1980)
4. Wellek, R.M.; Brunson, R.J.: Canad.J.Chem.Eng., 53, 150 (1975)
5. Mensing, W.; Schügerl, K.: Chem.Ing.Tech., 42 (12), 837 (1970)
6. Streicher, R.; Schügerl, K.: Chem.Eng.Sei., 32, 23 (1977)
7. Zimmermann, V.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: Chem.Ing.Tech. 52 (3), 259 (1980)
8. Zimmermann, V.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: Proceed.Intern. Solv.Extraction Conf., Liege, 80-18 (1980)
9. Zimmermann, V.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: Chem.Eng.Comm., 7, 95 (1980)
10. Schügerl, K.; Dimian, A.: Chem.Eng.Sei., 35, 963 (1980)
11. Streicher, R.: Dissertation, UNI Hannover (1975)
12. Brauer, H.; Mewes, D.: Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen, Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt (1971)
13. Röhm & Haas Comp., Philadelphia; Amberlite/LA-2, technical notes
14. Hänsel, R.; Schlichting, E.: Diplomarbeit, Inst.f.Techn. Chemie d. UNI Hannover, (1981)
15. Reschke, M.: Diplomarbeit, Inst.f.Technische Chemie, UNI Hannover, (1980)
16. Bumbullis, W.: Schwerpunktspraktikum, Inst.f.Technische Chemie, UNI Hannover, (1977)
17. Li, N.N.: US-Patent 3,410,794 (1968)
18. Völkel, W.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: J.Membr.Sci., 6, 19 (1980)
19. Halwachs, W.; Schügerl, K.; Chem.Ing.Tech., 50 (10), 767 (1978)
20. Halwachs, W.; Flaschel, E.; Schügerl, K.; J.Membr.Sci., 6, 33 (1980)
21. Halwachs, W.; Völkel, W.; Schügerl, K.: Proceedings Intern. Solvent Extraction Cont., Liege (1980)
22. Halwachs, W.; Völkel, W.; Brunner, G.; Schügerl, K.: Proceedings Intern. Symp. of Artificial Liver Support, Celle (1980)
23. Arndt, M.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: Biomed.Techn. 25, 278 (1980)
24. Nitsch, W.; Raab, M.; Wiedholz, R.: Chem.Ing.Tech. 45 (16), 1026 (1973)
25. Nitsch, W.; Kruis, B.: J.Inorg.Nucl.Chem., 40, 857 (1978)
26. Nitsch, W.; Kähni, J.G.: Ger.Chem. Eng., 3, 96 (1980)
27. Nitsch, W.; Weber, G.: Chem.Ing.Tech., 48(8), 715 (1976)
28. Nitsch, W.; Heck, K.D.: Wärme und Stoffübertragung, 9, 53 (1976)

## 6. Experimentelle Ergebnisse zur Reaktivextraktion

Die im folgenden diskutierten Ergebnisse experimenteller Art befassen sich vornehmlich mit Untersuchungen zur Reaktivextraktion von Einzeltropfen, die flüssigszintillationsmeßtechnisch verfolgt wurde. Hierbei stand die Extraktion von Dichlorphenol aus Xyloltropfen in ein wässriges Kontinuum im Mittelpunkt des Interesses, da sich die Ergebnisse an diesem System besonders eindrucksvoll und übersichtlich darstellen. Vergleichende Untersuchungen wurden in einer Rührzelle und in einer Extraktionskolonne mit pulsierten Böden durchgeführt.

### 6.1. Reaktivextraktion an freischwebenden Einzeltropfen

Bei flüssigszintillationsmeßtechnischen Untersuchungen beobachtet man durch die ionisierende Wirkung der verwendeten Radiotracer bzw. der externen  $\gamma$ -Strahlungsquelle ein gewisses Ausmaß an Radiolyse. Hierdurch hervorgerufene Änderungen der Impulsrate müssen quantifiziert werden, da sonst mit einer Verfälschung der Meßergebnisse zu rechnen ist. Abb.6.1 demonstriert die radiolytische Wirkung von 100 mCi Am-241 gemessen anhand der relativen Impulsrate pro Zeiteinheit. Diese Messungen wurden mit 200  $\mu$ l Szintillatorlösung in einem Glasgefäß durchgeführt, so daß der Verlust von Szintillator durch Stoffübergang oder Tropfenauflösung auszuschließen war. Die Szintillatorkonzentration betrug hierbei 4 g/l PPO + 0,04 g/l POPOP.  $I_0$  ist die Anfangszählrate zu Beginn der Messung.

Der Abstand der Probelösung von der  $\gamma$ -Strahlungsquelle betrug 2-3 cm. Dies ist auch der normale Arbeitsabstand eines freischwebenden Tropfens vom externen Standard. Nur aufgrund der langen Messzeiten erkennt man ein deutliches Absinken der relativen Impulsrate um 2 % in 10 Stunden. Der anfängliche Verlust an Impulsrate beläuft sich auf 0,8 ppm/s. Diese geringen radiolytischen Effekte sind im Hinblick auf die Auswertung der szintillationstechnisch durchgeführten Reaktivextraktionsexperimente völlig zu vernachlässigen. Die Feststellung dieser Tatsache bildet jedoch die Basis für alle Konzentrationsmessungen über den Quencheffekt.

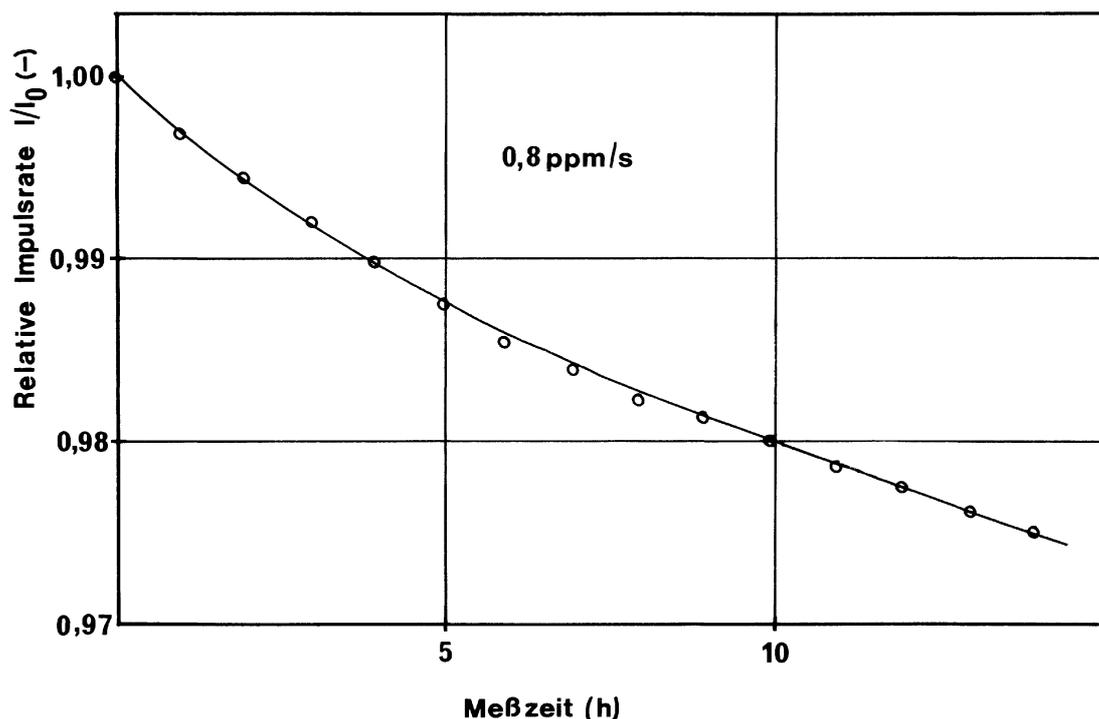


Abb. 6.1.: Szintillator-Radiolyse durch 60 keV  $\gamma$ -Strahlung (Am-241)

In Abb.6.2. ist die maximale Tropfenzählrate  $I_0$  (ohne Quencher) als Funktion der Tropfengröße doppellogarithmisch aufgetragen. Es resultiert eine strenge Proportionalität zwischen Impulsrate und Tropfengröße; die Steigung der Geraden ist 1. Die Meßempfindlichkeit beträgt 115 Impulse /( $\mu\text{l}\cdot\text{s}$ ) bei Verwendung von 100 mCi Am-241. Die Untergrundstrahlung ist unabhängig vom Tropfenvolumen und beträgt etwa 30 Impulse/s. Da flüssigszintillationstechnische Meßmethoden im Hinblick auf die erhaltene Impulsrate pro Zeiteinheit den Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls unterliegen, wird die Genauigkeit der in einem definierten Zeitintervall aufgelaufenen Impulse  $n$  gegeben durch den Ausdruck  $1/\sqrt{n}$ .

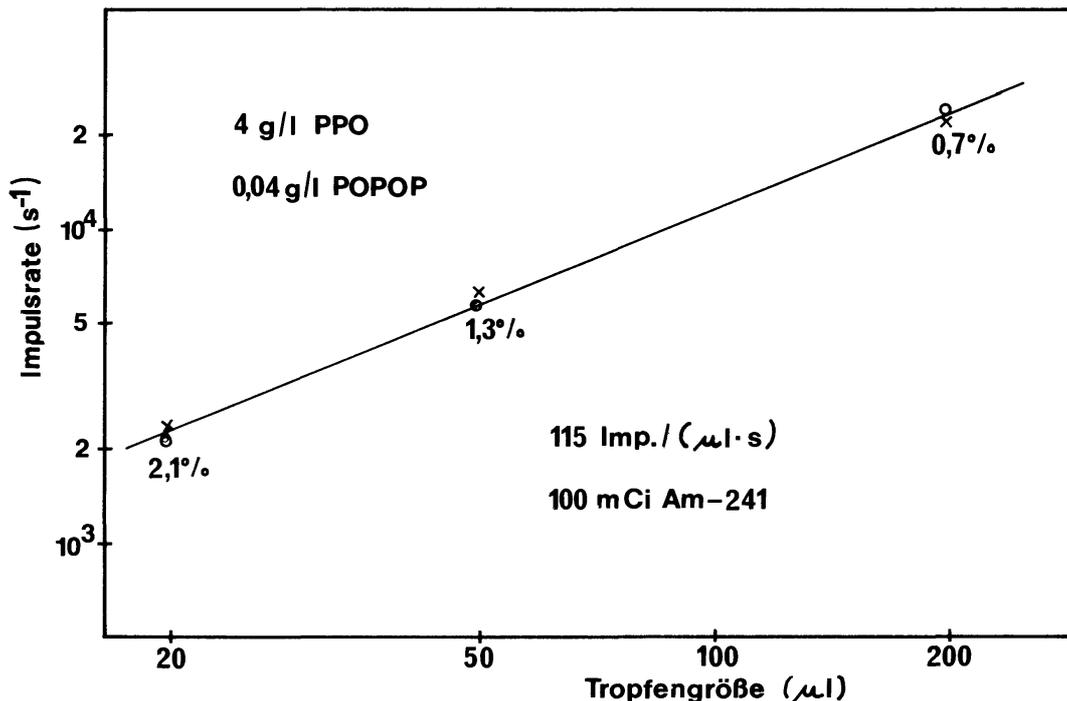


Abb.6.2.: Impulsrate  $I_0$  (ohne Quencher) als Funktion der Tropfengröße

Dies führt zu einer Abhängigkeit der Meßgenauigkeit von der Tropfengröße, dem gewählten Meßzeitintervall und der Quellstärke des  $\gamma$ -Strahlers. Da der instationäre Konzentrationsverlauf beim Stoffübergang aus Einzeltropfen über den Quencheffekt und damit über eine veränderliche Impulsrate gemessen wird, verändert sich die Meßgenauigkeit auch im Verlaufe einer Einzelmessung. Beim Stoffübergang aus dem Tropfen in das Kontinuum steigt sie zum Ende der Extraktion hin (Phenol-, Dichlorphenolsystem); bei der Reaktivextraktion aus dem Kontinuum in den Tropfen hinein ist sie dagegen zu Anfang der Extraktion am größten (Salicylsäure-LA2-System). Ist die zur Verfügung stehende Impulsrate bei einer vorgegebenen Tropfengröße nicht ausreichend, so muß entweder das Meßzeitintervall oder die Quellstärke des anregenden  $\gamma$ -Strahlers vergrößert werden. Die Meßgenauigkeit ist in Abb.6.2. Für 20, 50 und 200  $\mu\text{l}$ -Tropfen verzeichnet.

### 6.1.1. Auflösung von Xyloltropfen

Die Messungen für die nichtreaktive Auflösung eines Xyloltropfens in einem wässrigen Kontinuum sind insofern von Bedeutung, als ein Transportwiderstand nur im Kontinuum auftritt. Abb.6.3. zeigt die Impulsrate als Funktion der Zeit für einen schrumpfenden Xyloltropfen.

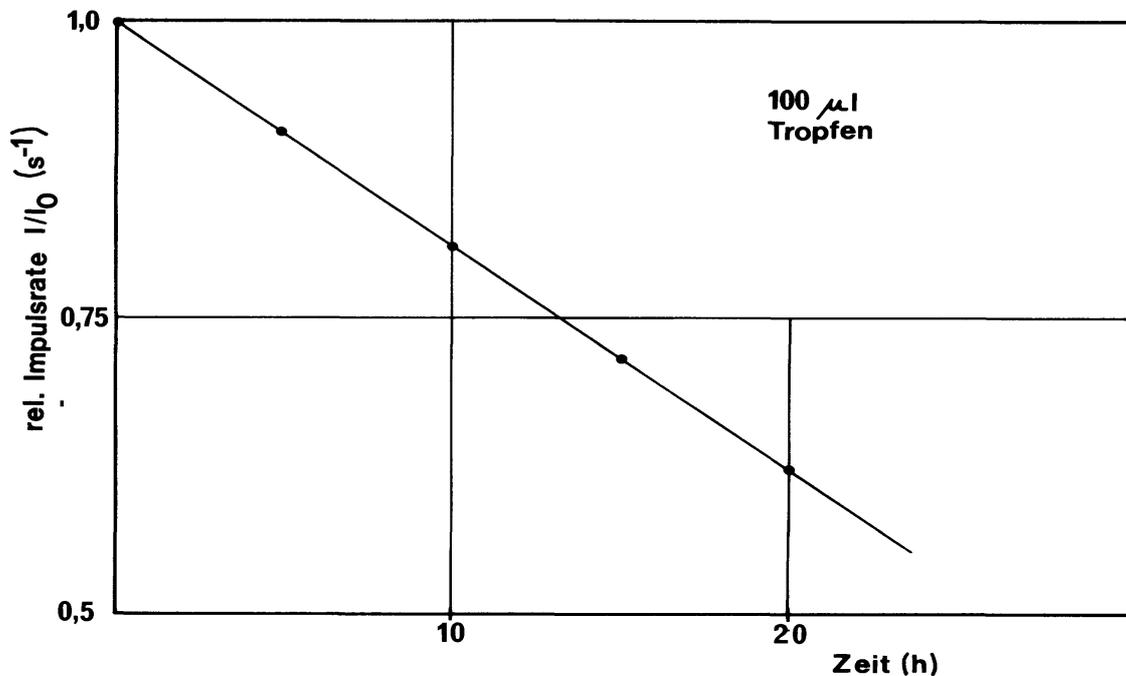


Abb .6.3. : Auflösung eines 100 µl-Xyloltropfens

Die nachfolgende Übersicht enthält Tropfendaten und die aus dem Kurvenverlauf Abb.6.3. ermittelte Molenstromdichte und den Stoffübergangskoeffizienten der kontinuierlichen Phase.

Tropfenvolumen	100 µl
Tropfenoberfläche	1,04 cm <sup>2</sup>
gemessen Verteilungskoeffizient	4420
Volumenabnahme	5,3 ppm/s
Molenstromdichte	$4,1 \cdot 10^{-9}$ mol/(cm <sup>2</sup> s)
$k_c$ (nur Anströmfläche wirksam)	$4,8 \cdot 10^{-3}$ cm/s
$k_c$	$2,4 \cdot 10^{-3}$ cm/s

Für  $k_c$  ist außer dem herkömmlichen errechneten noch ein Wert angegeben, der sich unter der Annahme ergibt, daß nur die angeströmte Fläche des Tropfens für den Stoffaustausch wirksam ist. Diese Annahme ist zwar eine grobe Näherung, jedoch zeigten Filmaufnahmen zum Stoffübergang von Phenolphthalein aus Xylol in eine verdünnte Natronlaugelösung, daß die Grenzschichtdicke auf der angeströmten Seite des Tropfens so dünn ist, daß keine Farbreaktion erkennbar wird. Im Gegensatz dazu zieht der Tropfen auf seiner Rückseite eine intensiv purpurrot gefärbte Schleppe hinter sich her. Die Konvektion des Kontinuums ist somit auf der Stirnseite des Tropfens wesentlich stärker wirksam als auf dessen Rückseite.

Aus Abb.6.3. ist zu ersehen, daß die Tropfenschrumpfung (im Bereich bis 50%) nicht nach einem exponentiellen Zeitgesetz, sondern quasilinear mit der Zeit erfolgt. Die Ursache hierfür ist in der Konstanz der Xylolkonzentration im Tropfen zu sehen. Es sei an dieser Stelle nochmal erwähnt, daß jede experimentell erhaltene Extraktionskurve sich aus 500-1000 Einzelwerten zusammensetzt, von denen jeweils nur einige wenige zur Verdeutlichung des experimentellen Charakters der Kurven in den entsprechenden Abbildungen eingezeichnet sind. Dies gilt für alle Reaktivextraktionskurven in Abschnitt 6.1.

## 6.1.2. Dichlorphenol-Reaktivextraktion

Bei der Reaktivextraktion von 2,4-Dichlorphenol (DCP) aus Xylol als disperser Phase in ein wässriges Kontinuum, bestehend aus verdünnter Natronlauge unterschiedlicher Konzentrationen, liegt der Hauptwiderstand gegen den Stofftransport im nichtreaktiven System fast vollständig auf Seiten der kontinuierlichen Phase. Aus diesem Grunde eignet sich das DCP/NaOH-System in hervorragender Weise zur Untersuchung momentan ablaufender Reaktivextraktionsvorgänge. Selbst Enhancement-Faktoren von 100 sind in diesem System noch gut experimentell verifizierbar. Die chemische Momentanreaktion von DCP mit NaOH findet ausschließlich im Kontinuum statt, da NaOH in Xylol nicht löslich ist. Der eigentliche Reaktionsort ist die extrem dünne, den Tropfen umgebende Diffusionsgrenzschicht.

Daß der Transportwiderstand der dispersen Phase im nichtreaktiven System vernachlässigbar ist, bedeutet nicht, daß im reaktiven System (mit NaOH) ähnliche Verhältnisse gelten. Im Gegenteil, im reaktiven System kann der Gesamtwiderstand nur bis auf den verbleibenden Restwiderstand der dispersen Phase abgebaut werden. Der Widerstand der dispersen Phase gewinnt somit bei wachsendem Einfluß der chemischen Reaktion in der kontinuierlichen Phase zunehmend an Bedeutung. Wie noch gezeigt wird, läßt sich experimentell eindeutig belegen, wann der Widerstand der kontinuierlichen Phase durch die chemische Reaktion vollständig abgebaut ist. Ist der Transportwiderstand durch chemische Reaktion im Kontinuum vollständig abgebaut, so ist die Berechnung der entsprechenden Widerstandsgröße der dispersen Phase möglich, die zur Berechnung des maximalen systemspezifischen Stoffübergangs herangezogen werden kann. Hierdurch wiederum kann die minimale Extraktorgröße für den Reaktivextraktionsprozeß festgelegt werden.

In der nachfolgenden Tabelle 6.1.1. sind die experimentellen Randbedingungen für die DCP-Reaktivextraktion zusammengestellt.

Tropfenvolumen ( $\mu\text{l}$ )	Reynolds-Zahl	NaOH-Konzentration (mol/l)	mittlere maximale Impulsrate $I_0$ ( $\text{s}^{-1}$ )
20	258	-	
20	258	10-4	2149 $\pm$ 120; = 5,6% (N=12)
20	258	10-3	
20	258	10-2	
50	397	-	
50	397	10-3	5386 $\pm$ 261; = 4,8 % (N=10)
50	397	10-2	
200	660	10-3	23790 $\pm$ 793; = 3,3 % (N=6)

Tab.6.1.1.: DCP-Reaktivextraktion; Anfangskonzentration DCP: 0,1 mol/l

N ist die Zahl der Experimente, die hier zur vergleichenden Darstellung kommt. Man erkennt anhand der notierten Prozentzahlen, daß die Reproduzierbarkeit der Tropfenvolumina sehr gut ist. Für alle Reaktivextraktionsuntersuchungen an freischwebenden Einzeltropfen mit und ohne Reaktion wurden jeweils Messungen für verschiedene Tropfengrößen durchgeführt, um den Einfluß der Hydrodynamik von disperser Phase und Kontinuum auf den Gesamtprozeß zu verdeutlichen. Unterschiedliche hydrodynamische Verhältnisse für eine einzige Tropfengröße lassen sich experimentell nicht realisieren, da im Einzelfall immer die Auftriebskräfte des Tropfens mit den Zähigkeitskräften zwischen Tropfen und Umgebung im Gleichgewicht stehen müssen. Somit ist ein gegebenes Tropfenvolumen immer mit einer definierten Reynolds-Zahl verknüpft. Die Bedeutung der Fluidodynamik für die Extraktion aus Einzeltropfen geht auch aus Abb.6.4. hervor.

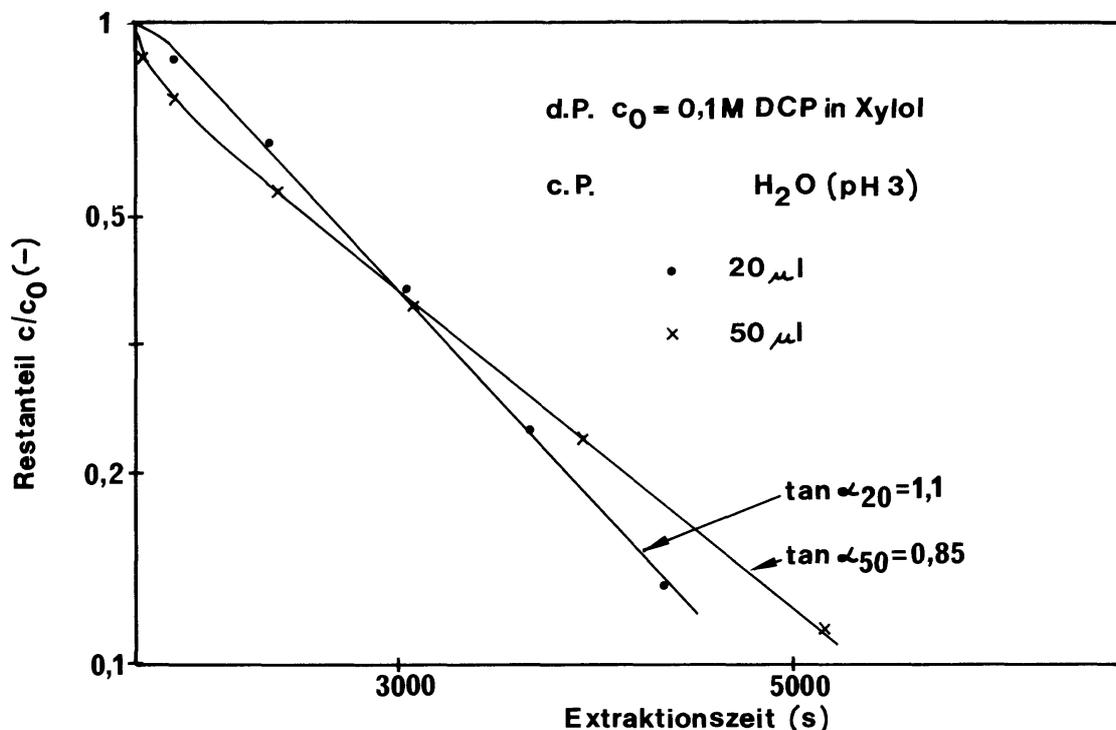


Abb.6.4.: Extraktion von DCP aus Xylol bei verschiedenen Tropfengrößen

Der Restanteil ist als Funktion der Extraktionszeit dargestellt. Das wässrige Kontinuum wurde zur Vermeidung einer Dissoziation des DCP mit Schwefelsäure auf pH 3 eingestellt, um sicher zu gehen, daß der Stoffübergang rein physikalisch erfolgt. Nach einer vergleichsweise kurzen Einlaufperiode wird der Stoffübergang quasi-stationär, erkenntlich am linearen Verlauf der Extraktionskurve bei halblogarithmischer Auftragung. Das Verhältnis der Steigungen  $\tan \alpha_{20}/\tan \alpha_{50}$  beträgt 1,29. Wären die Tropfen ideal durchmischt, müßte aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Phasengrenzfläche  $a = F/V_T$  ein Verhältnis von 1,35 resultieren. Hieraus muß unmittelbar geschlossen werden, daß der größere Tropfen stärker zirkuliert, in ihm der Vermischungseffekt intensiver ist. Die Erscheinung, daß größere Tropfen stärker zirkulieren als kleinere ist seit langem in der Literatur bekannt, bislang jedoch für Einzeltropfen nur photographisch nachgewiesen worden. Die Reynolds-Zahlen für den 20- und 50 µl-Tropfen betragen 258 bzw. 397.

Aus den Extraktions-Zeit-Kurven in Abb.6.4. läßt sich der Stoffdurchgangskoeffizient als Funktion der Extraktionszeit für beide Tropfengrößen berechnen. Diese Zusammenhänge sind in Abb.6.5. dargestellt. Hier ergibt sich erwartungsgemäß für den kleineren Tropfen ein etwas höherer Stoffdurchgangskoeffizient  $k_t$ . Der Wert wurde unter Zuhilfenahme der angeströmten Halbkugeloberfläche berechnet, ist somit doppelt so groß wie der aus der automatischen Auswertung direkt erhaltene Wert. Dies gilt für alle in Abschnitt 6.1 angegebenen Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$ .

Stellt man der rein physikalischen Extraktion entsprechende Reaktivextraktionsprozesse gegenüber, so fällt zunächst bei Vergleich von Abb.6.4. mit Abb.6.6. auf, daß der Stofftransport erheblich schneller erfolgt. Weiterhin ist die Reaktivextraktion von DCP mit verschiedenen NaOH-Konzentrationen im Kontinuum (verschiedene pH) im Bereich von etwa pH 10 bis pH 12 extrem stark pH-abhängig. Unterhalb pH 8-9 geht der reaktionsgekoppelte Transport im Hinblick auf die Extraktionsgeschwindigkeit in den rein physikalischen Prozeß über, oberhalb von pH 12 dagegen ist der Widerstand der kontinuierlichen Phase offenbar vollständig abgebaut, erkenntlich am linearen Verlauf der Extraktionskurve in der halblogarithmischen Auftragung (50 µl Tropfen, pH 12).

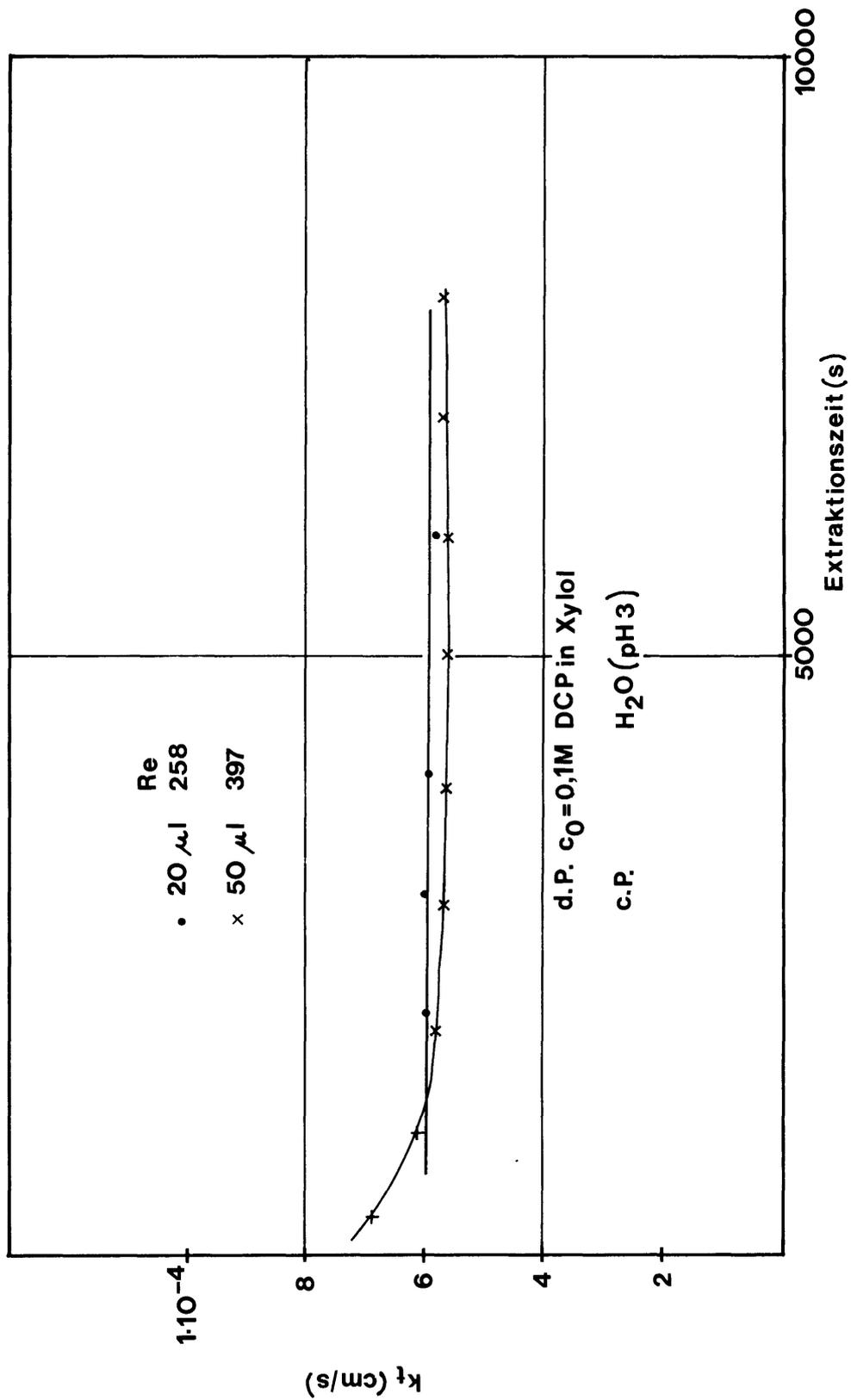
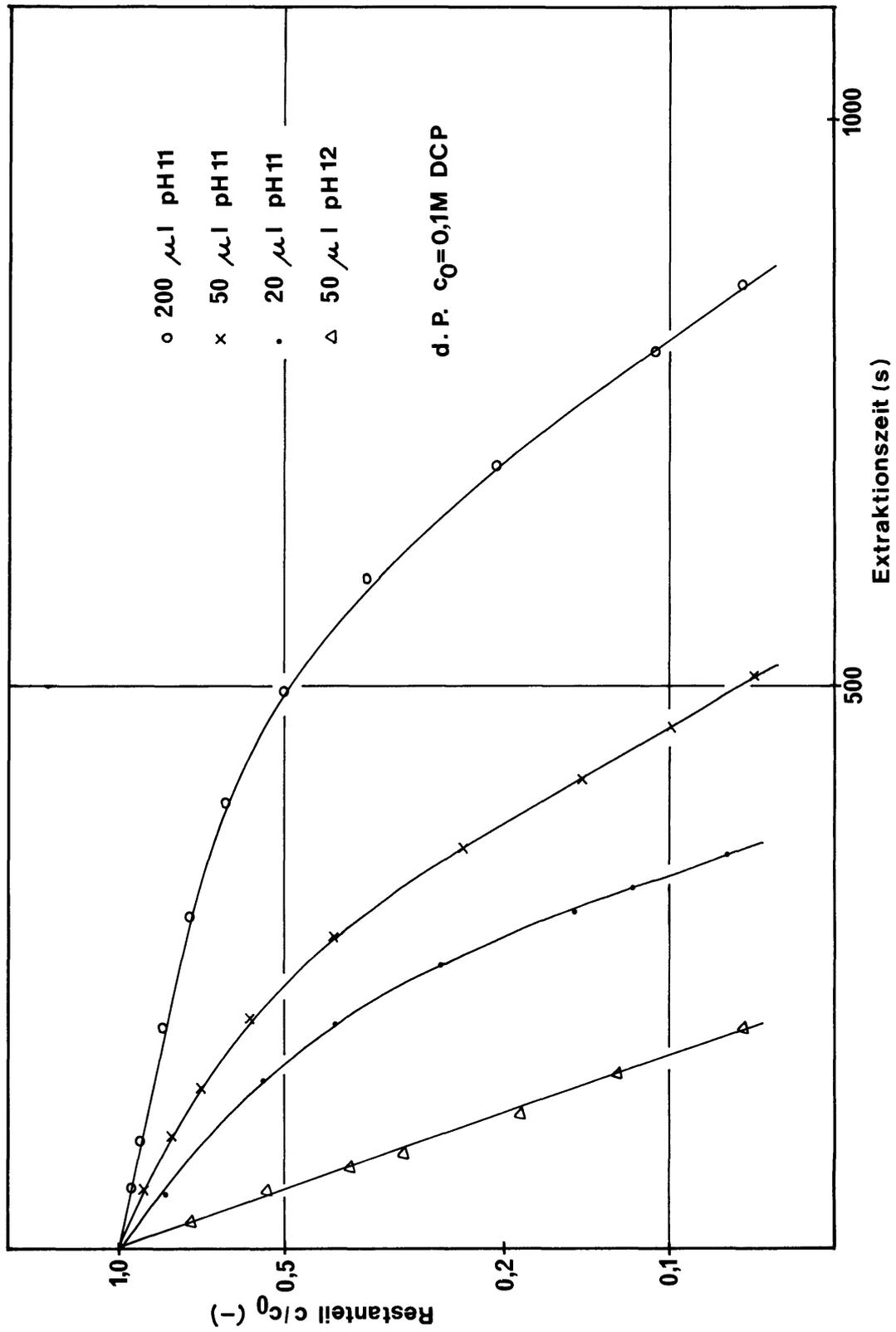


Abb.6.5.: Instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten (ohne Reaktion)

Abb.6.6.: Verlauf des Restanteils bei der Einzeltropfen-Reaktivextraktion von Dichlorphenol



Bei pH 11 im Kontinuum tritt offenbar im Verlaufe der Reaktivextraktion mit wachsendem Extraktionsgrad eine zunehmende Reaktionsbeschleunigung auf, sehr deutlich erkennbar an den gekrümmten Extraktionskurven, deren Steigung mit wachsendem Extraktionsgrad größer wird.

Diese Zusammenhänge werden noch deutlicher anhand von Abb.6.7., die wiederum die entsprechenden Stoffdurchgangskoeffizienten als Funktion der Extraktionszeit enthält. Die Stoffdurchgangskoeffizienten bei pH 11 im Kontinuum wachsen mit der Zeit bzw. mit dem Extraktionsgrad exponentiell an um dann schließlich in ein Plateau überzugehen.

Im Endbereich von  $k_t$  als Funktion der Zeit ist der Stoffübergangswiderstand im Kontinuum vollständig abgebaut und  $k_t$  entspricht  $k_d$ . (Symbole s. Abschnitt 3). Anhand der in Abb.6.7. dargestellten Ergebnisse ist es zum erstenmal gelungen zu zeigen, wie im Verlaufe eines Reaktivextraktionsprozesses der Widerstand in einer Phase vollständig abgebaut wird. Dies ist direkt anhand der Kurvenverläufe ersichtlich. Diese Zusammenhänge sind bei analogen Reaktivextraktionsprozessen zu beachten, da sie im Hinblick auf den Extraktor auslegungstechnische Konsequenzen nachsichziehen: Der Reaktor bei einer Reaktivextraktion kann wesentlich kleiner sein als der entsprechende Extraktor der analogen nicht-reaktionsgekoppelten Extraktion. Es zeigt sich insbesondere, daß kleinere Tropfen schneller den Plateauwert von  $k_t$  erreichen, als große Tropfen.

Entscheidend für die Reaktionsbeschleunigung der bimolekularen Momentanreaktion von DCP mit NaOH sind die augenblicklichen Konzentrationen von NaOH im Kontinuum und DCP an der dispersseitigen Phasengrenze bzw. in grober Näherung dem DCP-Restanteil im Tropfen. Da die Extraktion aus kleinen Tropfen schneller erfolgt und somit der Restanteil als Funktion der Zeit bei kleineren Tropfen schneller abnimmt steigen auch die Stoffdurchgangskoeffizienten mit abnehmender Tropfengröße schneller an. Dies ist ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Extraktorauslegung.

Der 50  $\mu$ l-Tropfen in pH 12 läuft sogar vor Erreichen eines stationären Wertes von  $k_t$  durch ein leichtes Maximum. Eine Erklärung hierfür könnte sein, daß der Transportwiderstand in der kontinuierlichen Phase durch die Reaktion abgebaut wird, bevor noch eine Verarmung an Übergangskomponente im Tropfeninneren in der Nähe der Phasengrenzfläche auftreten kann. Die Triebkraft für die Stoffübertragung ist somit besonders hoch. Mit zunehmender Zeit dagegen werden die mittleren Diffusionswege im Tropfen länger, so daß der Stoffdurchgangskoeffizient wiederum abnimmt.

Bei allen experimentellen Untersuchungen zur Einzeltropfen-Reaktivextraktion zeigte sich, daß bei hohen Extraktionsgraden bzw. langen Extraktionszeiten der Stoff durchgangskoeffizient einen konstanten Wert annimmt, so daß in Anlehnung an die Zweifilmtheorie mit effektiven (konstanten) Diffusionswegen gerechnet werden darf.

Abb.6.8. zeigt die entsprechenden Molenstromdichten für 20-, 50- und 200  $\mu$ l-Tropfen in pH 11 bzw. pH 12. Auffällig ist, daß alle Molenstromdichten, außer im Falle des 20  $\mu$ l-Tropfens, ein Maximum durchlaufen. Es übersteigt in diesem Fall der Zugewinn im Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  den Abbau der mittleren Konzentration im Tropfen durch die Extraktion. Die Lage des Maximums verschiebt sich mit zunehmender Tropfengröße in Richtung auf längere Zeiten und mit zunehmendem pH in Richtung auf kürzere Extraktionszeiten. Die Lage und Ausbildung der Maxima ist damit auch eine Folge der unterschiedlichen Fluidynamik verschiedener Tropfengrößen.

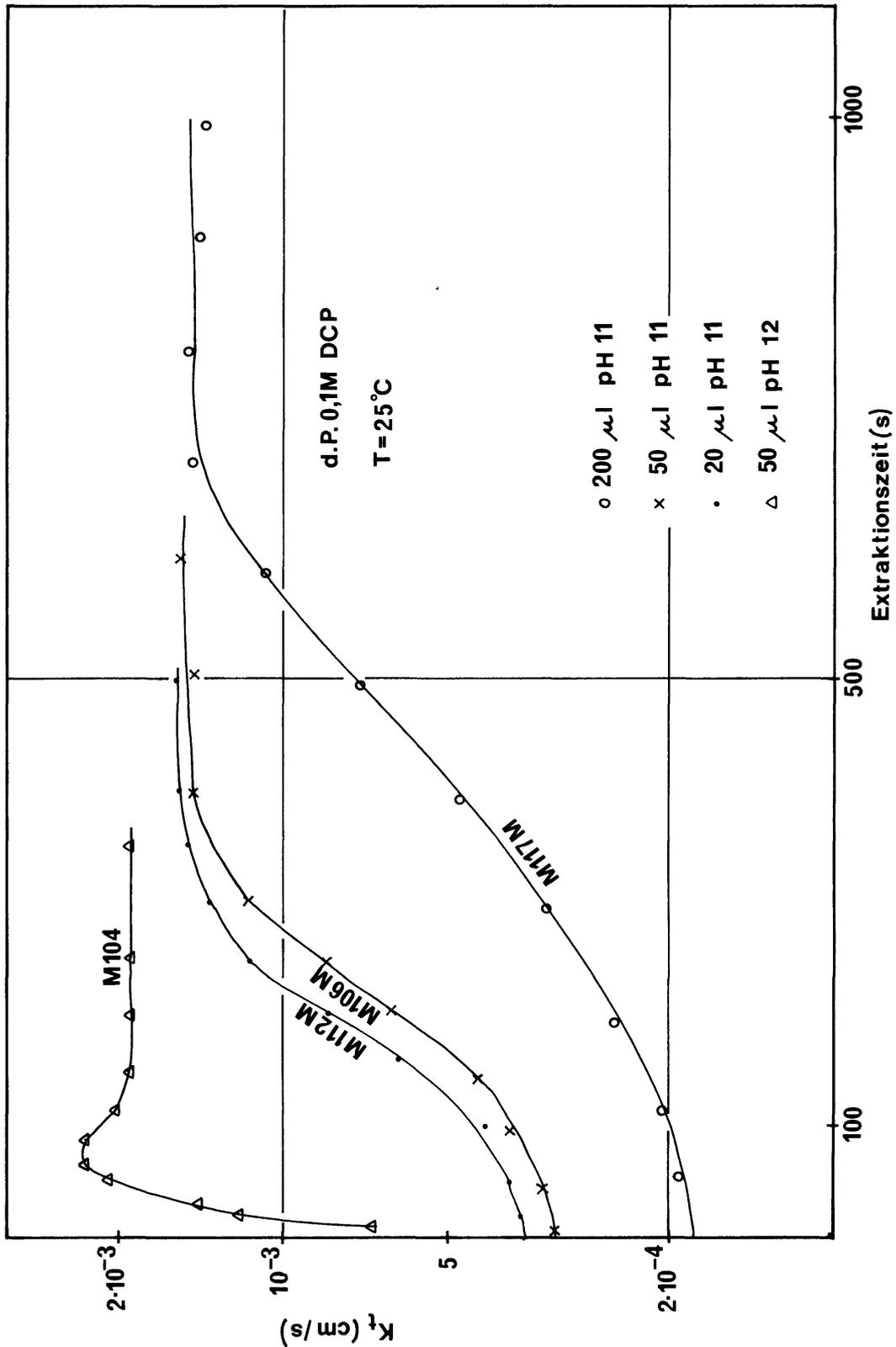


Abb.6.7.: Einzeltropfenreaktivextraktion von Dichlorphenol;  
instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten

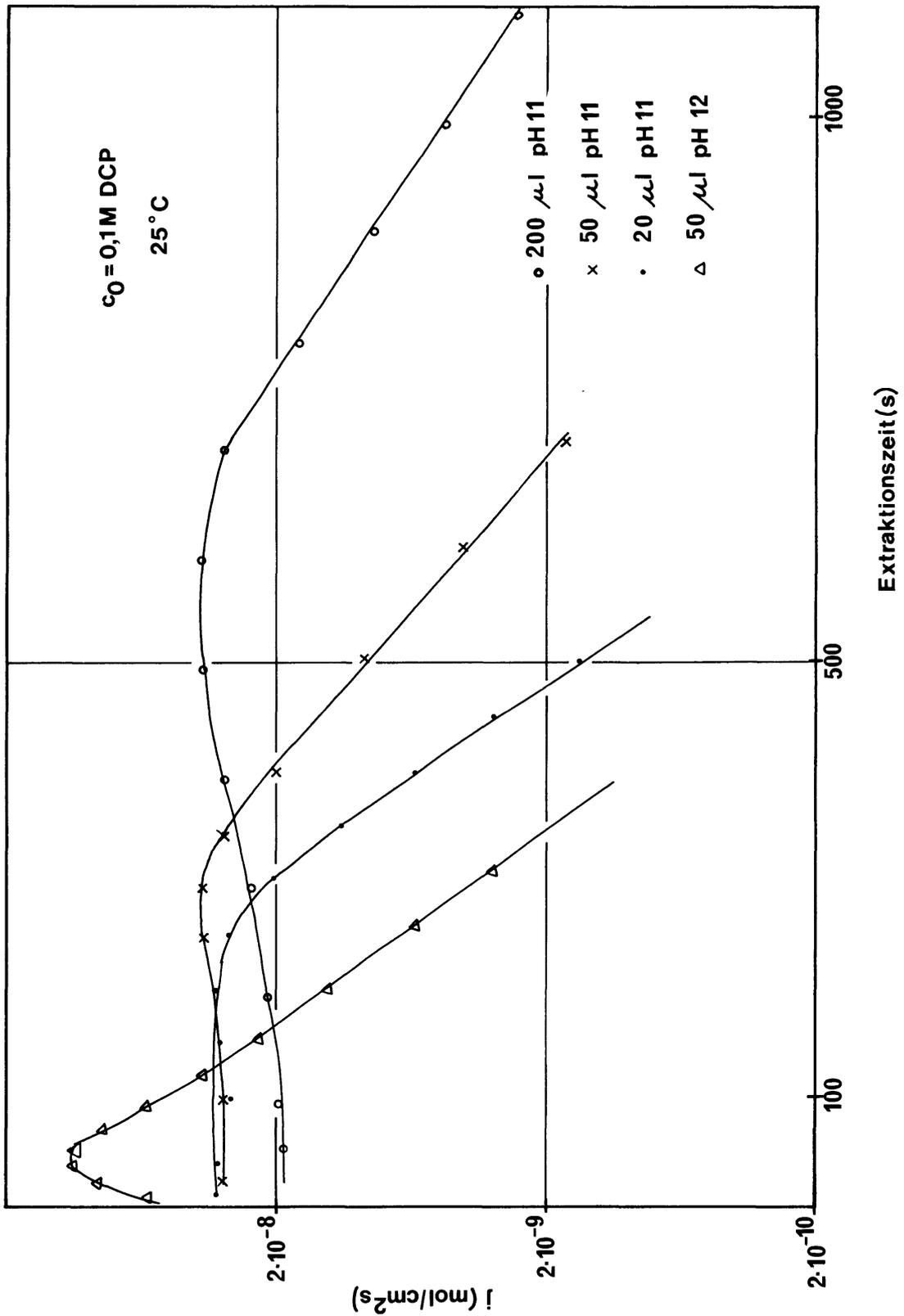


Abb.6.8.: Einzeltropfenreaktivextraktion von Dichlorphenol; Molenstromdichten

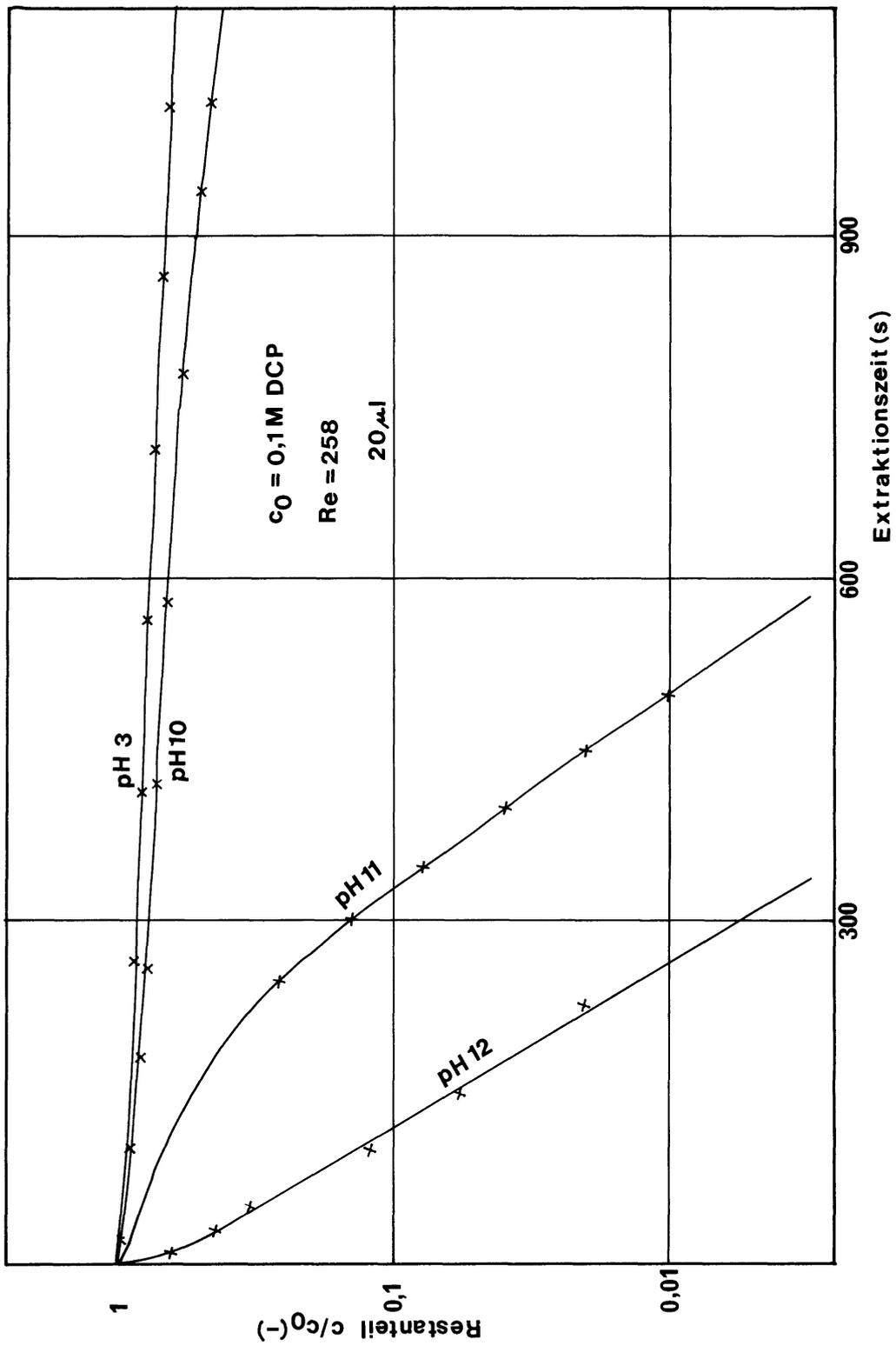


Abb.6.9.: Restanteilverlauf bei der Einzeltropfenreakivextraktion von Dichlorphenol

Vergleicht man dagegen identische Tropfengrößen bei unterschiedlichem pH der kontinuierlichen Phase, liegt in jedem Fall die gleiche Fluidodynamik vor. Im Falle von 20 µl-Xyloltropfen beträgt die Reynolds-Zahl 258. Abb.6.9. zeigt den Restanteil-Verlauf als Funktion der Extraktionszeit für die pH-Werte 3, 10, 11 und 12. Die Reaktivextraktion bei pH 10 unterscheidet sich zunächst von der nichtreaktionsgekoppelten Extraktion nur unwesentlich, wird aber zu längeren Zeiten hin immer deutlicher. Bei höheren pH-Werten bewirkt die chemische Reaktion wiederum eine ganz erhebliche Steigerung der Extraktionsgeschwindigkeit. So beträgt nach 500 s der Restanteil im Tropfen für pH 3 80 %, für pH 10 71 % und für pH 11 nur noch 1 %. Der Restanteil für pH 12 im Kontinuum ist nach 500 s meßtechnisch nicht mehr von 0 unterscheidbar.

Besonders deutlich wird in dieser Abbildung wiederum die extraktionsgradabhängige Reaktionsbeschleunigung für den Kurvenverlauf bei pH 11, erkenntlich an der wachsenden Steigung der Meßkurve.

Aus den in Abb.6.9. dargestellten Extraktionskurven wurden wiederum die Stoffdurchgangskoeffizienten abgeleitet; siehe Abb.6.10. Bei pH 3 ergibt sich ein konstanter Wert für  $k_t$  von  $6 \cdot 10^{-5}$  cm/s. Bei pH 10 durchläuft die disperse Phase offenbar zunächst erst eine instationäre Anlaufphase bis etwa 250 s, da die geringe Reaktandenkonzentration im Kontinuum ( $10^{-4}$  mol/l NaOH) nur zu einem langsamen Aufbau von Konzentrationsgradienten innerhalb des Tropfens führt.

Derartige instationäre Anlaufphasen wurden auch für die Phenolextraktion mit und ohne Reaktionskopplung gefunden. Sie treten offenbar immer dann auf, wenn zu Beginn eines Extraktionsprozesses die mittleren, d.h. effektiven Diffusionswege sowohl im Tropfen als auch in der Diffusionsgrenzschicht (entsprechend dem Modell von Toor-Marchello) noch keinen konstanten Wert erreicht haben. Nach Durchlaufen des Minimums steigt der Stoffdurchgangskoeffizient bei pH 10 bei hohen Extraktionsgraden dann allerdings sehr schnell an.

Anhand der für pH 11 gültigen Kurve könnte man den Eindruck gewinnen, daß der Stoffdurchgangskoeffizient von einem kleinen Wert bei kurzen Extraktionszeiten in das bereits diskutierte Plateau mit einem höheren Wert ( $2 \cdot 10^{-3}$  cm/s) bei langen Extraktionszeiten übergeht. Bis 100 s hat jedoch noch kein allzu starker Triebkraftabbau stattgefunden, denn der Restanteil im Tropfen beträgt immerhin noch etwa 70 %, der Beschleunigungszuwachs ist im Anfangsbereich entsprechend gering. Bei pH 12 im Kontinuum überlagert sich wiederum die instationäre Anlaufphase und der sehr schnell erfolgende Transportwiderstandsabbau in der kontinuierlichen Phase. Dies hat zur Folge, daß der Stoffdurchgangskoeffizient direkt aus seinem instationären Anfangsbereich in den Plateauverlauf der Reaktivextraktion für lange Zeiten übergeht. Der verbleibende Widerstand der dispersen Phase beträgt  $2 \cdot 10^{-3}$  cm/s für den 20 µl-Tropfen bei  $Re = 258$ .

In Abb.6.11. sind wiederum die analogen Molstromdichteverläufe als Funktion der Reaktionszeit bei verschiedenen pH-Werten im Kontinuum dargestellt. Aufgrund der kurzen Diffusionswege im 20 µl-Tropfen treten hier keine Maxima auf, wie das bei größeren Tropfen von 50 und 200 µl offensichtlich der Fall ist (vgl. Abb.6.8.). Interessant ist wiederum der Kurvenverlauf bei pH 11, wo der Triebkraftverlust durch Konzentrationsabbau durch einen wachsenden Stoffdurchgangskoeffizienten kompensiert wird und die Molstromdichte somit über lange Zeit konstant ist.

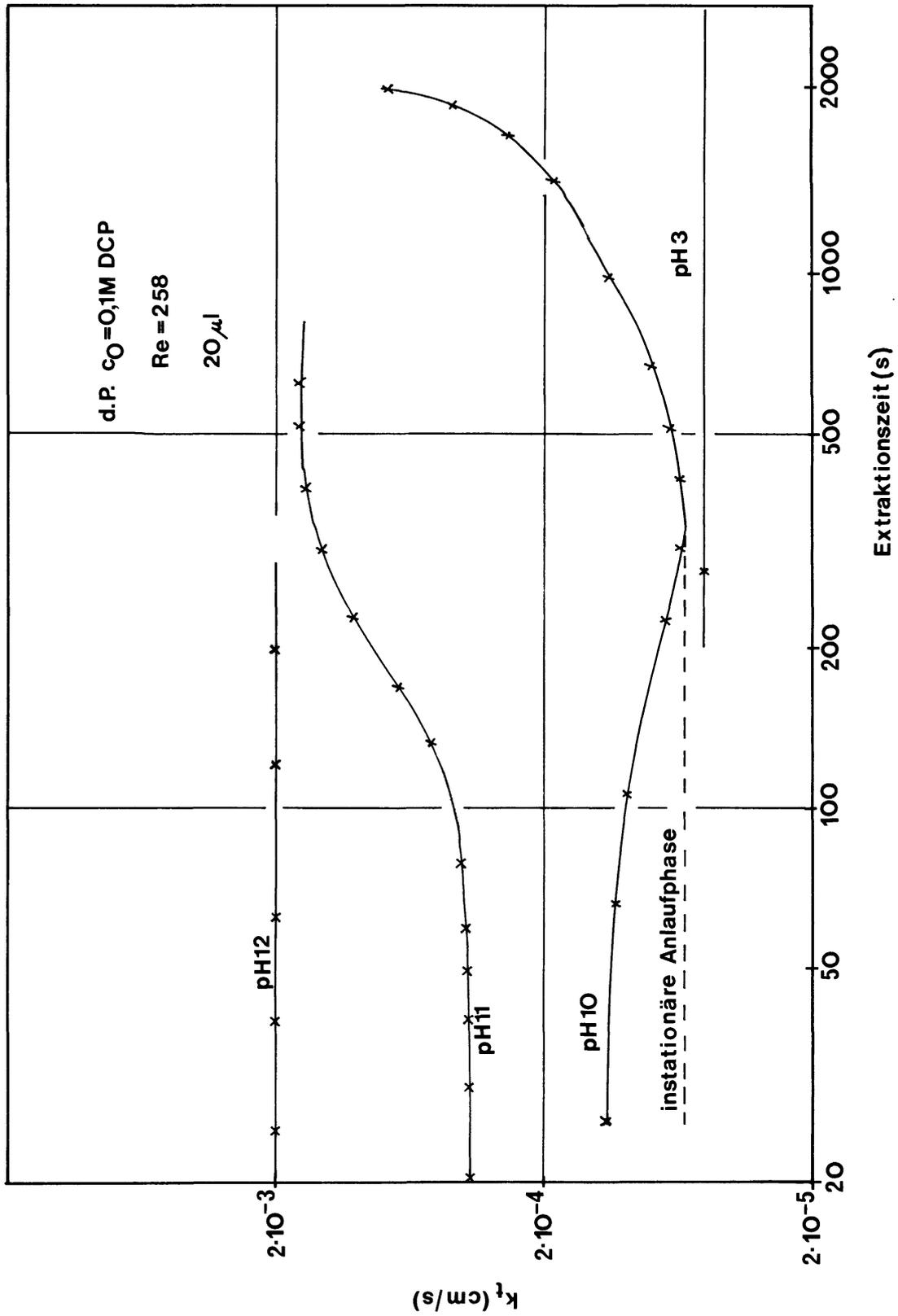


Abb.6.10.: Einzeltropfenreakivextraktion von Dichlorphenol;  
Stoffdurchgangskoeffizienten

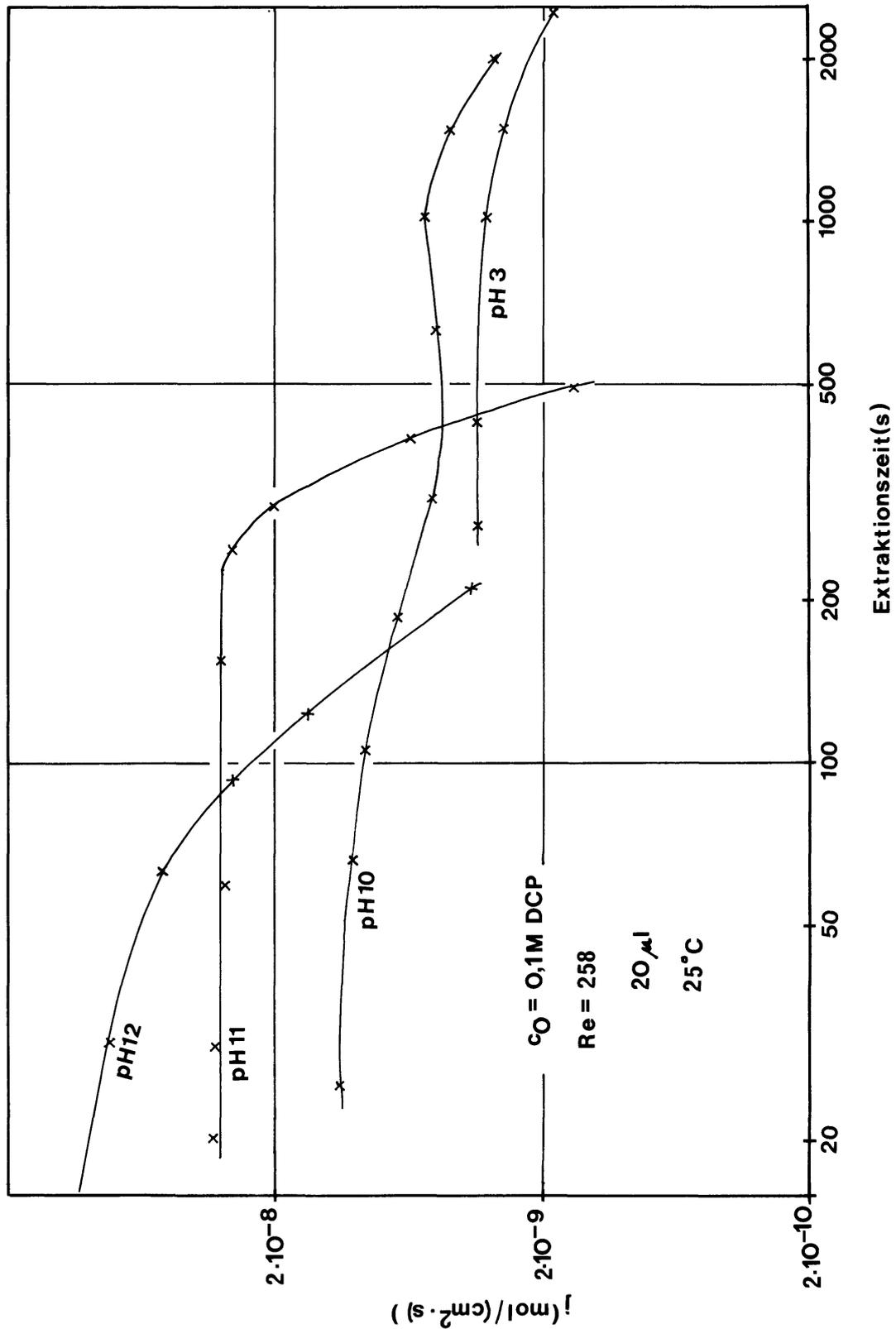


Abb.6.11.: Einzeltropfenreaktivextraktion von Dichlorphenol;  
Molenstromdichten

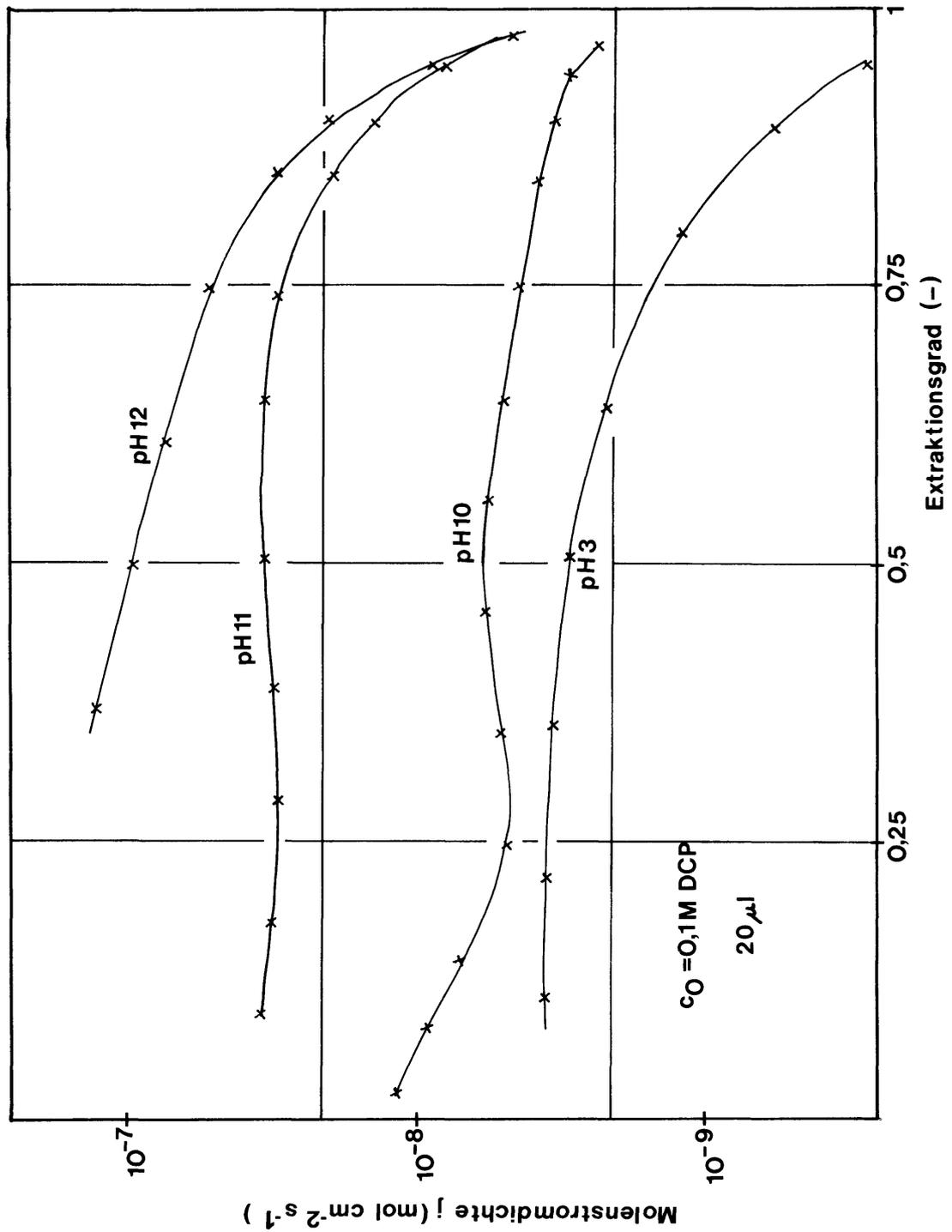


Abb.6.12.: Einzeltropfenreakivextraktion von Dichlorphenol;  
Molenstromdichte als Funktion des Extraktionsgrades

Abb. 6.12. gibt die an 20 µl Xyloltropfen gemessene Molstromdichte für verschiedene pH-Werte des Kontinuums als Funktion des Extraktionsgrades wieder. Die größten Molstromdichten werden naturgemäß auch hier wieder wegen des vollständigen Transportwiderstandsabbaus in der kontinuierlichen Phase bei pH 12 erreicht. Bei sehr hohen Extraktionsgraden (> 98%) laufen die Kurven für pH 10,11 und 12 zusammen. Damit werden die Molstromdichten unabhängig von der Reaktandenkonzentration im Kontinuum. Folglich wird bei sehr hohen Extraktionsgraden der Transportwiderstand im Kontinuum schon bei pH 10 abgebaut.

In diesem Zusammenhang besonders wichtig ist das Produkt aus der NaOH-Konzentration im Kontinuum mit dem Verteilungsgleichgewicht  $H$ , dividiert durch die momentan noch vorhandene Restkonzentration von DCP im Tropfen. Dieser Quotient ist ein Maß für das Verhältnis der NaOH-Konzentration im Kontinuum zur DCP-Konzentration an der Phasengrenze auf der Seite des Kontinuums. Ist dieses Verhältnis sehr groß, folgt in jedem Fall ein vollständiger Transportwiderstandabbau im Kontinuum (vgl.hierzu Abschn.3.2.2.3. und Abb.3.2.9.). Bei vollständigem Abbau des Widerstandes der kontinuierlichen Phase lassen sich gemäß Zweifilmtheorie nach Gl.(5.4.) die Stoffübergangskoeffizienten  $k_d$  und  $k_c$  berechnen. Hierzu ist die Kenntnis des Verteilungskoeffizienten  $H$  als Funktion der Konzentration erforderlich. Er kann einer entsprechenden Darstellung in Abschn.11.1. entnommen werden.  $H$  ist für den Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 1 mmol/l DCP in H<sub>2</sub>O (pH 3) annähernd konstant und beträgt im Mittel 106. Mit diesem Wert für  $H$  läßt sich  $k_d$  für die Tropfengrößen 20, 50 und 200 µl durch Einsetzen in Gl.(5.4.) ( $k_c \Rightarrow \infty$ ) auswerten.

Die gefundenen Daten sind in Tab.6.13 zusammengefaßt.

$V_T$ (µl)	$k_d$ (cm/s)	$k_c$ (cm/s)	$k_t$ (cm/s) (ohne Reaktion)
20	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
50	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
200	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$

Tab.6.13: Stoffübergangs- und durchgangskoeffizienten für verschiedene DCP/Xylol-Tropfen

Ist  $k_d$  erst einmal bekannt, so läßt sich ebenfalls  $k_c$  aus den gemessenen Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  für den nichtreaktiven Transport berechnen. Diese Daten sind ebenfalls mit in Tabelle 6.13. aufgenommen.

Durch die Kenntnis der experimentell zugänglichen Stoffdurchgangskoeffizienten als Funktion der Zeit unter Reaktivextraktionsbedingungen sowie der nach Gl.(5.4.) berechneten Werte für  $k_c$  wird nun auch der Enhancement-Faktor als Funktion der Extraktionszeit berechenbar. Er ist für die verschiedenen Tropfengrößen unter den jeweiligen pH-Bedingungen im Kontinuum in Abb.6.14. dargestellt.

Die größten meßbaren Werte ergeben sich für 50 µl-Tropfen bei pH 12. Hier werden Werte für  $k_c$  über 0,5 cm/s gefunden. Vergleicht man den Verlauf des Enhancement-Faktors für 20 und 50 µl-Tropfen bei pH 11, so ergeben sich im Falle des 50 µl-Tropfens anfänglich größere Werte. Die Ursache hierfür muß darin gesehen werden, daß aufgrund der längeren Diffusionswege in größeren Tropfen die Konzentration der Übergangskomponenten in Richtung auf die Tropfenoberfläche stärker abfällt als bei kleineren Tropfen. Hierdurch wird die Überschußkonzentration des im Kontinuum befindlichen Reaktanden vergrößert, was nach Abschnitt 3.2.3. zu größeren Enhancement-Faktoren führen muß. Bei längeren Extraktionszeiten ( $t > 100$  s) überwiegt hingegen der Enhancementfaktor des 20 µl-Tropfens.

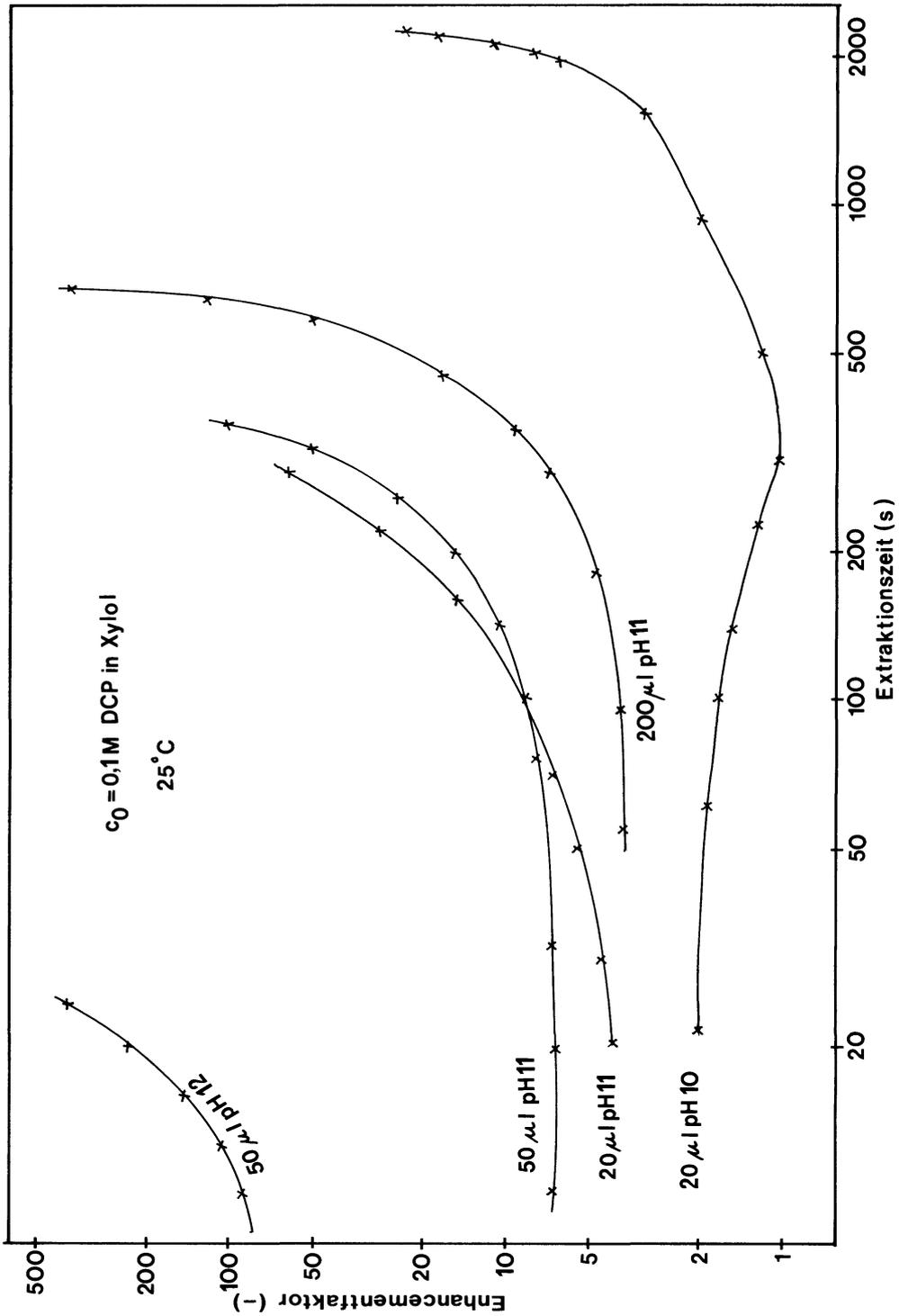


Abb.6.14.: Einzeltropfenreaktivextraktion von Dichlorphenol; Enhancementfaktoren

Dies steht nicht im Widerspruch zum eben Gesagten, sondern ist eine Folge der Tatsache, daß der 20 µl-Tropfen schneller extrahiert wird, die mittlere Konzentration der Übergangskomponenten somit schneller abgebaut wird als bei einem größeren Tropfen wegen der höheren spezifischen Phasengrenzfläche.

Geringere Konzentrationen im Tropfen im Vergleich zur Reaktandenkonzentration im Kontinuum führen aber wiederum zu höheren Enhancement-Faktoren. Beim 200 µl-Tropfen ist die spezifische Phasengrenzfläche noch geringer, so daß der Enhancement-Faktor hier noch langsamer anwächst. Andererseits sind aber auch die Anfangswerte für kleine Extraktionszeiten geringer als im Falle des 50 µl-Tropfens. Offenbar fällt die Konzentration in Richtung Phasengrenzfläche verglichen mit der mittleren Konzentration beim 200 µl-Tropfen aufgrund der stärkeren Mischungsbewegung durch interne Zirkulation (vgl.Kap.3.1.) nicht so stark ab. Beim 20 µl-Tropfen mit pH 10 im Kontinuum ist zunächst die Übergangskomponente selbst im Überschuß vorhanden. Die anfänglich kleinen Enhancement-Faktoren sind zurückzuführen auf die instationäre Anlaufphase während der die Konzentrationsgradienten in ihre quasistationären Werte übergehen. Nachdem dies geschehen ist und eine Reaktionsbeschleunigung sogar für einen gewissen Zeitraum nicht nachweisbar ist, beginnt sich die Reaktionskopplung auswirken, da inzwischen auch der Extraktionsgrad sehr hoch und die verbliebene mittlere Restkonzentration im Tropfen sehr niedrig geworden ist.

In der letzten Darstellung zur DCP-Einzeltropfen-Reaktivextraktion sind noch einmal die Enhancement-Faktoren aufgetragen, jedoch diesmal in Abhängigkeit des Quotienten  $c_{\text{NaOH}} \cdot H / c_{\text{DCP}}$ . Wie bereits kurz angeschnitten, sind dieses Konzentrationsverhältnis und die Fluidodynamik die beiden entscheidenden Größen, die den Wert des Enhancement-Faktors bestimmen; s. hierzu Abb. 6.15. Auch hier wiederum kann man den aus experimentellem Datenmaterial nach der quasistationären Zweifilmtheorie berechneten Kurven entnehmen, daß innerhalb der Tropfen in Richtung auf die Phasengrenze starke Konzentrationsgradienten auftreten müssen. So sollte beispielsweise bei einem Konzentrationsverhältnis von 1 der Enhancement-Faktor 2 sein (unter der Annahme, daß die Diffusionskoeffizienten von NaOH und DCP im Kontinuum gleich groß sind). Er beträgt jedoch tatsächlich 5,9. Dies Resultat ist dahingehend interpretierbar, daß die DCP-Konzentration an der Phasengrenze im Kontinuum nur noch etwa 20 % der NaOH-Konzentration von  $10^{-4}$  mol/l bei pH 10 beträgt oder die Diffusionskoeffizienten der Reaktionskomponenten entsprechend unterschiedlich sind (Abb.9.4.).

Bei größeren Tropfen und höheren Konzentrationsverhältnissen fällt dieser Konzentrationsabfall der Übergangskomponenten im Tropfen zur Phasengrenzfläche hin noch deutlicher aus. So sollte der Enhancement-Faktor im Falle des 200 µl-Tropfens und pH 11 bei einem Konzentrationsverhältnis von 4 den Wert 5 besitzen; er beträgt aber tatsächlich 229.

Zusammenfassend gesehen lassen die aus experimentellem Datenmaterial gewonnenen Enhancement-Faktoren den Schluß zu, daß zumindest im Fall bimolekular irreversibler Momentanreaktionen ein so kompliziertes Wechselspiel zwischen Fluidodynamik und Reaktion stattfindet, daß zwar eine Interpretation der gefundenen Daten möglich ist, jedoch eine annähernd exakte Vorhersage konkreter Werte für Enhancement-Faktoren bei vorgegebener Tropfengröße und Konzentrationsverhältnis spekulativ erscheint.

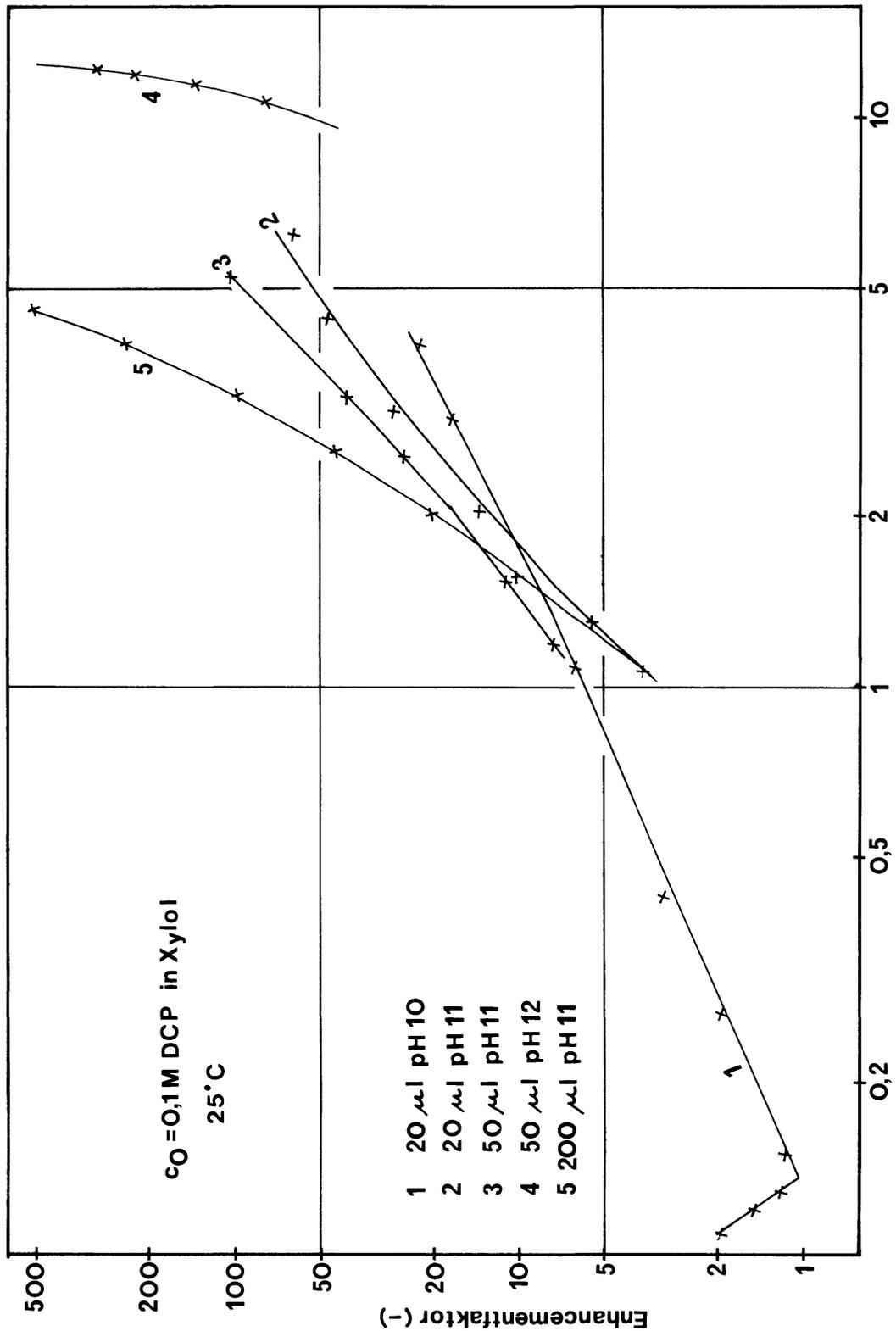


Abb.6.15.: Einzeltropfenreaktivextraktion von Dichlorphenol; Enhancementfaktor als Funktion des charakteristischen Konzentrationsverhältnisses

### 6.1.3. Einzeltropfenreakivextraktion von Phenol

In ähnlicher Weise wie für Dichlorphenol wurden auch hier zur Abdeckung unterschiedlicher hydrodynamischer Randbedingungen Untersuchungen mit 20, 50 und 200 µl Xyloltropfen durchgeführt. Tabelle 5.1. zeigt, daß der relative Widerstand der dispersen Phase in diesem System bereits 24 % beträgt, was fast ausschließlich auf den erheblich kleineren Verteilungs-koeffizienten  $H = 1,3$  zurückzuführen ist. Die vorweggenommenen Ergebnisse sind in Tab.6.16 zusammengestellt, das experimentell gesammelte Datenmaterial in den Abb. 6.17. - 6.19.

$V_T$ (µl)	$k_d$ (cm/s)	$k_c$ (cm/s)	$k_t$ (cm/s) (ohne Reaktion)
20	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
50	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
200	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Tab.6.16: Stoffübergangs- und durchgangskoeffizienten für verschiedene Phenol/Xylol-Tropfen

Dargestellt sind in diesen Abbildungen jeweils der Stoffdurchgangskoeffizient  $k_t$  in durchzogener Linie, sowie der Restanteil Phenol im Tropfen in durchbrochener Linie mit und ohne Reaktion für 20, 50 und 200 µl-Tropfen. Der reaktionsgekoppelte Stoffübergang wurde in allen Fällen mit einer im Vergleich zu den DCP-Untersuchungen höheren NaOH-Konzentration von 0,1 mol/l durchgeführt. Dies entspricht aufgrund der wesentlich höheren Löslichkeit von Phenol im wässrigen Kontinuum im Hinblick auf die Reaktionsbeschleunigung in etwa  $10^{-3}$  mol/l bei den Dichlorphenol-reaktivextraktionen. Nichtsdestoweniger weisen die Verläufe der Stoffdurchgangskoeffizienten als Funktion der Zeit einen anderen Kurvenverlauf auf.

Es fällt zunächst auf, daß alle Stoffdurchgangskoeffizienten, die sich auf den nichtreaktionsgekoppelten Stofftransport beziehen, vergleichsweise lange instationäre Einlaufphasen besitzen. Obwohl diese zeitliche Periode nur etwa 200 sec umfaßt, so erstreckt sie sich doch auf über 90 % Extraktionsgrad. Vereinfacht ausgedrückt erfolgt somit die nichtreaktionsgekoppelte Extraktion fast ausschließlich instationär; die in Tab.6.16. angegebenen Werte für  $k_t$  beziehen sich deshalb auch jeweils auf die Endwerte der Kurvenverläufe. Die experimentell meßbaren Anfangswerte liegen beim 200 µl-Tropfen um den Faktor 6 höher.

In ähnlicher Weise unterscheiden sich die Verläufe der Stoffdurchgangskoeffizienten bei Vorhandensein chemischer Reaktion von den in Abb.6.7. und 6.10. gezeigten Parametervläufen für die Dichlorphenol-Reaktivextraktion. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Phenol im Kontinuum weisen auch die reaktionsgekoppelten Stoffdurchgangskoeffizienten instationäre Anlaufphasen auf, die dann entweder direkt (200 µl-Tropfen) oder nach Durchlaufen eines schwach ausgeprägten Miniums (20 und 50 µl-Tropfen) in den Endwert einlaufen.

Anzumerken bleibt, daß im Falle der Reaktionskopplung der Stoffübergang während des Zeitintervalls vom Beginn der Tropfenbildung bis zum Einlaufen in die Meßposition enorm hoch ist. So beträgt der Phenolrestanteil im 20 µl-Tropfen nach Erreichen der Meßposition nur noch 40 % des Anfangswertes ! In diesem kurzen Zeitabschnitt sind folglich die Stoffdurchgangskoeffizienten extrem hoch. Der Stoffübergang während der Tropfenbildung und des Einlaufens in die Meßposition wurde experimentell nicht erfaßt, da sich einerseits der Tropfen bei seiner Bildung außerhalb des Sichtbereichs der Photomultiplier befand und andererseits die Position des Tropfens als Funktion der Aufstiegszeit nicht exakt definiert werden kann.

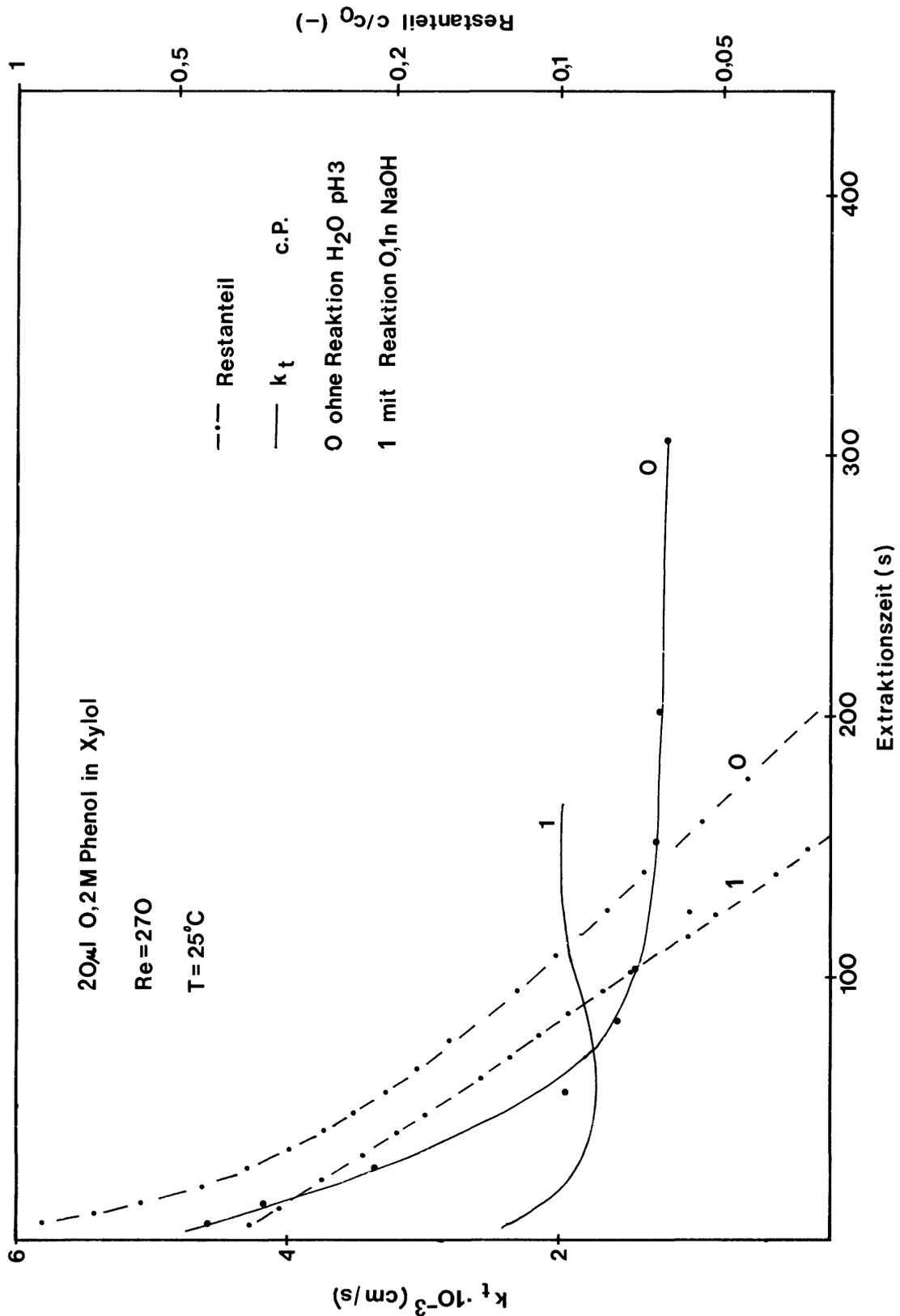


Abb.6.17.: Vergleich der Einzeltropfenextraktionen von Phenol mit und ohne chemische Reaktion; instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten (linke Ordinate) und Restanteil (rechte Ordinate)

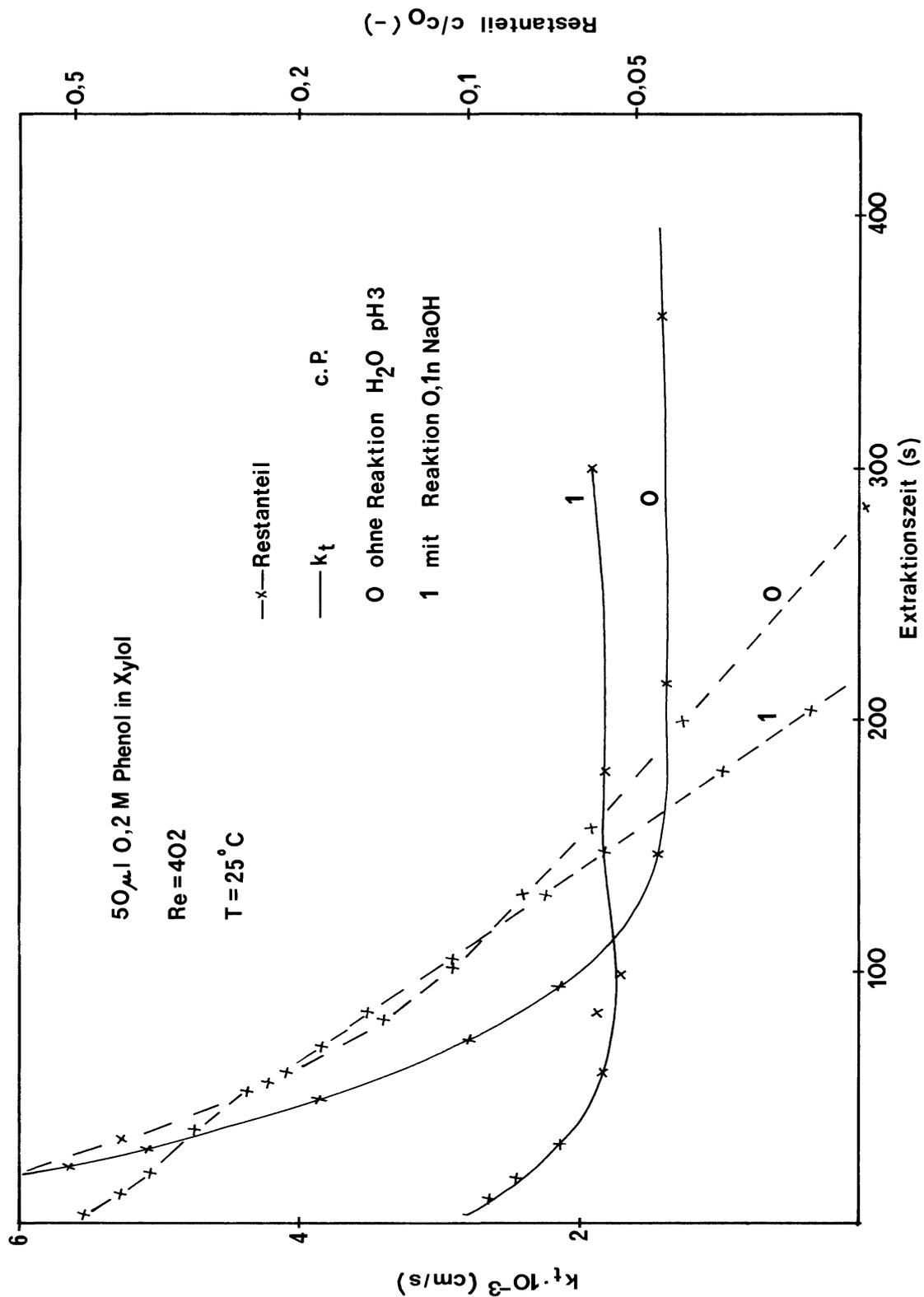


Abb.6.18.: Vergleich der Einzeltropfenextraktionen von Phenol mit und ohne chemische Reaktion; instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten (linke Ordinate) und Restanteil (rechte Ordinate)

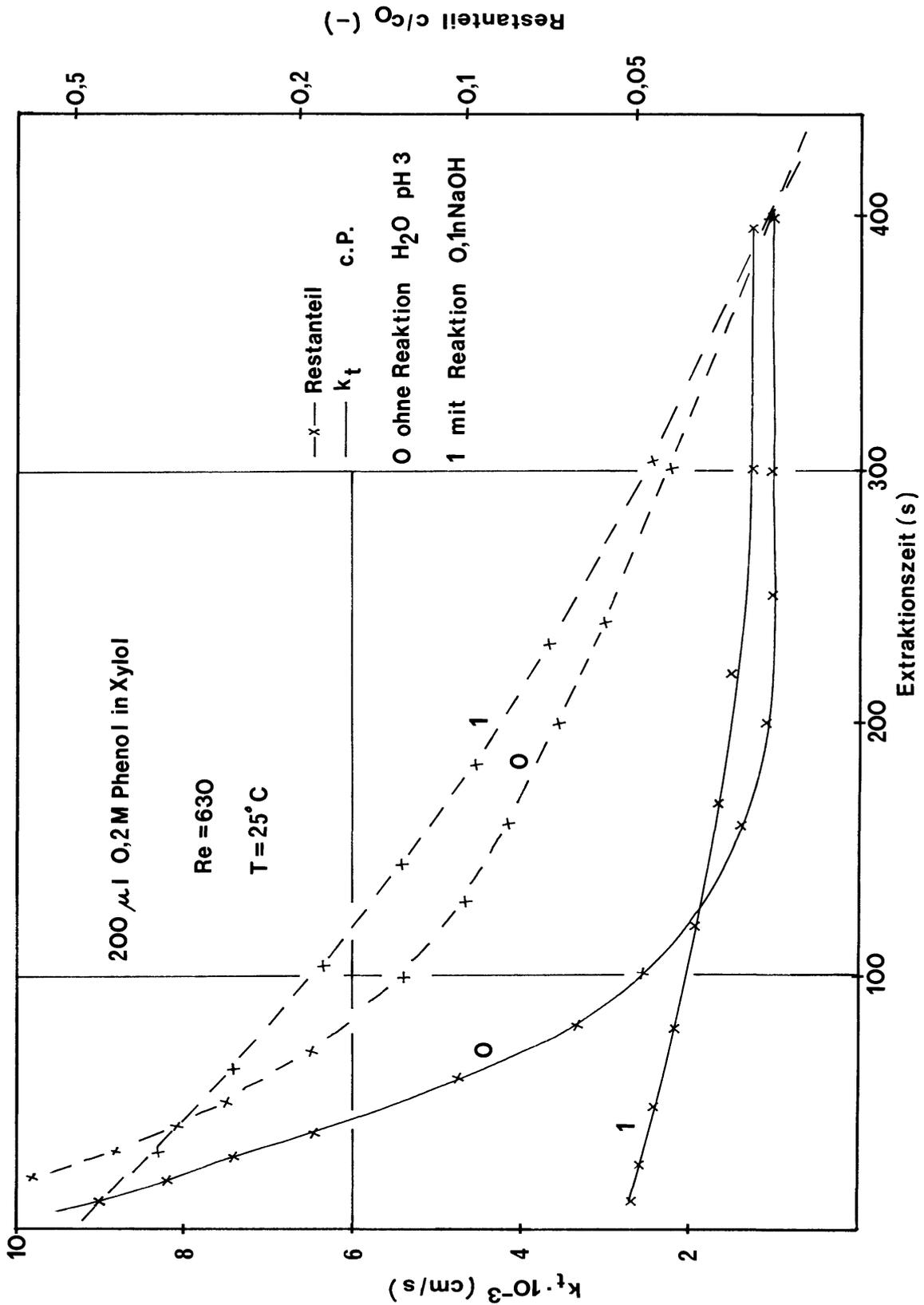


Abb.6.19.: Vergleich der Einzeltropfenextraktionen von Phenol mit und ohne chemische Reaktion; instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten (linke Ordinate) und Restanteil (rechte Ordinate)

Durch Verändern der Meßposition der Tropfenbildungsdüse läßt sich jedoch auch der Stoffübergang während der Tropfenbildung verfolgen. Hierauf wird jedoch hier bewußt verzichtet, da die Untersuchungen auf freischwebende Einzeltropfen konzentriert werden sollen. Hierzu wird an anderer Stelle berichtet.

Die hohe Extraktionsgeschwindigkeit während der Tropfenaufstiegsphase und die Nichtmeßbarkeit der Durchgangskoeffizienten  $k_t$  während dieser Zeit mit der hier gewählten Position der Photomultiplier ist die Ursache dafür, daß die Kurvenverläufe für die reaktionsgekoppelten Durchgangskoeffizienten in der Anfangsphase einen geringeren Wert aufweisen als die entsprechenden nichtreaktiven Durchgangskoeffizienten. Die zu Beginn des Extraktionsprozesses vorliegenden reaktivextraktionsbezogenen Werte von  $k_t$  dürften die für den rein physikalischen Transport gefundenen Daten um ein vielfaches übersteigen.

Ein Vergleich der in Tabelle 6.16. aufgelisteten Stofftransportparameter für die Phenolreaktivextraktion mit entsprechenden Daten der Dichlorphenolreaktivextraktion (Tab.6.13.) zeigt erstaunlich gute Übereinstimmungen. Insbesondere weisen die Stoffübergangskoeffizienten  $k_d$  für die disperse Phase fast identische Werte auf, nur im Falle des 200 µl-Tropfens werden geringe Abweichungen gefunden. Dies deutet neben einer außergewöhnlich guten Reproduzierbarkeit der Meßmethode als solcher vor allem auf den allein bestimmenden Einfluß der Fluidynamik (starrer Tropfen oder Zirkulation) im Tropfen hin, sofern die Reaktion ausschließlich im Kontinuum stattfindet. Es erscheint offenbar mit ausreichender Genauigkeit gerechtfertigt, beide Teilprozesse des Stoffdurchgangs unabhängig voneinander betrachten zu dürfen; zumindest im Hinblick auf die Berechnung des Stofftransportparameters der dispersen Phase.

Ein Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten  $k_c$  für die kontinuierliche Phase zeigt weniger gute Übereinstimmungen. Die im DCP-System noch sehr ähnlichen Koeffizienten verlaufen im Falle der Phenolreaktivextraktion eindeutig durch ein Maximum; offenbar eine Folge komplexer Überlagerung von Fluidynamik und Reaktion im Kontinuum sowie der Kopplung beider Transportteilschritte. Eine Gegenüberstellung der Meßwerte mit den wichtigsten Extraktionsmodellen wird in Tabelle 6.20 gegeben.

Messungen		Vorhersage						
		$k_d \cdot 10^{-3}$ (cm/s)						
Tropfen größe	$k_d$ $k_c$ $\cdot 10^{-3}$	Newman	Kronig Brink	La	Handlos Baron	Higbie $k_c$	Lewis $\delta$	
µl	(cm/s)					(cm/s)	(µ)	
20	2	0,50	1,36	1,5	16,0	-	129	
50	1,92	0,37	1,01	1,9	18,7	-	134	
200	1,33	0,23	0,63	2,1	18,1	-	194	
20	6,6					8,6	14	
50	6,2	optimaler Fit durch				8,0	15	
200	6,2	Turbulenzverstärkung des				6,25	15	
		molekularen Diffusionskoeff.						

Tab. 6.20.: Vergleich experimenteller Stofftransportkoeffizienten mit den wichtigsten Extraktionsmodellen

Die Zweifilmtheorie von Lewis ist im vorliegenden Fall nicht in der Lage, eine Vorhersage für  $k_c$  zu treffen, da der effektive Diffusionsweg in der Diffusionsgrenzschicht  $\delta$  unbekannt ist. Andererseits läßt sich jedoch der effektive Diffusionsweg gemäß Zweifilmtheorie im Anschluß an die experimentelle Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten bei bekannten Diffusionskoeffizienten berechnen. Die auf diese Weise zustande gekommenen Werte sind ebenfalls mit in die Tabelle aufgenommen, da sie sehr anschaulich sind und eine Vorstellung von den Entfernungen vermitteln, in denen Stofftransportprozesse ablaufen.

Für die Modelle von Newman, Kronig/Brink und Handlos/Baron, die eine Vorhersage des Stoffübergangskoeffizienten  $k_d$  in Einzeltröpfchen erlauben, wurden von Treybal (1) die nachfolgend aufgeführten vereinfachten Lösungen angegeben:

$$\text{Newman} \quad k_d = \frac{\pi^2 D_d}{3r_T} \quad (6.1.1.)$$

$$\text{Kronig/Brink} \quad k_d = \frac{8,95 \cdot D_d}{r_T} \quad (6.1.2.)$$

$$\text{Handlos/Baron} \quad k_d = \frac{0,00375 \cdot u_t}{1 + \mu_d / \mu_c} \quad (6.1.3a)$$

$$= 0,00375 \cdot \text{Pe}_d \cdot \frac{D_d}{2r_T} \quad (6.1.3b)$$

Die notwendigen Stoffdaten zur Berechnung der in Tab.6.20. aufgeführten Werte für  $k_d$  aus den Modellgleichungen (6.1.1.) bis (6.1.3.) werden in Abschn.11.1. gegeben. Aus einem Vergleich von Messungen und Modellvorhersagen für  $k_d$  resultiert augenscheinlich, daß der Stoffübergangsprozeß an freischwebenden Einzeltröpfchen dem Modell von Kronig und Brink (laminare Zirkulation im Tropfen) erheblich näherkommt als dem Modell von Handlos und Baron (turbulente Zirkulation); letztere Vorhersagen sind erheblich zu hoch. Hierfür spricht auch der Trend in  $k_d$ , bei Tropfenvergrößerung von 20  $\mu\text{l}$  über 50  $\mu\text{l}$  auf 200  $\mu\text{l}$ ; Messungen und das Kronig/Brink-Modell weisen hier erhebliche Parallelitäten auf, wohingegen die nach Handlos und Baron berechneten Stoffübergangskoeffizienten fast als konstant zu betrachten sind und damit unabhängig von der Tropfengröße.

Die wohl geeignetste Approximation, die den experimentellen Daten am ehesten gerecht wird, ist wohl das Kronig/Brink-Modell unter Verwendung eines Diffusionskoeffizienten, der durch ein gewisses Ausmaß an Turbulenz erhöht ist. Dieses liegt in der gleichen Größenordnung wie der molekulare Diffusionskoeffizient selbst. Die Lagrange-Zahl  $La$ , die das Verhältnis eines durch Turbulenz vergrößerten Diffusionskoeffizienten zum molekularen Diffusionskoeffizienten ausdrückt, beträgt im Falle des 50  $\mu\text{l}$ -Tropfens 1,9; d.h. der molekulare Diffusionskoeffizient ist um 90 % erhöht. Zum Kronig/Brink-Modell mit Turbulenzanteil paßt auch sehr schön die Erhöhung der Lagrange-Zahl mit der Tropfengröße, da die Turbulenz im Tropfen in der gleichen Richtung steigt.

Ein Vergleich der experimentell gewonnenen Werte für den Stoffübergangskoeffizienten  $k_c$  in der kontinuierlichen Phase mit dem Modell von Higbie liefert eine befriedigende Übereinstimmung unter der Annahme, daß der **Stoffübergang am Einzeltröpfchen nur auf der angeströmten Seite effektiv** ist. Unter diesen Voraussetzungen resultiert aus Gl. (3.2.17.) folgender Ausdruck für  $k_c$ :

$$k_c = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau/2} \sqrt{\frac{D_c}{\pi t}} dt = \sqrt{\frac{2D_c}{\pi \tau}} \quad (6.1.4.)$$

$\tau$  ist hierbei die Zeit, die von einem Volumenelement der Strömung benötigt wird, um vom vorderen zum hinteren Staupunkt zu gelangen. Insbesondere für den 200  $\mu\text{l}$ -Tropfen ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und der modifizierten Higbie-Theorie verblüffend.

Auf der Basis von effektiven Diffusionswegen im Tropfen läßt sich eine einfache Theorie zur Abschätzung von Turbulenzanteilen des Diffusionskoeffizienten entwickeln. Berücksichtigt man, daß im starren Tropfen mit dimensionslosen Kugelkoordinaten  $R = r/r_T$ , der Weg, den ein Molekül der Übergangskomponente bis zur Tropfenoberfläche zurücklegen muß,  $1 - R$  entspricht (siehe Abb.6.21.), so resultiert ein **effektiver Diffusionsweg in der Größe von 1/4**.

$$\frac{\delta}{r_T} = \frac{4\pi \int_0^1 (1-R) R^2 dR}{4\pi \int_0^1 R^2 dR} = \frac{1}{4} \quad (6.1.5.)$$

Hieraus resultiert für den Stoffübergangskoeffizienten der dispersen Phase  $k_d = 4D/r_T$ . Eine Gegenüberstellung dieses Ausdrucks mit den experimentellen Werten aus der Phenolextraktion ist in Tab.6.22. gegeben.

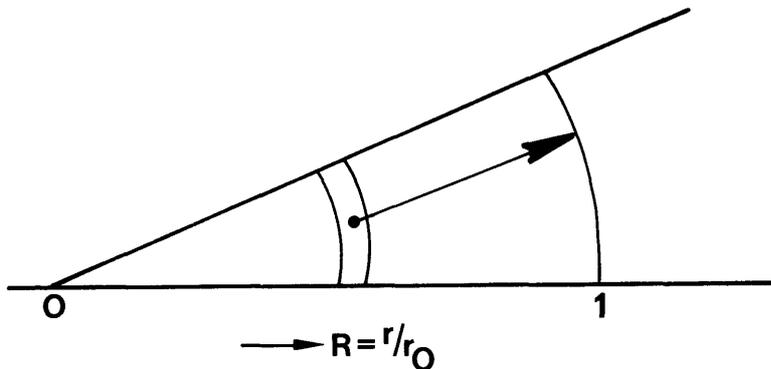


Abb.6.21.: Effektiver Diffusionsweg eines Teilchens im starren Tropfen

Tropfengröße ( $\mu\text{l}$ )	$k_d$ (cm/s)	$\frac{4D}{r_T}$ (cm/s)	La (-)	$\epsilon_D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
20	2	0,61	3,28	$2,29 \cdot 10^{-5}$
50	1,92	0,45	4,27	$3,28 \cdot 10^{-5}$
200	1,33	0,28	4,75	$3,76 \cdot 10^{-6}$

Tab.6.22.: Vergleich von  $k_d$  mit  $4D/r_T$

Da die so berechneten Werte erheblich zu niedrig ausfallen, wird wiederum die Einführung eines turbulenten Diffusionskoeffizienten erforderlich, der durch das Produkt des molekularen Diffusionskoeffizienten mit der Lagrange-Zahl ausgedrückt wird. Der Turbulenzanteil  $\epsilon_D$  ist zwei- bis viermal so groß wie der molekulare Diffusionskoeffizient selbst; auch hier entspricht die Zunahme der Lagrange-Zahl mit der Tropfengröße den Erwartungen. Um Experiment und Theorie in Einklang zu bringen, ist somit im Falle des starren Tropfens ein in etwa doppelt so hoher Turbulenzanteil des Diffusionskoeffizienten erforderlich, wie im Falle des bereits diskutierten modifizierten Kronig/Brink-Modells.

#### 6.1.4. Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol in laminar strömendem Kontinuum

Die Untersuchung frei schwebender Einzeltropfen in einem laminar strömenden Kontinuum in der in Abb.5.2 skizzierten Einzeltropfenapparatur erwies sich als äußerst schwierig und langwierig. Die Tropfen-Reynoldszahl lag im Bereich zwischen 1 und 2. Aufgrund dieses sehr geringen Wertes war es fast unmöglich Einzeltropfen in der verwendeten Viertelkreisdüse in der Schwebelage zu halten, da das Strömungsprofil im laminaren Bereich in der Düsenachse ein Maximum anstelle eines Minimums aufweist und somit der Tropfen immer aus der Rohrachse herausgedrängt wird (s. hierzu auch Abb. 5.3). Nur durch anhaltendes Probieren gelangen hier einige wenige brauchbare Messungen, von denen zwei in Abb.6.23 dargestellt sind.

Im allgemeinen sind jedoch Untersuchungen an freischwebenden Einzeltropfen im laminaren Strömungsbereich nach der Methode der Tropfenstabilisierung im Strömungsprofil einer Viertelkreisdüse ungeeignet. In diesem Fall sollten besser Untersuchungsmethoden herangezogen werden, die auf frei fallenden oder aufsteigenden Tropfen basieren, wie dies in Abb.5.1 skizziert ist.

Die Verschiebung des Strömungsbereichs aus der turbulenten in die laminare Region wurde durch Zumischen von Glycerin zum wässrigen Kontinuum erreicht. Abb.6.23 zeigt den reaktionsgekoppelten Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  als Funktion der Extraktionszeit für zwei verschiedene NaOH-Konzentrationen im Kontinuum, dessen Viskosität 73 bzw. 48 mPas betrug. Bei einer Tropfengröße von 30  $\mu$ l und 73 cP errechnet sich eine Reynoldszahl von 1,5.

Prinzipiell resultieren im Hinblick auf den Kurvenverlauf von  $k_t$  ähnliche Kurven wie die in Abb.6.17 für das Phenolsystem im turbulenten Bereich. Die Absolutwerte der Stofftransportparameter sind jedoch erheblich kleiner:

$$k_t = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s} \quad (\text{ohne Reaktion})$$

$$k_d = 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$$

$$k_c = 9 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s} \quad (H = 0,55)$$

Erwartungsgemäß wird beim Übergang in den laminaren Strömungsbereich der Stoffübergangskoeffizient im Kontinuum  $k_c$  weitaus stärker verringert als der entsprechende Übergangskoeffizient  $k_d$  für die disperse Phase (vgl. hierzu Tab.6.13 und 6.16). Eine Gegenüberstellung der Stofftransportparameter für den Bereich der viskosen Strömung mit den Modellen von Newman und Kronig/Brink gemäß Gl.6.1.1. und 6.1.2. zeigt, daß die laminare Zirkulation im Tropfen offenbar nur schwach ausgeprägt ist. Der Tropfen verhält sich zwar nicht starr, aber es werden doch nur 50 % desjenigen Wertes experimentell gefunden, der einem Tropfen mit voll entwickelter laminarer Zirkulation gemäß der Vorstellung nach Kronig und Brink entspricht ( $k_d = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$  bei 30  $\mu$ l).

Aus den experimentell gewonnenen Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  sowie dem hieraus berechenbaren  $k_c$  läßt sich wiederum in Analogie zu Abb.6.15 der Enhancementfaktor als Funktion des Konzentrationsverhältnisses  $C_{\text{NaOH}} \cdot H/C_d(t)$  darstellen. Abb.6.24 zeigt entsprechende Ergebnisse für eine Viskosität der kontinuierlichen Phase von 73 cP und einer Reaktandenkonzentration von  $10^{-2} \text{ n NaOH}$ . Der Enhancement-Faktor verläuft wiederum durch ein Minimum (s. hierzu auch Kurve 1 in Abb.6.15) aufgrund des instationären Anlaufvorgangs von  $k_t$  (Kurve 1 Abb.6.24).

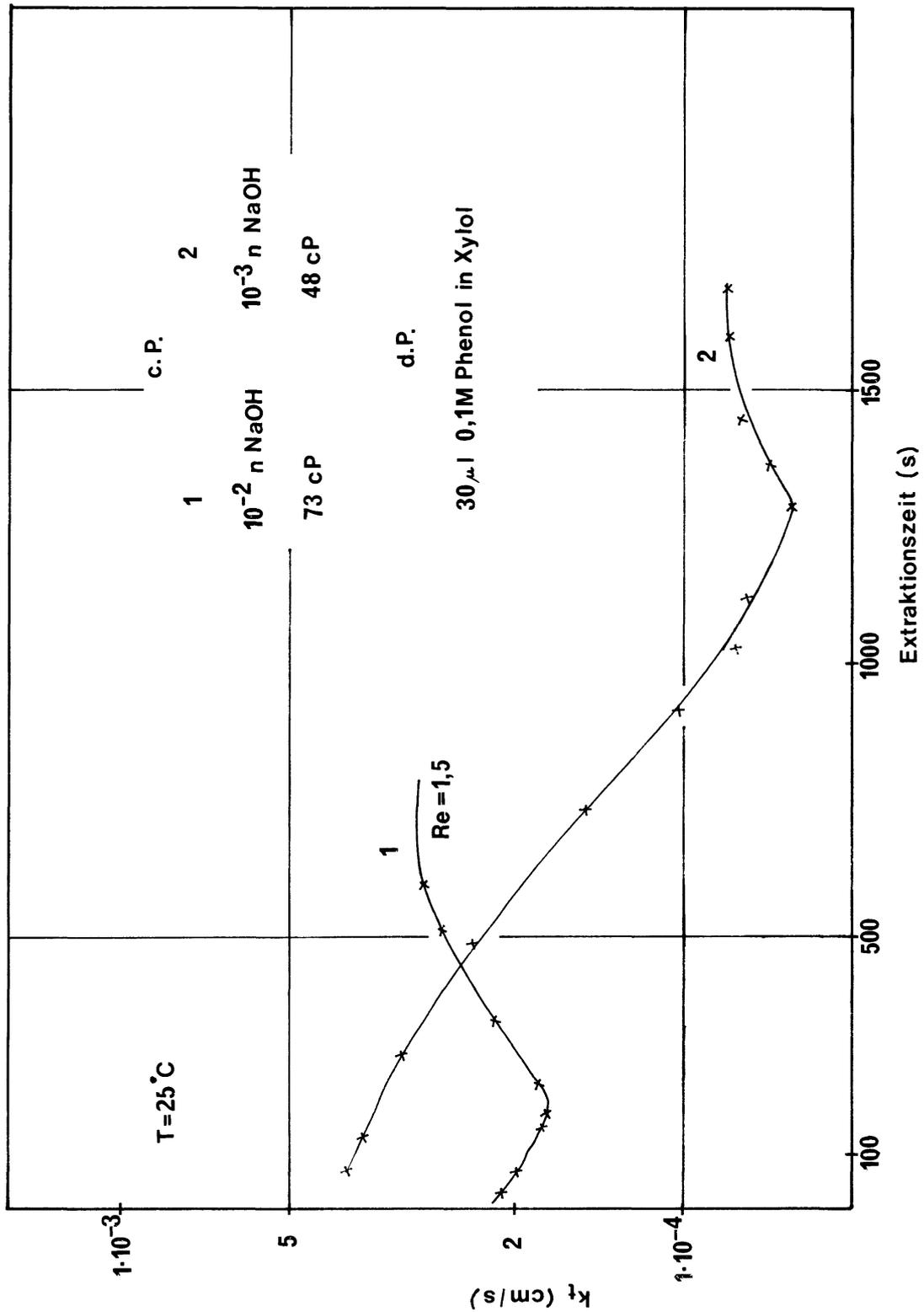


Abb.6.23.: Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol im laminar strömenden Kontinuum; instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten

### 6.1.5. Einzeltropfenreaktivextraktion von Salicylsäure mit und ohne Amberlite LA-2

Die Extraktion aus einem wässrigen Kontinuum in eine disperse organische Phase hinein ist zweifellos die technisch am häufigsten angewandte Variante aller denkbaren Stoffaustauschrichtungen in Flüssig/Flüssig-Mehrphasensystemen. Im Hinblick auf eine Vergleichsmöglichkeit mit den bereits diskutierten Ergebnissen zur Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol und Dichlorphenol wurden deshalb Messungen zur Reaktivextraktion von Salicylsäure aus einem wässrigen Kontinuum unter Verwendung des flüssigen Ionenaustauschers Amberlite LA-2 durchgeführt.

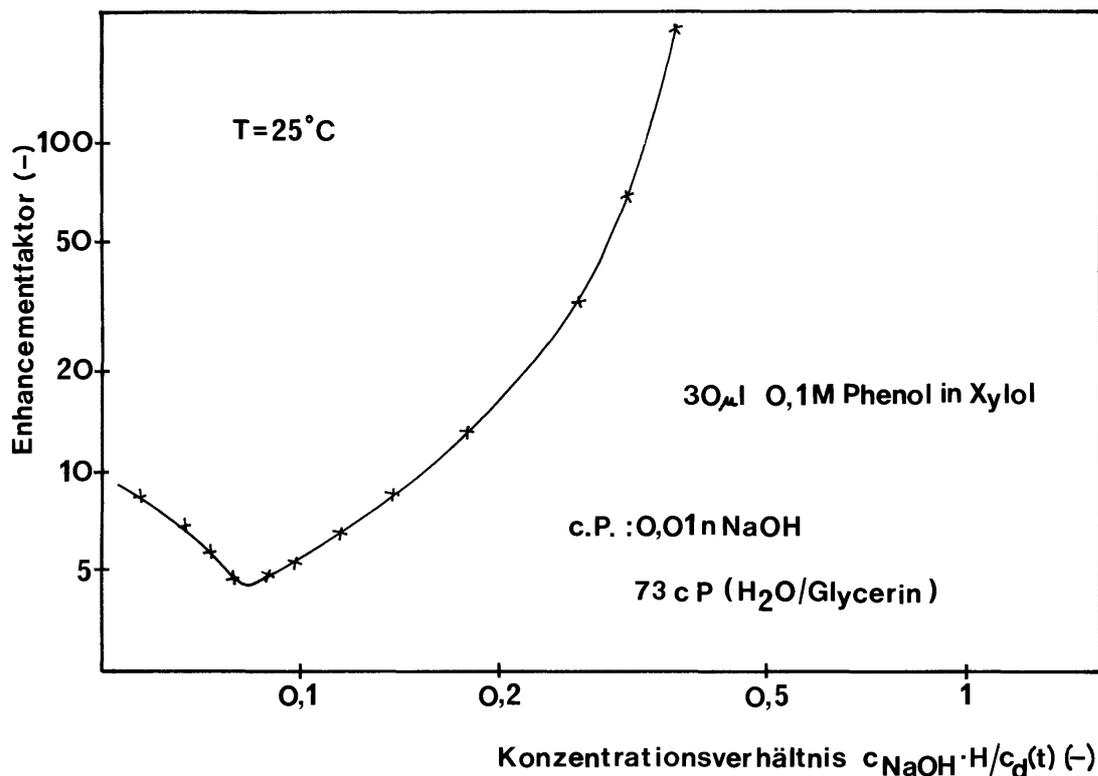


Abb.6.24: Enhancement-Faktor für die Phenol-Reaktivextraktion im laminaren Strömungsbereich

Die Extraktion von Carbonsäuren mit dem sekundären Amin LA-2 erfolgt durch Salzbildung in der organischen Phase. Säureanionen können nur in Gegenwart von Protonen extrahiert werden. Daher wird der Gesamtprozeß auch als Ionenpaarextraktion bezeichnet. Weitere Details zum Stoffsystem Salicylsäure/LA-2 wurden bereits in Abschnitt 5.1.1.1 besprochen. Salicylsäure wurde deshalb als Übergangskomponente gewählt, weil einerseits der Verteilungskoeffizient für das System Xylol/Wasser in der Nähe von 1 liegt und zum anderen die Säurestärke von Salicylsäure etwa um den Faktor 50 größer ist als die gewöhnlicher Carbonsäuren (z.B. Essigsäure oder Propionsäure). Hieraus resultiert eine wesentlich vergrößerte Gleichgewichtskonstante und es wird sichergestellt, daß die Komplexbildung zwischen dem sekundären Amin LA-2 und Salicylsäure immer quantitativ erfolgt; d.h. freies Amin und freie Salicylsäure können in der organischen Phase nicht neben-einander vorliegen, sondern reagieren momentan unter Salzbildung bis eine der beiden Komponenten vollständig umgesetzt ist.

In Tabelle 6.25 sind alle Parametervariationen aufgeführt, die zur Untersuchung der Ionenpaarextraktion von Salicylsäure (SS) eingestellt wurden.

LA-2 (Vol.-%)	SS (mM)	V <sub>T</sub> (μl)	k <sub>t</sub> · 10 <sup>-3</sup> (cm/s)	Higbie k <sub>c</sub> (cm/s)
-	5	20	2,2	
		50	3,2	
		200	2,9	
-	17	20	2,6	
		50	2,8	
1	1	20	4,8	
		50	4,9	
1	5	20	3,5	13
		50	4,2	11,7
		200	9,0	9,2
1	17	20	3,6	13
		50	4,1	11,7
		200	11,0	9,2
5	17	20	5,0	
		50	3,5	

Tab.6.25: Eingestellte Parameter zur Untersuchung der Reaktivextraktion von Salicylsäure mit Amberlite LA-2 und ermittelte Stoffdurchgangskoeffizienten.

Ein Vol.-% LA-2 entspricht einer Konzentration von 22,1 mmol/l. Die in Tab.6.25. verzeichneten Stoff durchgangskoeffizienten k. sind aus den Anfangsextraktionsgeschwindigkeiten berechnet worden und werden am Schluß dieses Abschnitts im Zusammenhang diskutiert. Die experimentellen Untersuchungen erbrachten, daß sich das Salicylsäure-LA-2-System in vielfacher Hinsicht selbst im Falle der nichtreaktionsgekoppelten Extraktion ungewöhnlich verhält. So resultieren bei der Aufnahme des Gleichgewichtsextraktionsgrades als Funktion der Extraktionszeit für unterschiedliche Tropfengrößen deutlich verschiedene Meßkurven in Abhängigkeit der Salicylsäurekonzentration im Kontinuum. Obwohl der Verteilungskoeffizient im Falle der höheren Salicylsäurekonzentration von 17 mM größer ist als bei 5 mM steigt im letzteren Fall der Gleichgewichtsextraktionsgrad schneller an; s. hierzu Abb.6.26.

In einem idealen Extraktionssystem sollten die Kurven 1 und 4 bzw. 2 und 5 nahezu identische Verläufe aufweisen! Die geringere Extraktionsgeschwindigkeit bei der höheren Salicylsäurekonzentration im Kontinuum, die in der Nähe der Löslichkeitsgrenze liegt, könnte verursacht werden durch Dimerisation der Salicylsäure in der organischen Phase aufgrund der hohen Konzentration (wie dies von kurzkettigen aliphatischen Carbonsäuren her bekannt ist). Dimerisation bedeutet Erhöhung des Molekulargewichts und damit verbunden eine Verminderung des diffusiven Transports im Tropfen.

Abb.6.27 zeigt eine Gegenüberstellung von physikalisch bedingter Extraktion und dem reaktionsgekoppelten Stofftransport unter Verwendung von 5 Vol.-% LA-2 (110 mM). Auch hier treten wiederum ungewöhnliche Ergebnisse auf, die eine Interpretation der Daten erschweren. Im Falle der Reaktivextraktionskurven tritt bei 110 mM ein deutlicher Knick in den Reaktivextraktionskurven auf. Dieser Knick markiert den vollständigen Verbrauch des Flüssigionsaustauschers LA-2.

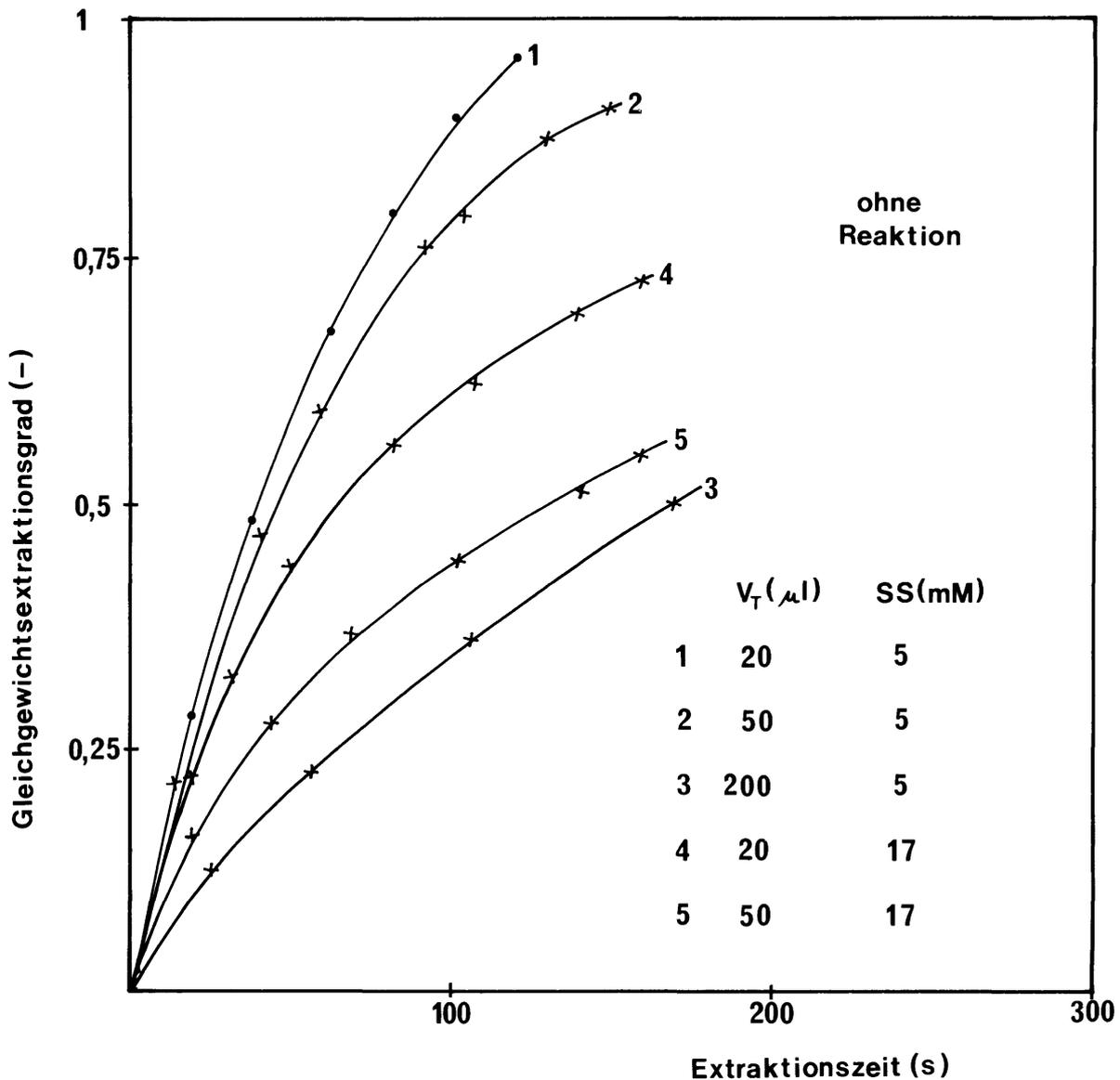


Abb.6.26: Salicylsäureextraktion mit reinem Xylol

Vom Beginn der reaktionsgekoppelten Extraktion bis zum Zeitpunkt des vollständigen Umsatzes von LA-2 tritt eine stetige Vergrößerung der Extraktionsgeschwindigkeit auf, die zwar gering, jedoch signifikant ist. Die Ursache hierfür muß darin gesehen werden, daß die Gleichgewichtskonstante des Komplexbildungsvorgangs mit zunehmendem LA-2-Überschuß abnimmt, oder andersherum ausgedrückt, im Verlaufe einer Extraktion zunimmt (2). Als Folge der Reaktionskopplung im Tropfen und der hierdurch bedingten Aufrechterhaltung eines hohen Konzentrationsgradienten erfolgt die Extraktion in der Anfangsphase effektiv gemäß einer Kinetik 0.Ordnung.

Selbst nach vollständiger Komplexierung des LA-2 in der dispersen Phase (oberhalb von 110 mM) erfolgt die Extraktion nicht wie in einem herkömmlichen System. Extraktionskurven gewöhnlicher Systeme ergeben sich durch Hintereinanderschalten der Kurven 3 und 4 bis zur Stöchiometrie mit den Kurven 1 und 2. Im vorliegenden Fall findet somit eindeutig eine "überstöchiometrische"

Extraktion statt. Diese ist mit Sicherheit bedingt durch die Bildung höherer Komplexe, in denen pro Amin 2 und mehr Salicylsäuremoleküle gebunden werden. Ein deutliches Indiz hierfür ist das Anwachsen der überstöchiometrischen Extraktion mit der Salicylsäurekonzentration im Kontinuum.

In Abb.6.28 sind alle Ergebnisse zusammengefaßt, die mit 1 Vol.-% LA-2 im Tropfen erhalten wurden. Auch hier werden wiederum für 1 bzw. 17 mM Salicylsäure im Kontinuum deutliche "Knicke" im Verlauf der Extraktionskurven erhalten; bei einer Konzentration von 5 mM Salicylsäure hingegen resultiert an der Stelle vollständigen Umsatzes von LA-2 im Tropfen ein Wendepunkt. Die in Tabelle 6.25 aufgeführten Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  beziehen sich auf die Anfangsextraktionsgeschwindigkeiten. Auf der Basis der Zweifilmtheorie resultiert  $k_t$  aus einer Gleichsetzung der Molenstromdichten in der kontinuierlichen Phase  $j_c$  und der dispersen Phase  $j_d$ .

Gl. 3 . 2 . 50a und 3 . 2 . 50b gelten analog mit umgekehrten Vorzeichen aufgrund der entgegengesetzten Richtung des Stofftransports:

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_c} + \frac{1}{H \cdot k_d}} \quad (6.1.6.)$$

Obiger Ausdruck resultiert für den nichtreaktionsgekoppelten Transport, bei dem die Stoffübergangskoeffizienten lediglich fluiddynamisch beeinflußt sind. Für den Reaktivextraktionsfall ist  $k_d$  zusätzlich eine Funktion der Konzentrationen der Reaktionskomponenten Salicylsäure und LA-2 und somit zeitabhängig, wie dies bereits für  $k_c$  im Falle der Dichlorphenol-Reaktivextraktion ausführlich diskutiert worden ist; die Verhältnisse liegen hier also genau umgekehrt.

Wiederum eröffnen auch hier die Reaktivextraktionsergebnisse die Möglichkeit zur Separation des Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  in die aussagekräftigeren Stoffübergangskoeffizienten  $k_c$  und  $k_d$ . Aufgrund der entgegengesetzten Stoffübergangsrichtung weist Gl.6.1.6. einen etwas anderen Bau auf als Gleichung 5.4. Für den Fall hohen LA-2-Überschusses im Tropfen verschwindet der Widerstand in der dispersen Phase und  $k_t$  geht über in  $k_c$ . Dieser Grenzfall eröffnet wiederum die Möglichkeit zur Ermittlung von  $k_t$  für den rein physikalischen Transport. Er steht im vollständigen Einklang mit dem in Abschnitt 3.2.4.1. abgeleiteten bimolekularen Grenzflächenreaktionsmodell für den Fall hohen Komplexbildnerüberschusses; s.hierzu Gl.3.2.59.

Die experimentell erhaltenen Stoffdurchgangskoeffizienten sind in den Abbildungen 3.2.29-3.2.31 als Funktion der Salicylsäurekonzentration im Kontinuum, des Tropfenvolumens und der LA-2-Konzentration im Tropfen dargestellt. Offenbar unter dem Einfluß der intensivsten Zirkulationsbewegung, die der Phasengrenze über lange Zeiten nicht komplexiertes LA-2 zuführt, ergeben sich für den 200 µl-Tropfen bei hohen Salicylsäurekonzentrationen die größten Stoffdurchgangskoeffizienten.

Leider ist für das Salicylsäure-LA-2-System auf experimentellem Wege nicht eindeutig zu klären, ob die Komplexbildnerkonzentration tatsächlich hoch genug war um den Stoffübergangswiderstand der dispersen Phase vollständig abzubauen, da bei LA-2-Konzentrationen über 5 Vol.-% die Fluiddynamik im Tropfeninneren aufgrund wachsender Viskosität zu stark beeinflußt wird und somit eine Vergleichbarkeit mit kleinen LA-2-Konzentrationen nicht mehr gegeben ist (der Tropfen wird zunehmend "starrer"). Die experimentell ermittelten Stoffdurchgangskoeffizienten weisen allerdings in ihrer Quantität im Falle des 200 µl-Tropfens darauf hin, daß ein solcher vollständiger Abbau des Widerstandes innerhalb der dispersen Phase stattgefunden hat. Berechnet man den Stoffübergangskoeffizienten  $k_c$  nach Higbie, so ergibt sich selbst bei Anrechnung der gesamten Tropfenoberfläche als Austausch-fläche mit  $9,2 \cdot 10^{-3}$  cm/s ein geringerer Wert als der experimentell ermittelte Stoffübergangskoeffizient von  $11,0 \cdot 10^{-3}$  cm/s für den 200 µl-Tropfen.

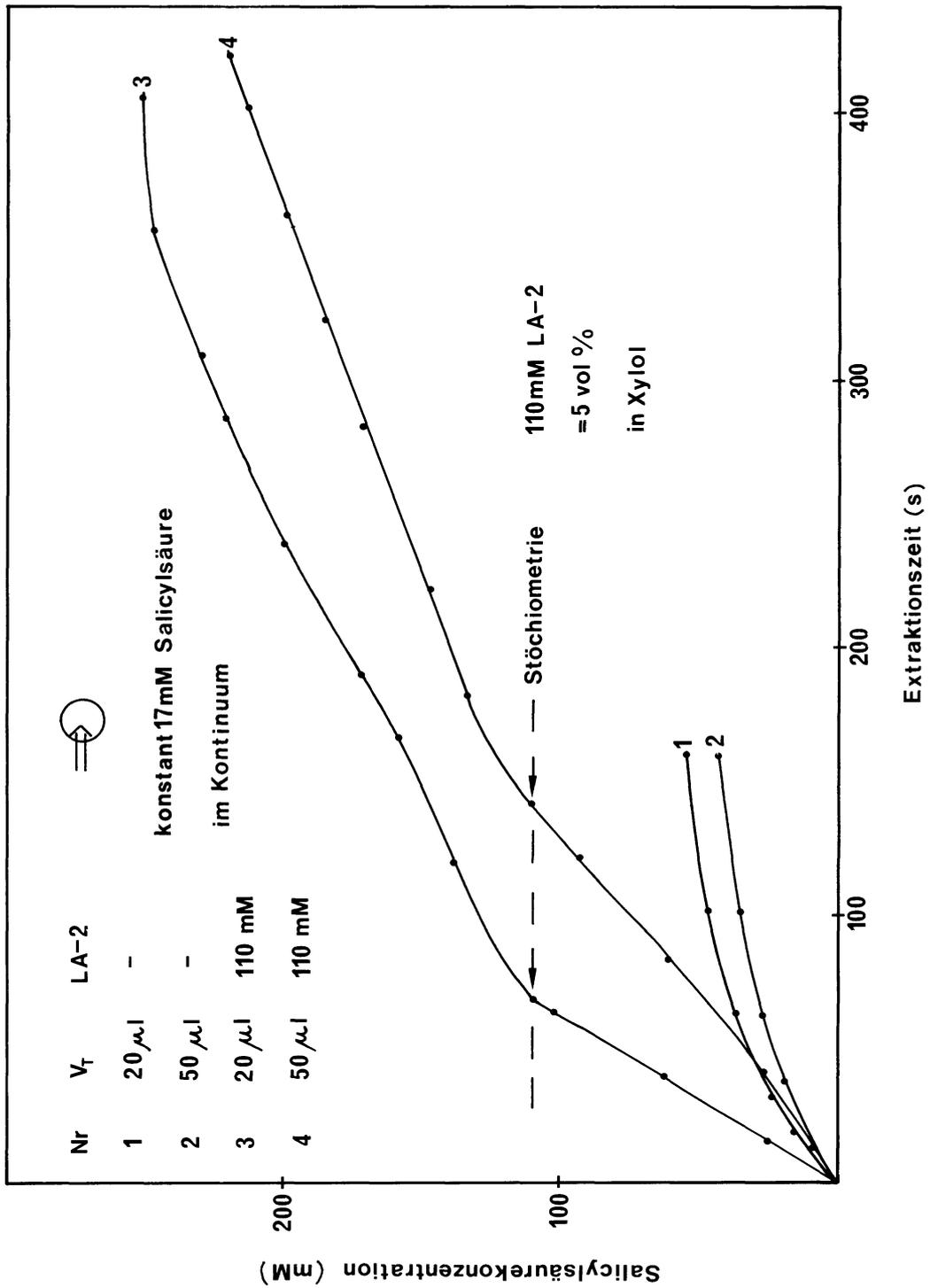


Abb.6.27.: Einzeltropfenextraktion von Salicylsäure mit und ohne LA-2 in Xylol

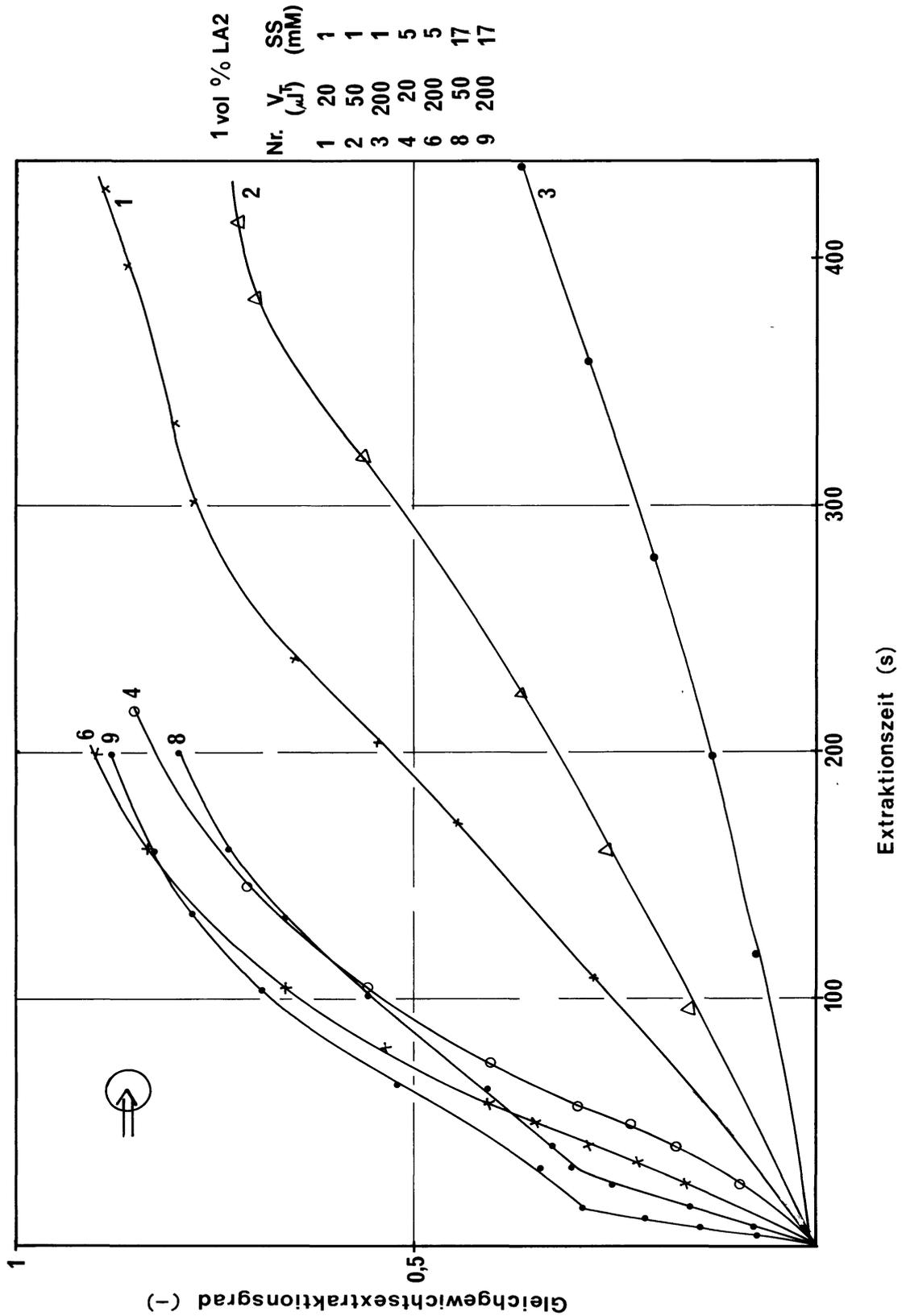


Abb.6.28.: Einzeltropfenreaktivextraktion von Salicylsäure mit 1 Vol.-% LA-2 in Xylol

Abb.6.29.: Stoffdurchgangskoeffizient als Funktion der Salicyl-säurekonzentration

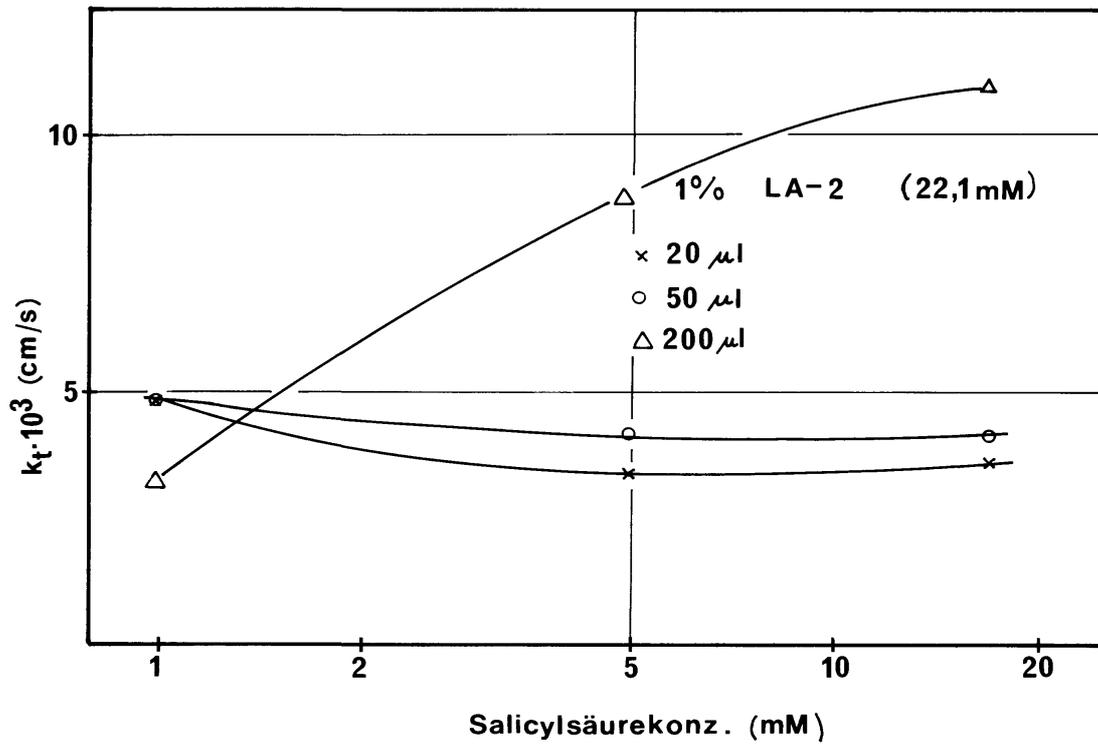
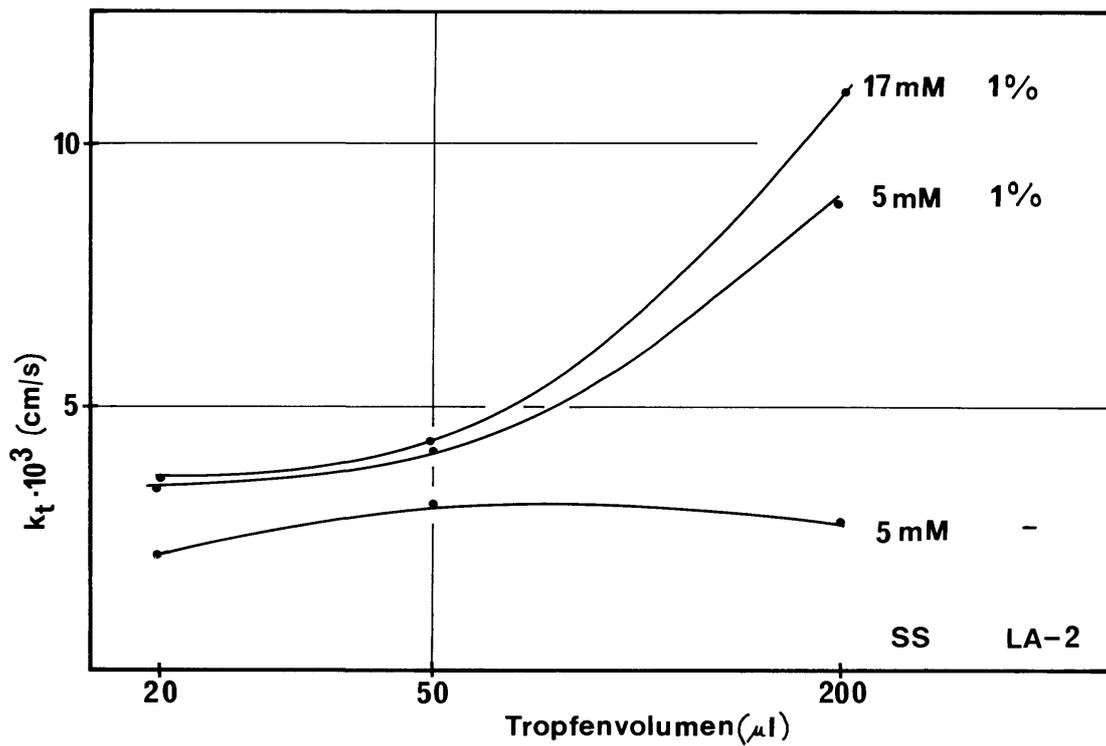


Abb.6.30.: Stoffdurchgangskoeffizient als Funktion des Tropfenvolumens



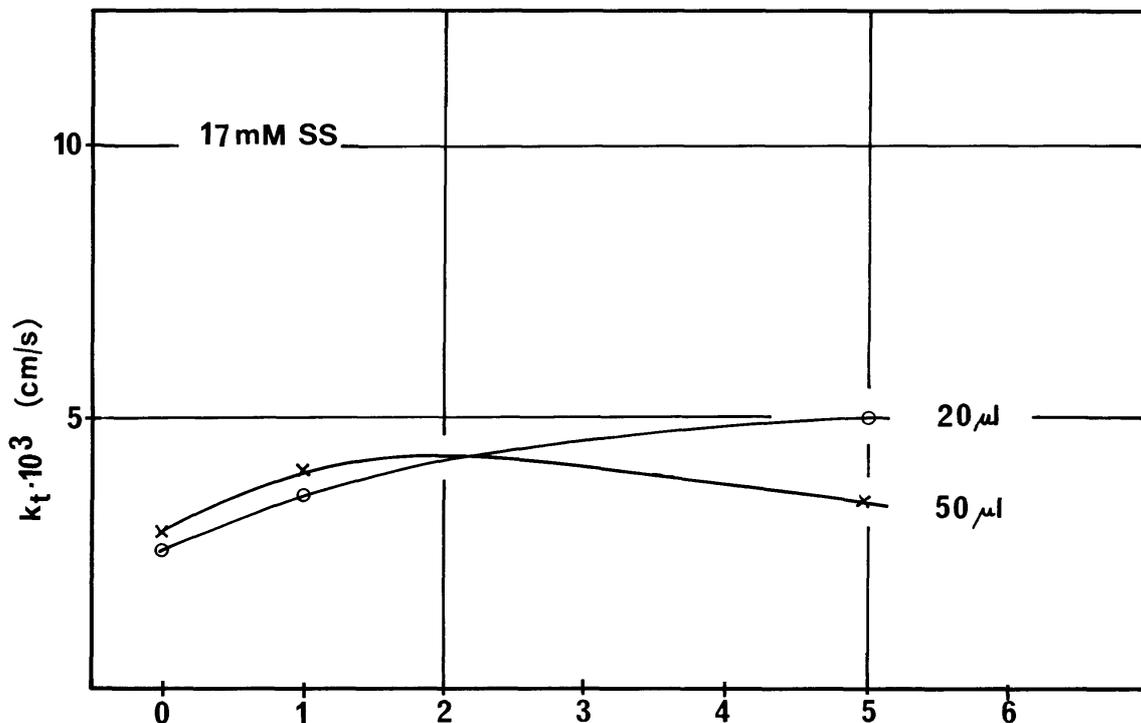


Abb.6.31: Stoffdurchgangskoeffizient als Funktion der LA-2-Konzentration im Tropfen

Die zur Berechnung notwendigen Stoffdaten entnehme man Abschnitt 11.1. Den Stoffübergangskoeffizienten ermittelt man nach folgender Beziehung:

$$k_c = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} dt = \sqrt{\frac{4D}{\pi \tau}} \quad (6.1.7.)$$

$\tau$  ist die Zeit, die ein Fluidelement benötigt, um vom vorderen zum hinteren Staupunkt des Tropfens zu gelangen. In diesem Zeitabschnitt findet zwischen Fluidelement und Tropfen ein instationärer Stoffaustausch statt.

Im Gegensatz zur Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol und Dichlorphenol aus dem Tropfen heraus, wo Vergleichsdaten für  $k_c$  nach Higbie auf der Basis der halben Tropfenoberfläche als Austauschfläche angegeben wurden, sind die Stoffdurchgangs- und -übergangskoeffizienten für den Transport in den Tropfen hinein unter Anrechnung der gesamten Tropfenoberfläche zustande gekommen. Diese nur scheinbare Inkonsistenz wird in Abschnitt 9 diskutiert.

In Abb.6.32 ist der zeitliche Verlauf des außergewöhnlich großen Stoffdurchgangskoeffizienten für den 200 µl-Tropfen bei einer Salicylsäurekonzentration von 17 mM und 1 Vol.-% LA-2 als Funktion der Extraktionszeit neben entsprechenden Daten für kleinere Tropfen und den Fall der nicht-reaktionsgekoppelten Extraktion vergleichend abgebildet. Alle Kurven, die sich auf reaktionsgekoppelte Extraktionen beziehen, verlaufen entsprechend der bereits erörterten Extraktionsbeschleunigung durch ein Maximum.

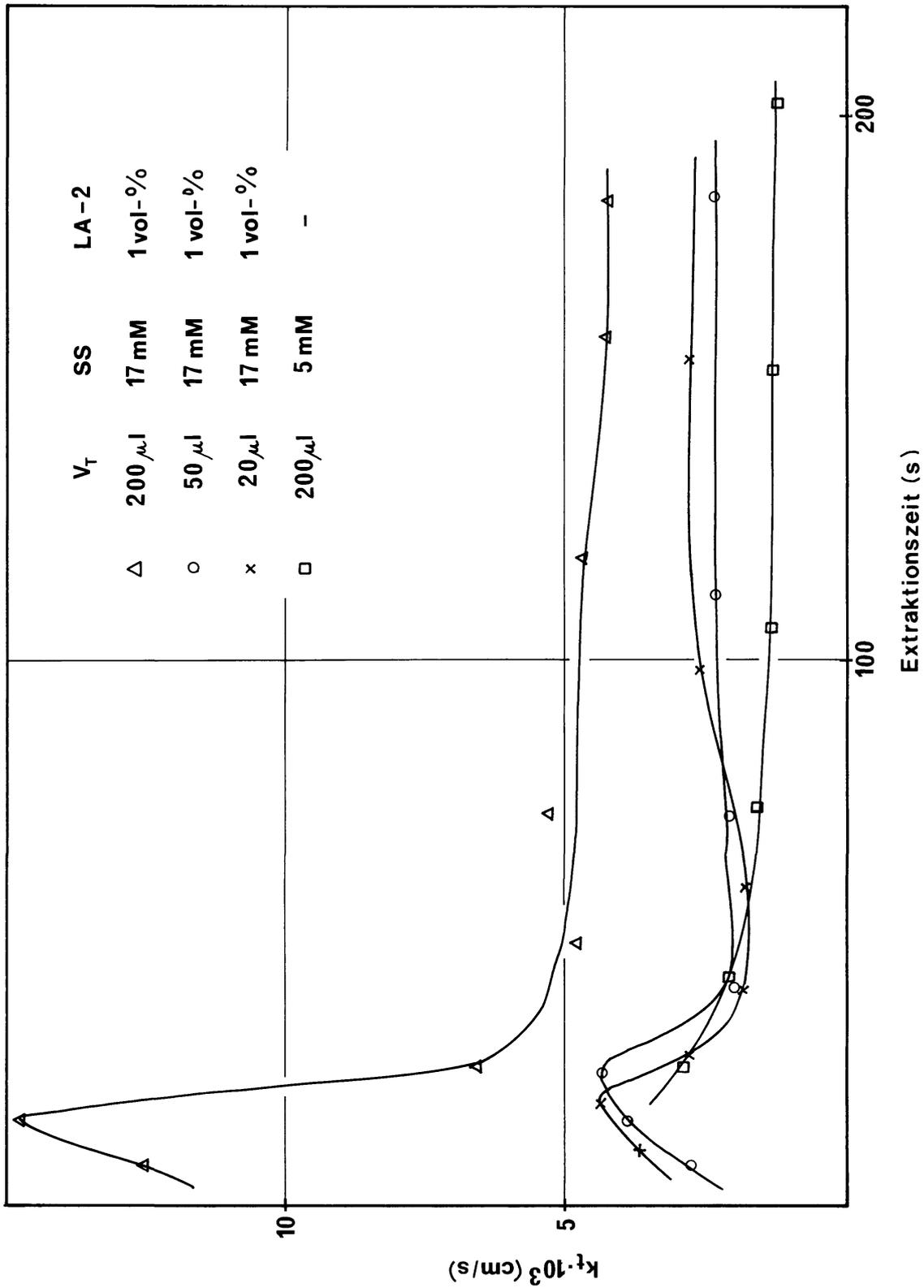


Abb.6.32.: Instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten bei der Einzeltropfenextraktion von Salicylsäure ohne und mit Reaktion (LA-2)

INach vollständigem Verbrauch von LA-2 im Tropfen tritt der Extraktionsprozeß dann in eine "nachreaktive Phase ein". Bei gewöhnlichen Extraktionssystemen sollte  $k_1$  dann wieder auf den Wert zurückfallen, der für rein physikalische Extraktionen erhalten wird. Daß die reaktionsgekoppelten Stoffdurchgangskoeffizienten im hier konkret vorliegenden Salicylsäure/LA-2-System auch für lange Extraktionszeiten höhere Werte aufweisen als bei der rein physikalischen Extraktion ist offenbar auf die Bildung höherer Komplexe und der hierdurch bedingten überstöchiometrischen Extraktion zurückzuführen.

## 6.2. Reaktivextraktion von Phenol in einer Rührzelle

Die experimentellen Randbedingungen zum Stoffdurchgang durch eine ebene Phasengrenze in eine Rührzelle wurden bereits in Abschnitt 5.1.2. aufgezeigt. Die Extraktion von Phenol aus Xylol in ein wässriges Medium wurde bei pH 7 und pH 11 verfolgt. Ergebnisse sind in Abb.6.33 dargestellt. Sie geben den Konzentrationsverlauf von Phenol in der wässrigen Phase als Funktion der Extraktionszeit wieder. Die Anfangskonzentration von Phenol in Xylol betrug 10,5 mM, die Rührerdrehzahl in der wässrigen Phase  $N_{H_2O} = 330 \text{ min}^{-1}$ .

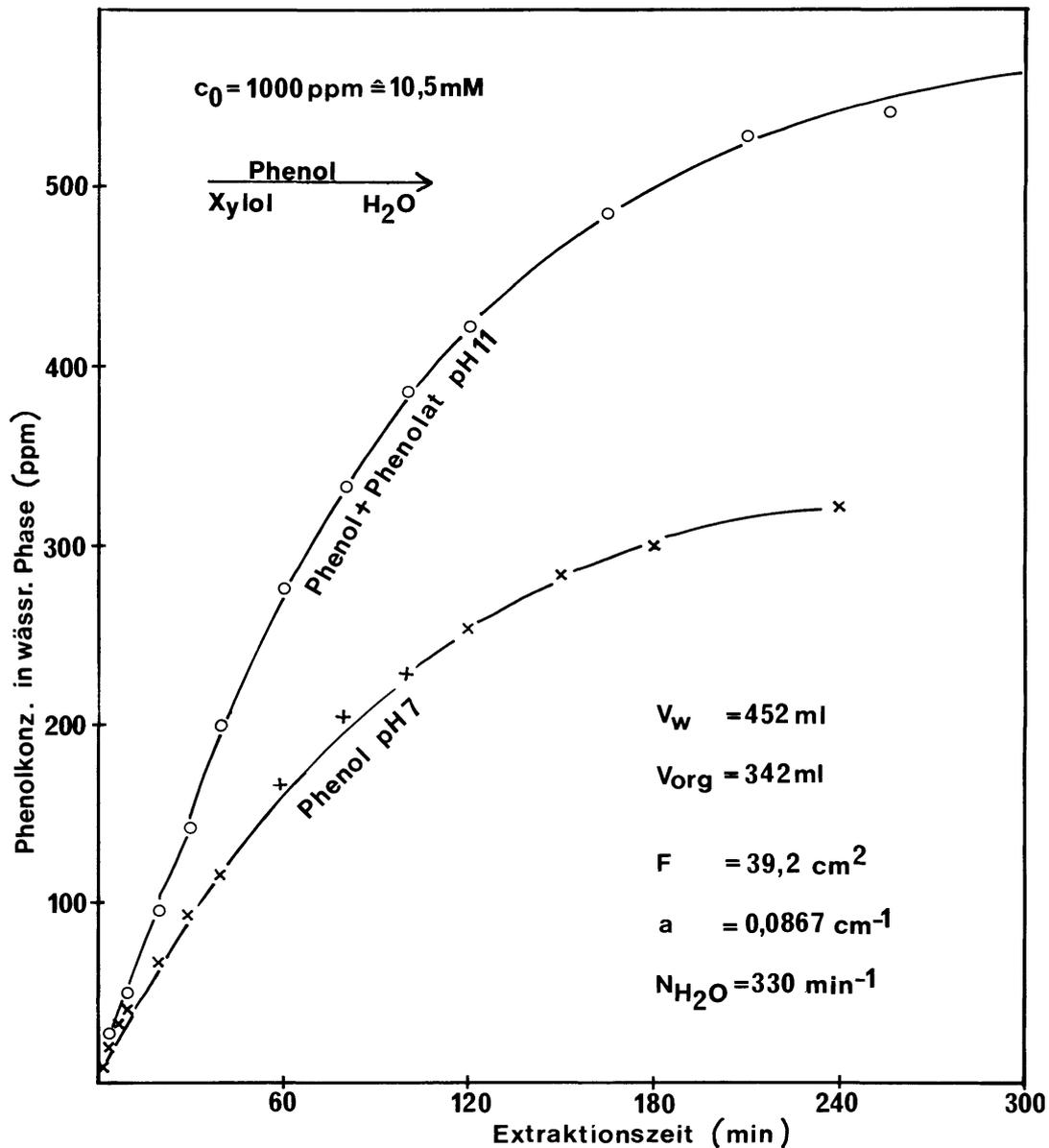


Abb.6.33: Vergleich von reaktionsgekoppelter und physikalischer Phenolextraktion in einer Rührzelle

Der bei pH 11 erzielte schnellere Extraktionsverlauf (Reaktivextraktion) entspricht qualitativ vollständig den Erwartungen und wird im folgenden einer quantitativen Interpretation unterworfen. In Abb.6.34 ist das Konzentrationsprofil an der flüssigen Phasengrenze für die beteiligten Reaktionskomponenten Phenol, Phenolat und  $OH^-$  skizziert. Organische und wässrige Phase sind aus

Übersichtlichkeitsgründen mit d und c indiziert, obwohl die organische Phase nicht dispers vorliegt. Hiermit soll die Übertragbarkeit des in Abb.6.34 schematisch angegebenen Konzentrationsprofils auf Einzeltropfen bzw. disperse Phasen angedeutet werden.

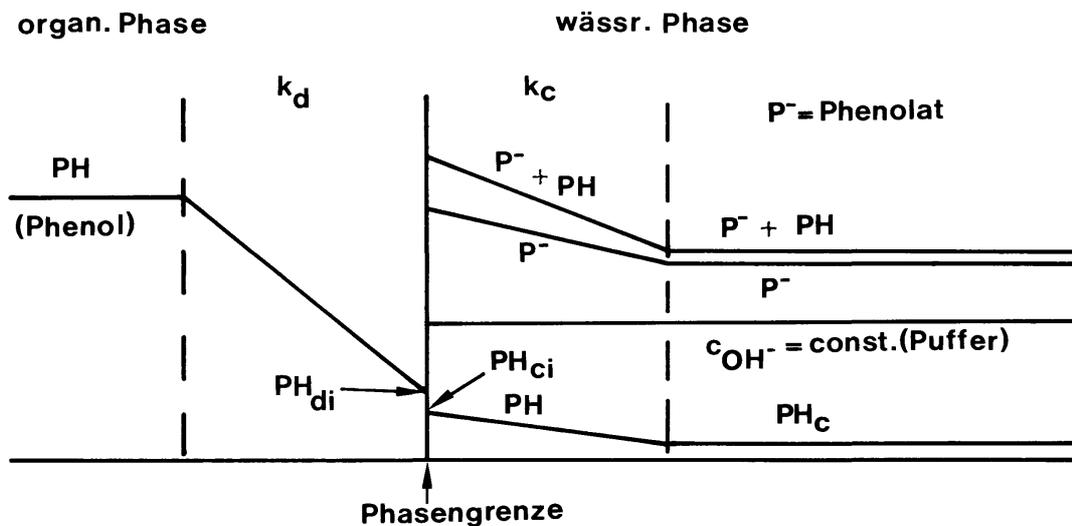
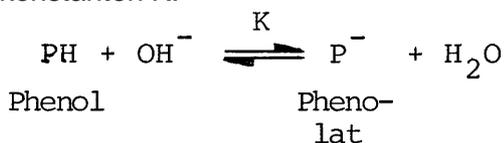


Abb.6.34: Phenolreaktivextraktion von Xylol nach H<sub>2</sub>O; Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze

Die Reaktion von Phenol mit OH<sup>-</sup> stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar mit der Gleichgewichtskonstanten K.



$$K = \frac{C_{\text{P}^-}}{C_{\text{PH}} \cdot C_{\text{OH}^-}}$$

Der pK<sub>s</sub>-Wert (Säurekonstante) von Phenol beträgt 10,0. Da bei pH = pK<sub>s</sub> das Verhältnis von korrespondierender Säure (Phenol) und Base (Phenolat) gleich eins ist, folgt für die Gleichgewichtskonstante K ein Wert von 10<sup>4</sup> l/mol. Auf der Basis der Zweifilmtheorie können folgende Flußgleichungen formuliert werden:

$$j_{\text{PH},d} = k_d (C_{\text{PH},d} - C_{\text{PH},di}) \quad (6.2.1.)$$

$$j_{\text{PH},c} = k_c (C_{\text{PH},ci} - C_{\text{PH},c}) \quad (6.2.2.)$$

$$j_{\text{P}^-} = K \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot j_{\text{PH},c} = k_c K C_{\text{OH}^-} (C_{\text{PH},ci} - C_{\text{PH},c}) \quad (6.2.3.)$$

Der gesamte Transport in der wässrigen Phase beläuft sich somit auf

$$j_{\text{PH},c} + j_{\text{P}^-} = k_c (1 + K C_{\text{OH}^-}) (C_{\text{PH},ci} - C_{\text{PH},c}) \quad (6.2.4.)$$

Kombination von Gl.6.2.1. mit Gl.6.2.4. mit dem Verteilungskoeffizienten  $H = C_{\text{PH},di}/C_{\text{PH},ci}$  an der Phasengrenze als Kopplungsbedingung für die Flußgleichungen liefert als Ergebnis die totale Molenstromdichte durch die Phasengrenze:

$$-j_{\text{PH},d} = \frac{1 + K C_{\text{OH}^-}}{\frac{H}{k_c} + \frac{1}{k_d} (1 + K C_{\text{OH}^-})} \cdot (C_{\text{PH},d} - C_{\text{PH},c} \cdot H) \quad (6.2.5.)$$

$$= k_t (C_{\text{PH},d} - C_{\text{PH},c} \cdot H) \quad (6.2.6.)$$

Ohne Vorliegen einer reversiblen chemischen Reaktion bzw. bei sehr geringen Gleichgewichtskonstanten  $K$  geht Gl.6.2.5. über in den bereits mehrfach diskutierten Ausdruck

$$-j_{\text{PH},d} = \frac{1}{\frac{H}{k_c} + \frac{1}{k_d}} \cdot (C_{\text{PH},d} - C_{\text{PH},c} \cdot H) \quad (6.2.7.)$$

Liegt eine Momentanreaktion mit sehr hoher Gleichgewichtskonstante vor, geht Gl.6.2.5. über in

$$-j_{\text{PH},d} = k_d (C_{\text{PH},d} - C_{\text{PH},c} \cdot H) \quad (6.2.8.)$$

Dies Ergebnis bedeutet, daß der Widerstand in der wässrigen Phase, in der die Gleichgewichtsreaktion abläuft, verschwindet. Der extraktionskinetische Ausdruck in Anlehnung an Gl.(6.2.5.) kann ebenfalls zur Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol und Dichlorphenol herangezogen werden. Auch lassen sich mit dieser Beziehung sehr leicht Extraktionssimulationen in Abhängigkeit vom pH durchführen, der während der Extraktion nicht notwendigerweise konstant zu sein braucht. Gl.6.2.5 ist somit eine echte Extraktordesign-Beziehung für bimolekulare Gleichgewichtsreaktionen, bei denen das Konzentrationsniveau einer der beiden Reaktionspartner (im vorliegenden Fall  $\text{OH}^-$ ) im Verlauf der Reaktivextraktion unverändert bleibt.

Der Enhancementfaktor für die bimolekulare Gleichgewichtsreaktion in der Rührzelle ergibt sich durch Division von Gl.6.2.5. durch Gl.6.2.7.

$$\Phi = \frac{j_{\text{PH},d}(K)}{k_{\text{PH},d}(K=0)} = \frac{(1 + K C_{\text{OH}^-}) \left( \frac{H}{k_c} + \frac{1}{k_d} \right)}{\frac{H}{k_c} + \frac{1}{k_d} (1 + K C_{\text{OH}^-})} = \frac{K C_{\text{OH}^-}}{1 + \frac{k_c}{H \cdot k_d} (1 + K C_{\text{OH}^-})} + 1 \quad (6.2.9.)$$

Aus Gl.6.2.9. läßt sich für  $K \rightarrow \infty$  der maximal erreichbare Enhancementfaktor herleiten:

$$\Phi_{\text{max}} = 1 + \frac{H \cdot k_d}{k_c} \quad (6.2.10.)$$

Die Konsequenzen im Hinblick auf den maximal möglichen Wert von  $\Phi$  sind bei großen Werten von  $K$  im Falle der reversiblen Momentanreaktionen völlig analog zu den irreversiblen Reaktionen. Wird  $\Phi$  nicht durch Division der Flußdichten für den Stoffdurchgang mit und ohne Reaktion, sondern für den Stoffübergang in der Phase gebildet, in der die Reaktion abläuft, ist  $\Phi$  unbeschränkt ( $\Phi \rightarrow \infty$ ).

Im konkreten Fall des reaktionsgekoppelten Transportes durch die ebene Phasengrenze in der vorliegenden Rührzelle bei pH 11 besitzt  $\Phi$  den Betrag 1,6, der aus der Steigung der Extraktionskurven in Abb.6.33. erhalten wird. Mit  $H = 1,28$  folgt für das Verhältnis von  $k_c/k_d$  gemäß Gl.6.2.9. ein Wert von 1,82. Jetzt ist eine Separation des gemessenen Wertes von  $k_t$  (Gl.6.2.6.) in die Anteile  $k_c$  und  $k_d$  für den Fall der rein physikalischen Extraktion möglich (Gl.6.2.7.):

gemessen	berechnet
$k_t$ (pH 7) = $1,8 \cdot 10^{-3}$ cm/s	$k_d = 3,1 \cdot 10^{-3}$ cm/s
$k_t$ (pH 11) = $2,9 \cdot 10^{-3}$ cm/s	$k_c = 5,6 \cdot 10^{-3}$ cm/s

Der Stoffübergangskoeffizient  $k_c$  besitzt somit im vorliegenden Fall der Phenolreaktivextraktion in einer Rührzelle sehr ähnliche Werte wie am freischwebenden Einzeltropfen (vgl. Tab. 6.16.). Extraktionen an Einzeltropfen sind somit durchaus Stoffdurchgangsprozessen an ebenen Phasengrenzen vergleichbar. Das experimentelle Problem besteht allerdings darin, die Fluid-dynamik in der Rührzelle so einzustellen, daß eine Vergleichbarkeit gewährleistet ist. Hierzu ist die Drehzahl in beiden flüssigen Phasen solange zu verändern, bis die Stoffübergangskoeffizienten in der Rührzelle und am Einzeltropfen bzw. im Schwärm mit hinreichender Genauigkeit übereinstimmen.

### 6.3. Reaktivextraktion von Kupfer aus verdünnten wässrigen Lösungen mit Flüssigmembranemulsionen

Grundsätzliches zur Extraktion mit Flüssigmembranemulsionen wurde bereits in Abschnitt 5.2. gesagt; im Hinblick auf die Extraktionskinetik von Metallen aus verdünnten wässrigen Lösungen scheinen Grenzflächensorptionsmodelle wie das in Abschnitt 3.2.4.2. diskutierte, die besten theoretischen Ansätze zu bieten, deren Folgerungen im Experiment tatsächlich verifizierbar sind. An dieser Stelle sollen einige charakteristische Eigenschaften von Flüssigmembranemulsionen diskutiert werden, die nicht nur im Hinblick auf Metallextraktionen interessant sind, sondern z.T. auch relevant sind, wenn organische Substanzen als Übergangskomponenten in Frage kommen. Diese Eigenschaften leiten sich ab aus der Herstellung und Zusammensetzung der Flüssigmembran sowie der nachfolgenden Behandlung der Emulsion im Kontaktapparat.

Abb.6.35 zeigt die Extraktion von Kupfer aus verdünnter wässriger Lösung mit einer Anfangskonzentration von 300 ppm in einem Rührkessel-Satzreaktor gemäß Abb.5.8. Um den Einfluß der Carrier-Konzentration auf den Transport durch die Flüssigmembran zu demonstrieren, wurde der Carrier-Gehalt (LIX 64N) variiert; ein Transport von Kupferionen durch die Flüssigmembran ist nur in Gegenwart organischer Chelatkomplexbildner möglich.

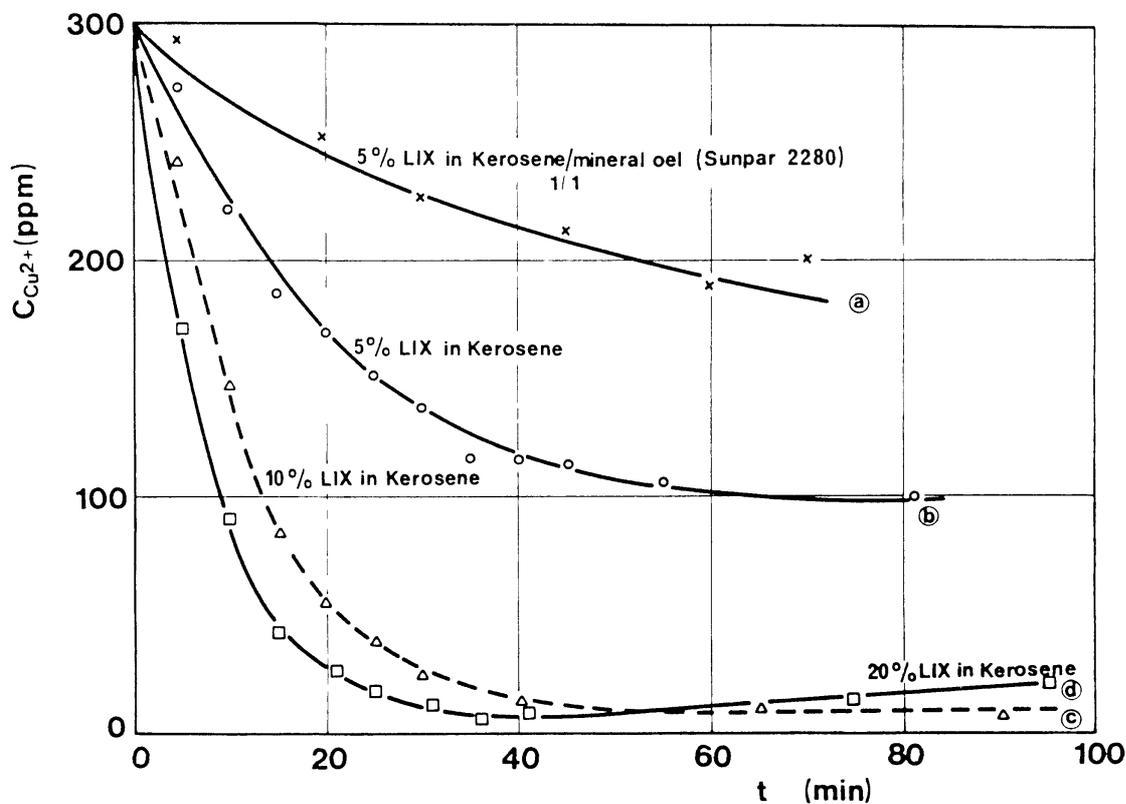


Abb.6.35: Kupferextraktion durch Flüssigmembranemulsionen mit unterschiedlichem Carrier-Gehalt

200 ml wässrige Phase mit einem Anfangs-pH von 2,0 wurden mit 15 ml Flüssigmembranemulsion bei einer Rührergeschwindigkeit von 500 rpm kontaktiert. Diese Versuchsbedingungen gelten auch für die in Abb.6.36, 6.37 und 6.38 dargestellten experimentellen Ergebnisse wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. Die Emulsion ihrerseits bestand aus einem 1:1-Gemisch von LIX 64N in Kerosin und 2,3 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stabilisiert mit 3 % Span 80.

Mit zunehmendem Carrier-Gehalt in der Membran vergrößert sich die Extraktionsgeschwindigkeit beträchtlich. Dies deutet auf eine Limitierung des Transports innerhalb der Flüssigmembran hin. Schettler (3) simulierte den Stofftransport in einer Flüssigmembranemulsion durch eine Dreiphasen-Rührzelle (zwei ineinandergestellte Rührzellen, die mit reiner Membranflüssigkeit überschichtet werden). Hierbei erwies sich der Rückextraktionsprozeß, das sogenannte Stripping, als der eigentlich geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Stoffdurchgangs durch die Membran. In Extraktions-Zeit-Kurven äußert sich der limitierende Strip-Prozeß durch eine Abnahme der Steigung zu hohen Extraktionszeiten hin bei halblogarithmischer Auftragung. Dieser Effekt wird jedoch überlagert von Emulsionsbruch und ist insofern aus der Extraktionskurve direkt nicht quantifizierbar.

Mit der verwendeten Flüssigmembran gelang eine Kupferentfernung aus der kontinuierlichen Phase bis hinunter zu 2 % innerhalb von 35 Minuten (Kurve d in Abb.6.35). Nach Aufarbeitung der Flüssigmembranemulsion im Fall c konnte eine Kupferanreicherung um den Faktor 500:1 festgestellt werden: die gefundene Kupferkonzentration betrug 2960 ppm, ein erstaunlich hoher Aufkonzentrierungseffekt.

Häufig beobachtet man einen Emulsionsbruch bei sehr langen Kontaktzeiten (Kurve d). Daß die Geschwindigkeit des Transports innerhalb der Flüssigmembran eine entscheidende Rolle spielt, erkennt man auch bei Vergleich der Kurven a und b; hier wurde die gleiche Carrier-Konzentration verwendet, jedoch wurde im Fall a die Viskosität durch Hinzufügen von Mineralöl vergrößert. Die höhere Membranviskosität vermindert offenbar den Diffusionskoeffizienten des Kupfer/LIX-Komplexes. Hieraus entsteht für den zukünftigen technischen Einsatz von Flüssigmembranemulsionen ein wichtiges Optimierungsproblem, da eine Viskositätsverminderung zwar die Transportgeschwindigkeit erhöht, jedoch die Stabilität der Emulsion herabsetzt. Eine systemgerechte Emulsionsviskosität hat sich dementsprechend nach der von der Emulsion verlangten Kontaktzeit bzw. Standzeit zu richten. Eine kurze Kontaktzeit mit schneller Aufarbeitung ermöglicht eine "schnelle" Flüssigmembran, wohingegen das Erfordernis langer Standzeiten in jedem Fall eine hohe Emulsionsviskosität verlangt.

Wie bei herkömmlichen Solventextraktionsprozessen kann die Extraktion durch Vergrößerung der spezifischen Phasengrenzfläche  $a$  vergrößert werden. Im Falle der Flüssigmembrantechnik wird dies erreicht durch eine Vergrößerung der Rührerdrehzahl beim Dispergieren der Emulsion. Hierdurch bilden sich kleinere Emulsionströpfchen.

Abb.6.36 zeigt Extraktions-Zeit-Kurven für die Kupferentfernung für drei verschiedene Rührerdrehzahlen, 250, 500 und 750 rpm. Erwartungsgemäß steigt die Extraktionsgeschwindigkeit stark an mit wachsender Drehzahl; im Falle von 750 rpm tritt jedoch bei großen Extraktionszeiten (> 40 min) zunehmend Emulsionsbruch auf, der die Effizienz der Reaktivextraktion vermindert und zudem zu einem unerwünschten Verlust von Stripsäure führt. Da die spezifische Phasengrenzfläche der Emulsion unbekannt ist, wird zur Charakterisierung des Stofftransports das Produkt aus dem totalen Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  und der spezifischen Phasengrenzfläche  $a$  herangezogen; hierbei betrug der Hold-Up 7 %.

Rührerdrehzahl (rpm)	$k_t \cdot a$ ( $s^{-1}$ )	
250	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$pH_o = 2,0$
500	$0,57 \cdot 10^{-3}$	$c_o = 300 \text{ ppm Cu}^{2+}$
750	$1,18 \cdot 10^{-3}$	10 vol-% LIX 64N

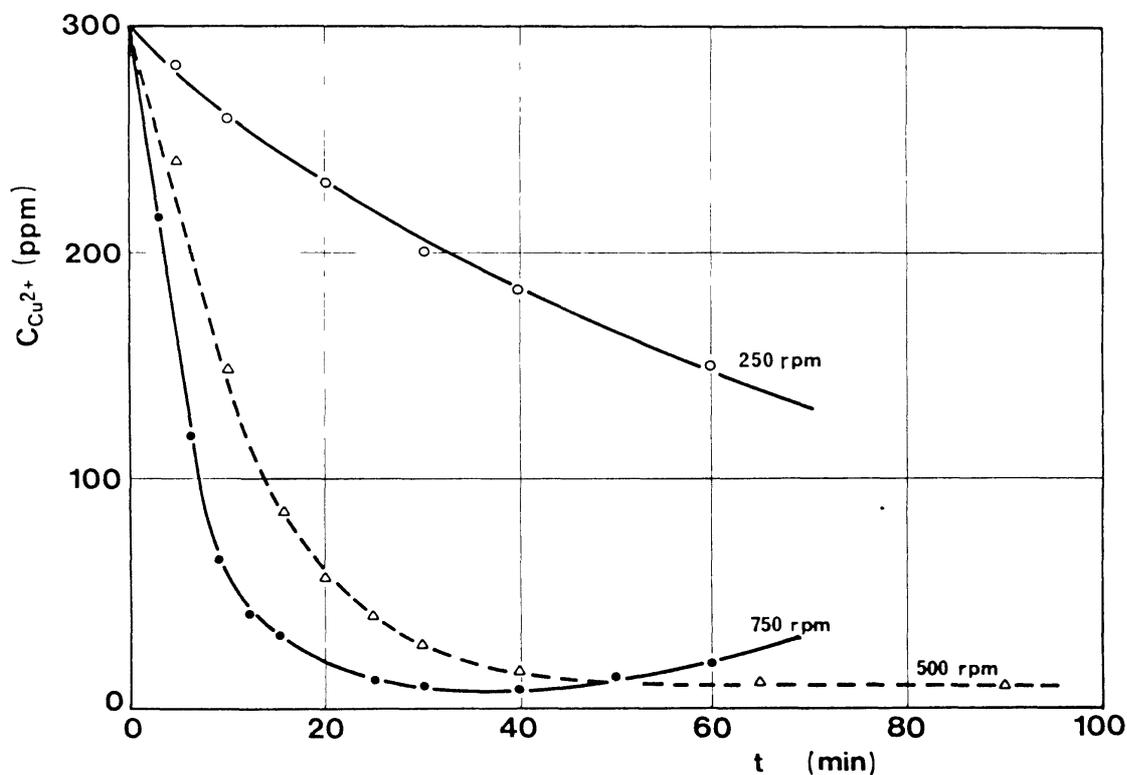


Abb.6.36: Kupferaufkonzentrierung mit Flüssigmembranemulsionen bei unterschiedlicher Rührerdrehzahl

Abb.6.37 zeigt Resultate der Kupferextraktion bei verschiedenen Anfangskonzentrationen. Im oberen rechten Eck dieser Darstellung sind die gleichen Ergebnisse in Form des Restanteils im Kontinuum als Funktion der Zeit halblogarithmisch aufgetragen.

Eine Variation der Stripsäure-konzentration führt zu keiner Veränderung der Anfangsextraktionsgeschwindigkeit (Abb.6.38), da die Extraktion in die Membranphase zu Beginn unabhängig ist von der Stripphase; der Prozeß verhält sich zunächst wie eine reine Solventextraktion. Jedoch ergibt sich aus dem Verlauf der Extraktions-Zeit-Kurven für sehr hohe Zeiten, daß der letztlich erreichbare Extraktionsgrad mit zunehmender Stripsäurekonzentration ansteigt.

Der Extraktionsprozeß ist somit effizienter bei Verwendung höherkonzentrierter Säuren in der dispersen Phase der Emulsion. In diesem Fall wird das Verteilungsgleichgewicht bezüglich Kupfer zwischen der kontinuierlichen Phase, der Membran und der Stripphase in Richtung auf die Stripphase verschoben, verglichen mit der Verwendung geringerkonzentrierter  $H_2SO_4$ -Lösungen (Kurve a und c in Abb.6.38). Nach Aufarbeitung der Emulsionen ergaben sich die folgenden Aufkonzentrierungsfaktoren :

$H_2SO_4$ -Konzentration (mol/l)	Aufkonzentrierung (-)
0,25	40:1
1,00	360:1
2,30	500:1

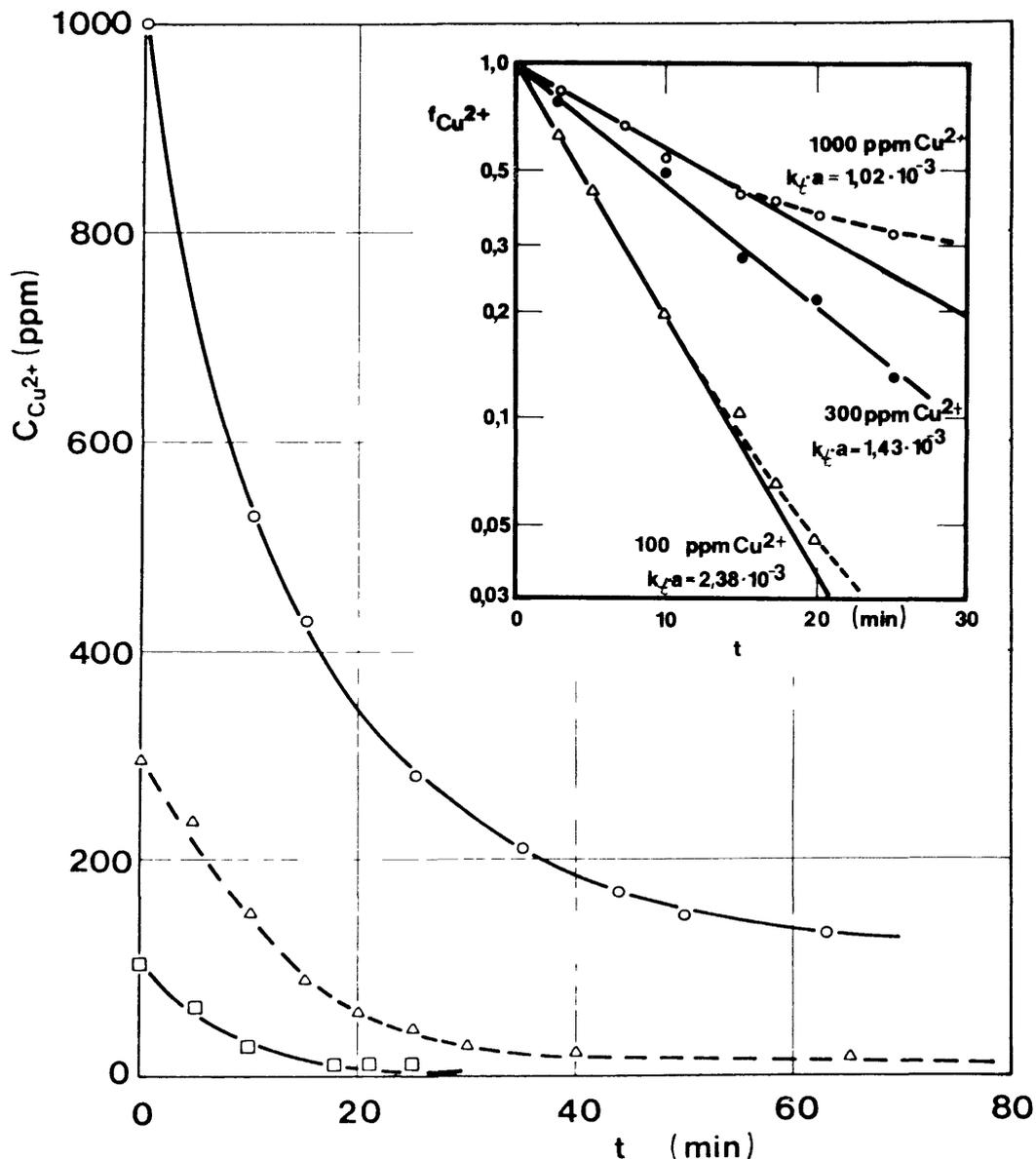


Abb.6.37: Kupferextraktion mit Flüssigmembranemulsionen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen

Die Aufkonzentrierungsfaktoren sind definiert durch das Verhältnis der Endkonzentrationen von Kupfer in der dispersen Phase zur verbliebenen Konzentration im Kontinuum. Aus den Extraktions-Zeit-Kurven bei verschiedenen Anfangskonzentrationen von Kupfer im Kontinuum resultieren unterschiedliche Steigungen, die jedoch nach Auswertung gemäß Grenzflächensorptionsmodell Gl.(3.2.70) zu ähnlichen  $k_t a$ -Werten führen. Dies spricht für die Richtigkeit der Modellannahmen, da in allen drei Fällen der Emulsions-Holdup, die Rührerdrehzahl und der LIX-Gehalt der Emulsion identisch sind.

Daß unterschiedliche Steigungen im halblogarithmischen Restanteil/Extraktionszeit-Plot ähnliche Produkte  $k_t a$  liefern können, ist zunächst verblüffend, doch allein eine Folge der Separation von Fluidodynamik und chemischer Kinetik in Gl.(3.2.70); fluiddynamische und chemische Einflußgrößen treten als Produkt auf.

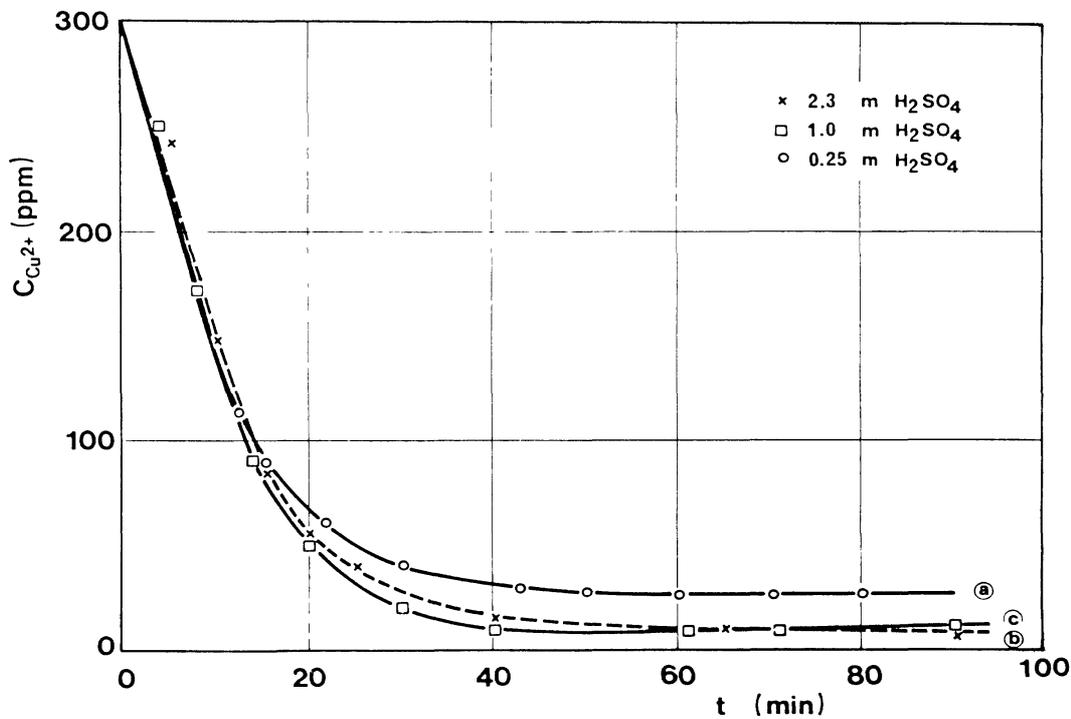


Abb.6.38: Kupferaufkonzentrierung mit Flüssigmembranemulsionen bei Verwendung unterschiedlicher H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationen in der Emulsion

Die Auswertung der Extraktions-Zeit-Kurven in Abb.6.35 (unterschiedliche LIX-Konzentrationen) gemäß Gl.(3.2.70) ergibt:

Kupferkonz. $c_o$ (ppm)	$k_t \cdot a$ (s <sup>-1</sup> )	
100	$0,61 \cdot 10^{-3}$	10 vol-% LIX 64N
300	$0,57 \cdot 10^{-3}$	500 rpm
1000	$0,75 \cdot 10^{-3}$	

Erwartungsgemäß resultieren ähnliche Produkte  $k_t a$  für 5 und 10 Vol-% LIX-Gehalt in der Flüssigmembran. Bei 20 % LIX in Kerosin macht sich allerdings die Viskositätszunahme des Gemisches LIX/Kerosin in einer Verminderung von  $k_t a$  bemerkbar. Für die Bestimmung des Produktes aus Stoffdurchgangskoeffizient  $k_t$  und spezifischer Austauschfläche  $a$  ist die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktion  $K$  und der absoluten LIX-Konzentration in mol/l erforderlich.  $K$  beträgt 0,46; eine 20 %ige LIX in Kerosin-Lösung erwies sich als  $8,8 \cdot 10^{-2}$  M (4).

LIX 64N (Vol.-%)	$k_t a$ (s <sup>-1</sup> )
5 (in Kerosin/Sunpor)	$0,3 \cdot 10^{-3}$
5 (in Kerosin)	$0,6 \cdot 10^{-3}$
10 (in Kerosin)	$0,57 \cdot 10^{-3}$
20 (in Kerosin)	$0,30 \cdot 10^{-3}$

Die Hauptprobleme bei der Anwendung von Flüssigmembranen in Extraktionsapparaten sind ganz allgemein der Emulsionsbruch, der zum Verlust von unter Umständen wertvollen Extraktionskomponenten führt und die Effizienz des Trennprozesses vermindert, sowie eine allerdings nicht in jedem Falle auftretende Osmolyse der Flüssigmembranemulsionströpfchen. Da in den Emulsionen in der Regel hochkonzentrierte Striplösungen eingekapselt sind, ist die Osmolarität zwischen Striphase und Kontinuum stark unterschiedlich. Häufig tritt dann ein Transport von Wasser (Carrier-Mechanismus) durch die Membran auf mit dem Effekt, daß die Viskosität ansteigt. Dies führt zu einer Erhöhung der Emulsionspartikelgröße bis hin zum totalen Verklumpen der Emulsion.

Das größte und bislang noch nicht überzeugend gelöste Problem der Flüssigmembrantechnik ist allerdings die ökonomische Koaleszenz der Emulsion und Rückgewinnung der dispersen Phase, die bei der großtechnischen Anwendung dieser neuen Technologie zudem noch kontinuierlich durchzuführen ist.

### Literatur

1. Treybal, R.E.: Liquid Extraction, 2nd ed., McGraw Hill (1963)
2. Hansel, R.; Schlichting, E.: Diplomarbeit, Inst.f.Technische Chemie, UNI Hannover (1981)
3. Schettler, T.: Diplomarbeit, Inst.f.Technische Chemie, UNI Hannover (1981)
4. Völkel, W., Halwachs, W.; Schügerl, K.: J.Membr.Sci. , 6, 19 (1980)

### Symbole

$c, C$	Konzentration	(mol/cm <sup>3</sup> )
$\epsilon_D$	Turbulenzanteil der effektiven Diffusionskoeffizienten	(cm <sup>2</sup> /s)
$La$	Lagrange-Zahl = $(D + \epsilon_D) / D$	(-)
$Pe_d$	Peclet-Zahl (Tropfen) = $Re \cdot Sc$	(-)
$Re$	Reynolds-Zahl = $2 u \cdot r_T / \nu$	(-)
$Sc$	Schmidt-Zahl = $\nu / D$	(-)

(alle weiteren Symbole siehe Abschnitt 3.)

## 7. Numerische Simulationen

Die bimolekular irreversible Einzeltropfen-Reaktivextraktion von Dichlorphenol aus Xylol mit NaOH hat gezeigt, daß die Ergebnisse sich dahingehend interpretieren lassen, daß die Reaktionskomponenten sich in einer mit Richtung auf die Phasengrenze wandernden Reaktionsfront umsetzen; innerhalb der hydrodynamischen Grenzschicht, außerhalb des Einflußbereichs des turbulent strömenden Kontinuums.

Die instationären Konzentrationsprofile in der Diffusionsgrenzschicht sind somit im Hinblick auf das Übergangsverhalten des Reaktivextraktionsprozesses von grundlegender Bedeutung, bislang jedoch noch nicht direkt meßbar. Aus diesem Grunde wurden numerische Simulationen durchgeführt, die einen Einblick in den Bereich des Prozeßablaufs verschaffen, der experimentell nur indirekt durch Messung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs im Kontinuum oder der dispersen Phase zugänglich ist. Da eine exakte mathematische Beschreibung des fluiddynamischen Zusammenwirkens von turbulent strömendem Phasenkern und laminar strömender Unterschicht bei gleichzeitig bewegter Phasengrenze Tropfen/Kontinuum für hohe Reynolds-Zahlen bislang nicht zugänglich ist, gehen alle Simulationen von einem stationären Grenzfilm definierter Schichtdicke  $\delta$  aus.

### 7.1. Instationäre Konzentrationsprofile

Das Einlaufen der Konzentrationsprofile im Grenzfilm sei ein Prozeß, der allein durch Diffusion und Reaktion der Edukte kontrolliert wird, die Diffusion gehorche dem 2. Fick'sehen Gesetz. Dann erhält man folgendes Simulationsmodell:

$$\frac{\partial c_{C,A}}{\partial t} = D_A \left( \frac{\partial^2 c_{C,A}}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial c_{C,A}}{\partial x} \right) - k_r \cdot c_{C,A} \cdot c_B \quad (7.1.1.a)$$

$$\frac{\partial c_{C,B}}{\partial t} = D_B \left( \frac{\partial^2 c_{C,B}}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial c_{C,B}}{\partial x} \right) - k_r \cdot c_{C,A} \cdot c_B \quad (7.1.1.b)$$

Für den Transport der Übergangskomponenten A aus dem Tropfeninneren bis hin zur Phasengrenze und mithin für den Abbau der mittleren Konzentration  $c_{d,A}$  - im Tropfen gelte:

$$\frac{dc_{d,A}}{dt} = k_d (c_{d,A} - c_{C,A} \cdot H) \quad ; \quad x < r_T \quad (7.1.1.c)$$

Die Randbedingungen für den gesamten Reaktivextraktionsprozeß sind

$$\begin{aligned} t = 0 : \quad & c_{d,A} = c_{O,A} \quad , \quad x < r_T \\ & c_{C,A} = 0 \quad , \quad x \geq r_T \\ & c_{C,B} = c_{O,B} \quad , \quad x \geq r_T \\ \\ t > 0 : \quad & c_{C,B} = c_{O,B} \quad , \quad x \geq r_T + \delta \\ & c_{C,A} = 0 \quad , \quad x \geq r_T + \delta \end{aligned}$$

Somit verschwindet die Konzentration der Übergangskomponenten außerhalb der Diffusionsgrenzschicht im Kontinuum. Die Konzentrationen von A und B an der Phasengrenze verändern sich im Laufe des Reaktiv-extraktionsvorgangs. Die Ergebnisse des Modellgleichungssystems 7.1.1. sind auf den folgenden Seiten in den Abbildungen 7.2. bis 7.9. dargestellt. Diesbezügliche Parameter sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Abb.	Zeit (s)	$k_d$ (cm/s)	$\delta$ (cm)	$k_r$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
7.2.	10	0,1	0,01	0
7.3.	10	0,1	0,01	$10^4$
7.4.	10	0,1	0,01	$10^7$
7.5.	10	0,01	0,1	0
7.6.	10	0,01	0,1	$10^4$
7.7.	200	0,01	0,1	$10^4$
7.8.	200	0,01	0,1	$10^7$
7.9.	100	0,03	0,01	$10^4$

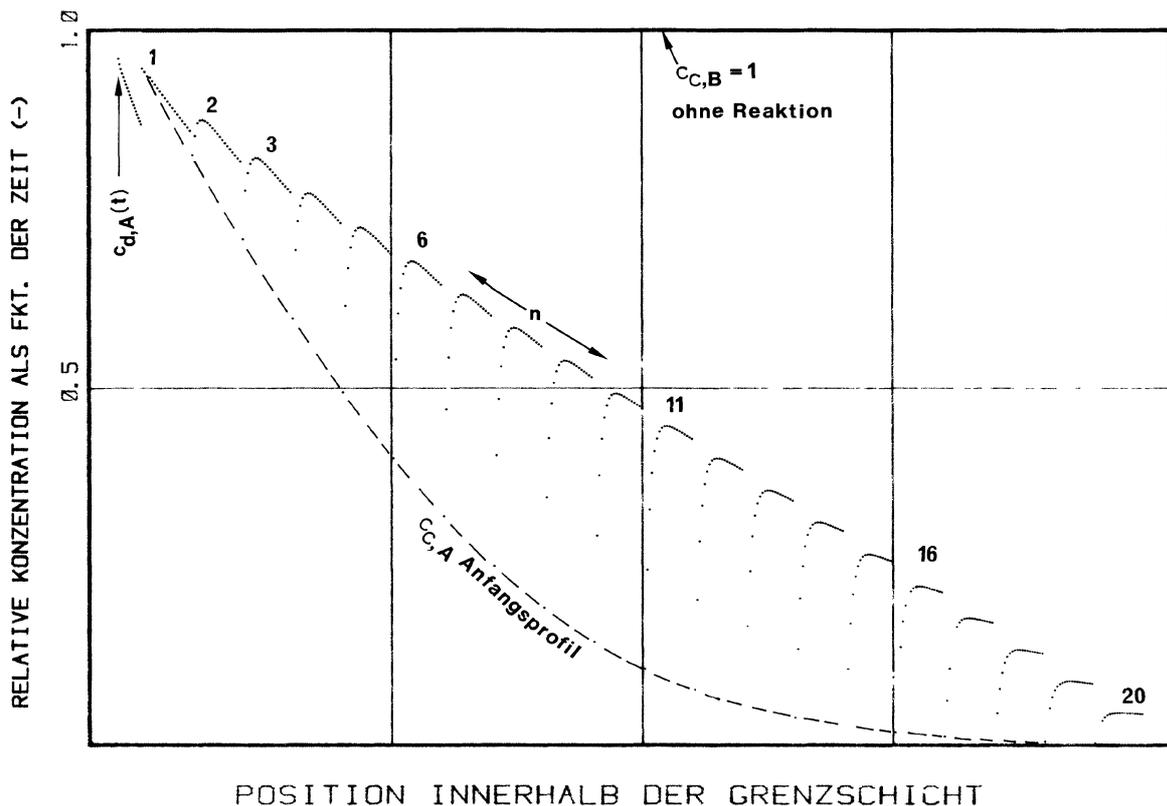
$$c_{OA} = c_{OB} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

$$D_A = D_B = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$V_T = 100 \text{ } \mu\text{l}; r_T = 0,288 \text{ cm}; H = 1$$

Tab.7.1.: Parameterübersicht zu den Ergebnissen der numerischen Simulation von Gl.7.1.1.

Abb.7.2.



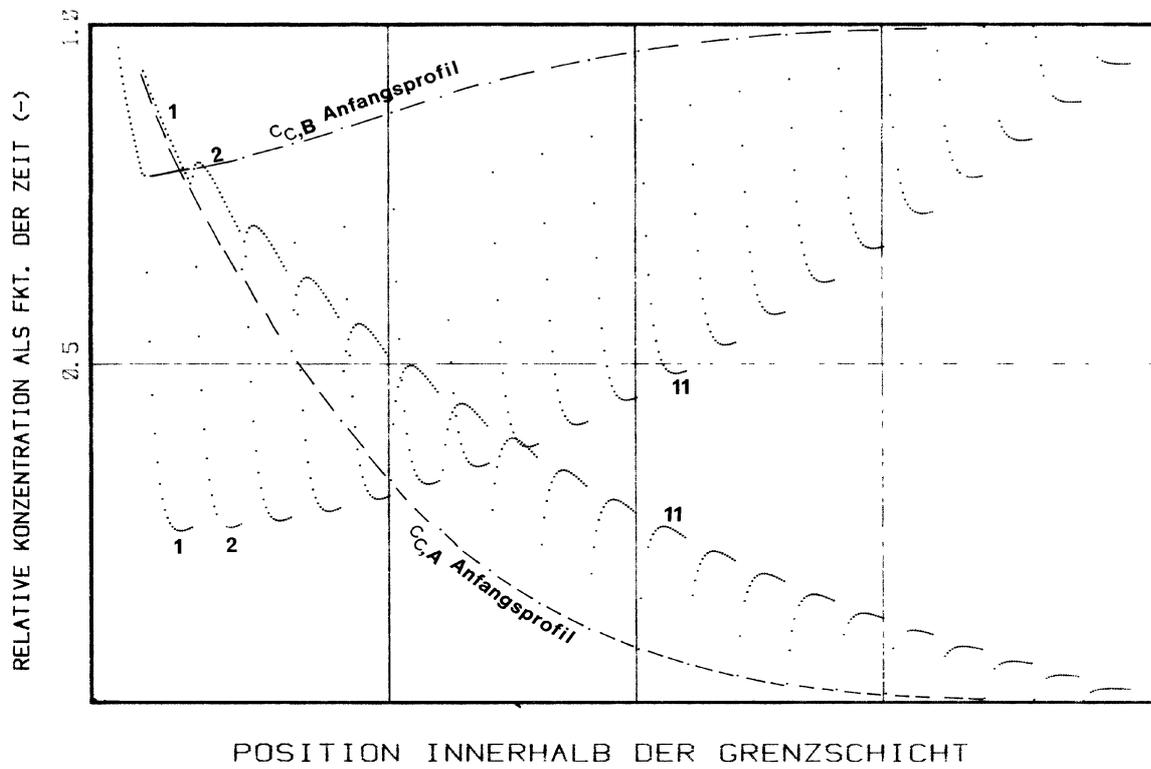


Abb.7.3.

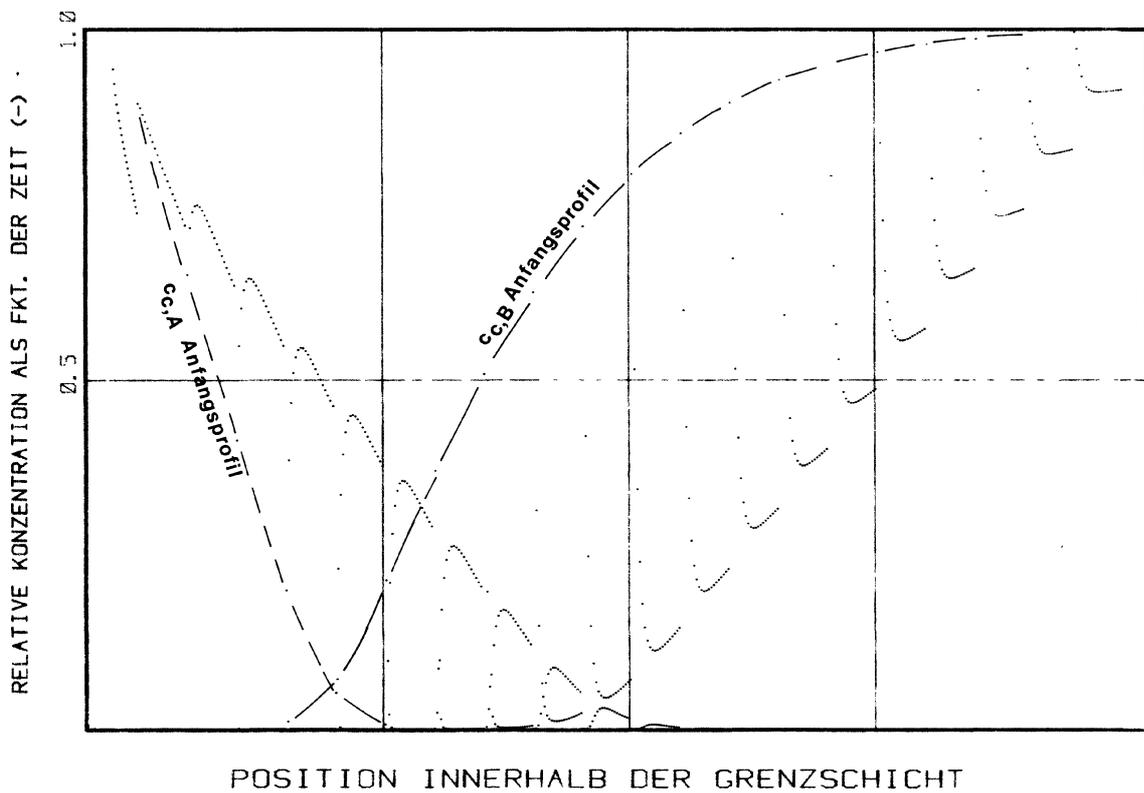


Abb.7.4.

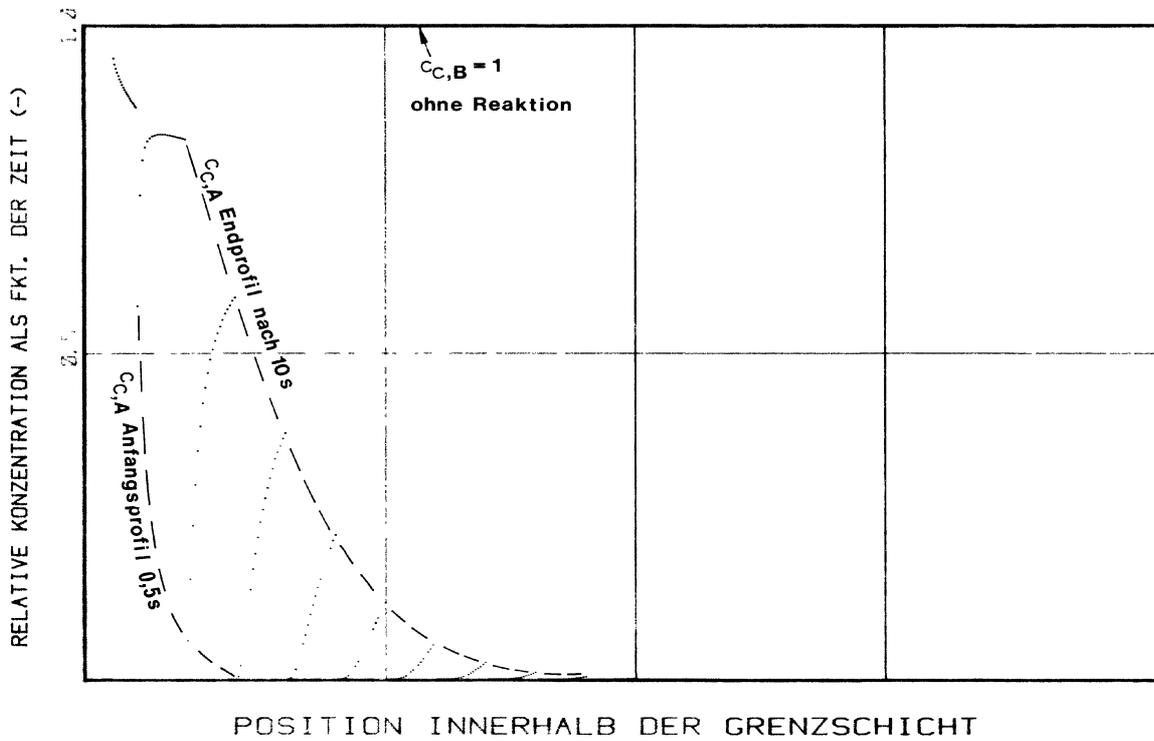


Abb.7.5.

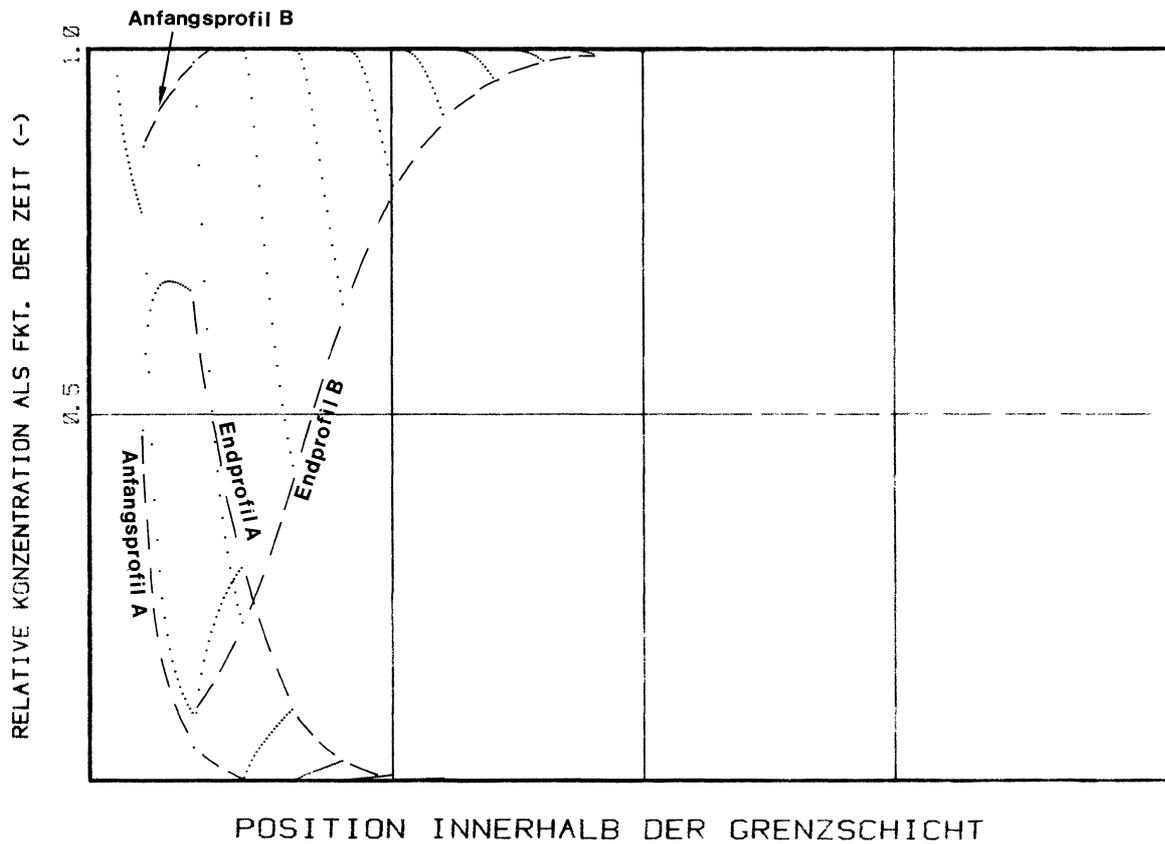
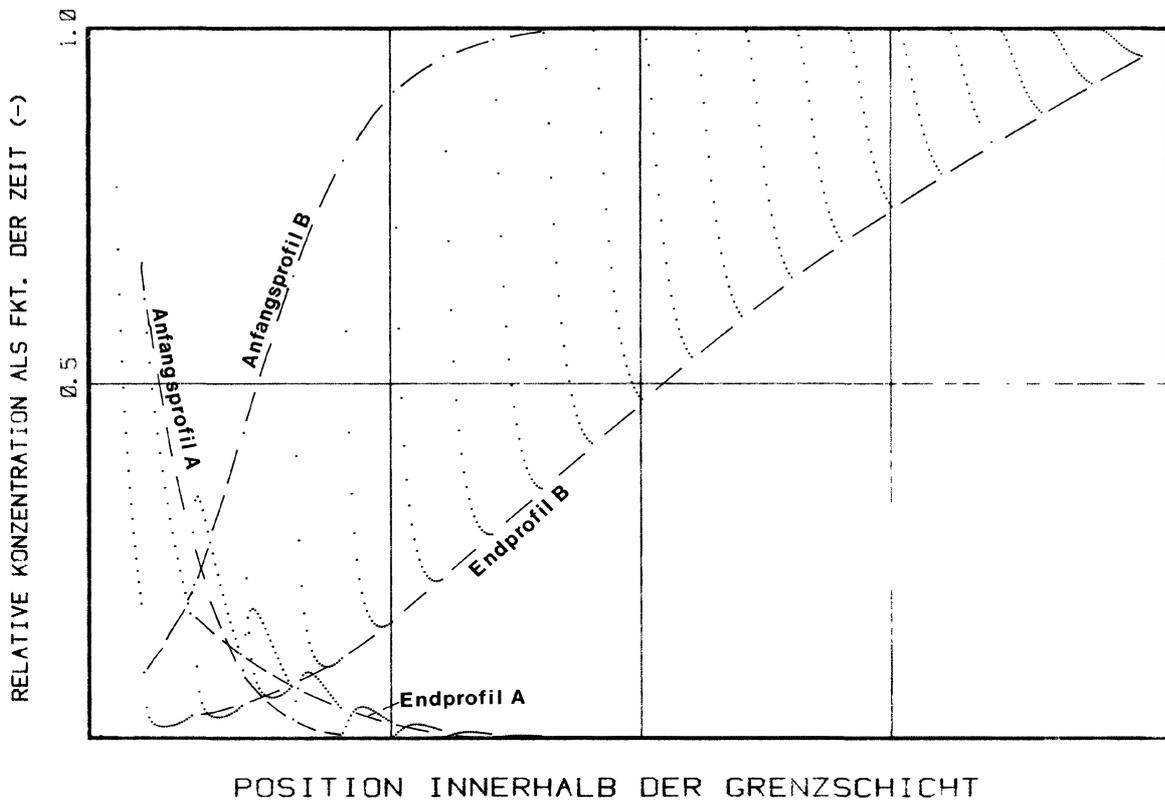
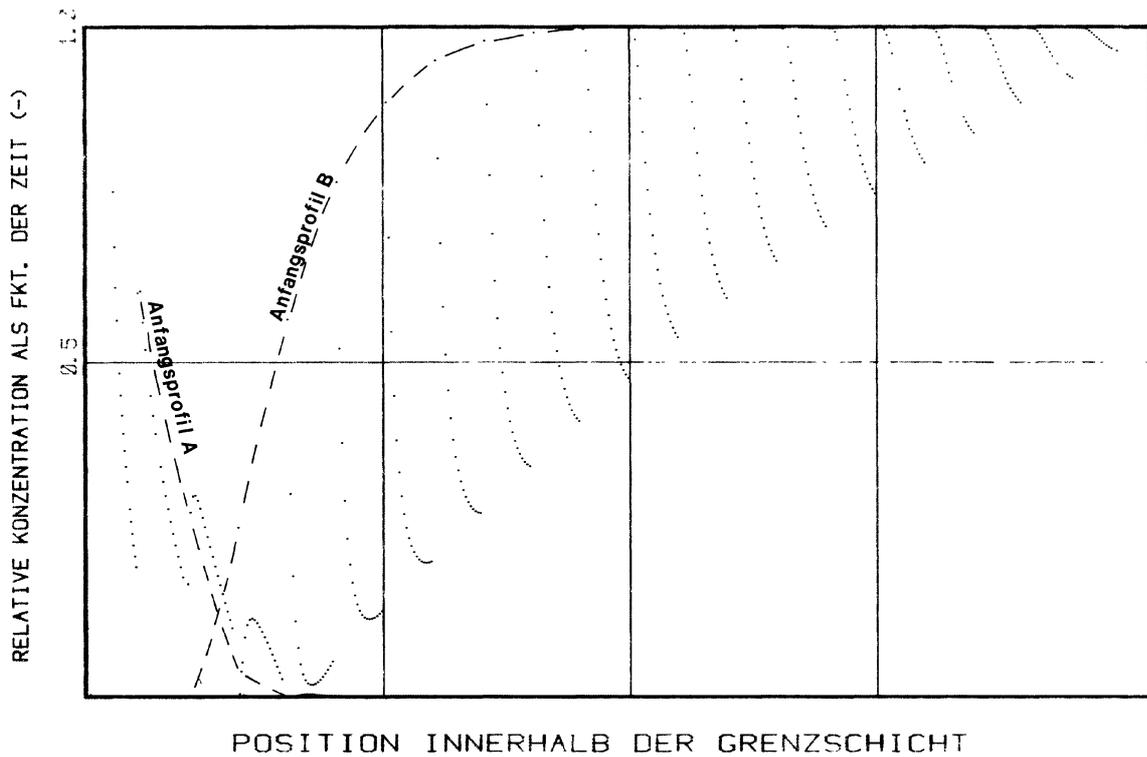


Abb.7.6.



POSITION INNERHALB DER GRENZSCHICHT

Abb.7.7.



POSITION INNERHALB DER GRENZSCHICHT

Abb.7.8.

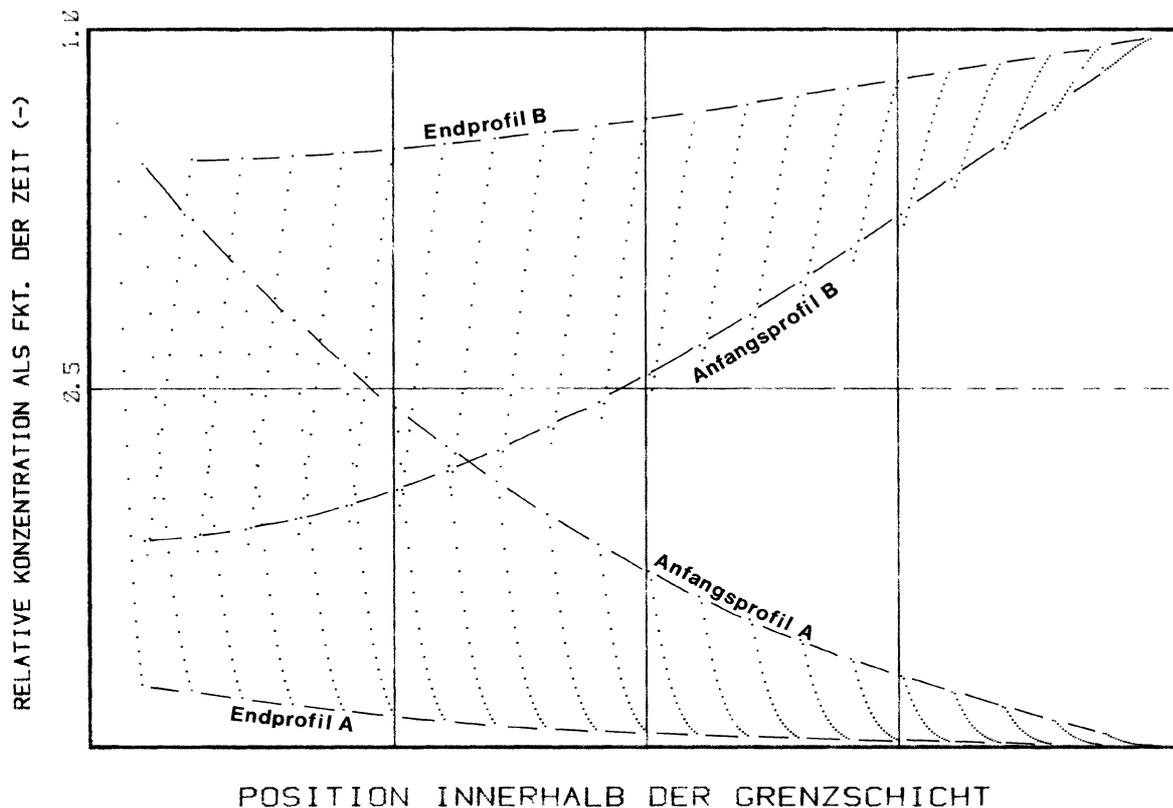


Abb.7.9.

Die Abbildungen 7.2. bis 7.9. enthalten die relative Konzentration der Übergangskomponenten (unter Bezug auf die Anfangskonzentration in der dispersen Phase) als Funktion der Zeit und des Ortes innerhalb der Diffusionsgrenzschicht. Die Grenzschicht ist hierzu in 20 sequentielle Kugelschichten aufgeteilt worden, die gesamte Extraktionszeit in 20 äquidistante Zeitabschnitte.

Die ersten 20 Punkte auf jedem Bild geben den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Übergangskomponenten in der dispersen Phase wieder. Die danachfolgenden Konzentrations-Zeit-Funktionen sind für die Reaktionskomponenten A und B jeweils übereinander geschrieben und entsprechen den Grenzschichtpositionen  $r_T + \delta \cdot (2n-1)/40$ .

Die Abb. 7.2 bis 7.4. beschreiben den Konzentrationseinlaufvorgang für die ersten 10 Sekunden Extraktionszeit bei einer Grenzschichtdicke von 0,01 cm, unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und praktisch verschwindendem Widerstand der dispersen Phase. Bei einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von  $k_r = 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  tritt kaum noch eine Überschneidung der Konzentrationsverläufe in der Diffusionsgrenzschicht auf; dieses Konzentrationsprofil kommt somit dem einer Momentanreaktion schon sehr nahe, bei der die Reaktion in einer wandernden Front stattfindet (s.hierzu auch Abb.3.2.9.). Die Wanderung der Reaktionszone ist in Abb.7.4. deutlich zu erkennen.

Bei längeren Diffusionswegen oder kürzeren Zeiten (Abb. 7.5. und 7.6) muß die Instationarität des Stofftransports, die sich in erhöhten Werten des Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  ausdrückt, besonders stark in Rechnung gestellt werden.

Im Verlaufe eines normalen Reaktivextraktionsvorgangs (s.hierzu Abb.7.7. bis 7.9.) wandert die Reaktionszone bedingt durch den Stofftransport der Übergangskomponenten aus dem Tropfen hinaus, zunächst von der Phasengrenze weg, bewegt sich jedoch bei hohen Zeiten bzw. Extraktionsgraden wieder auf diese zu. Dieses Verhalten macht deutlich, daß der Widerstand

gegen den Stofftransport in der kontinuierlichen Phase für sehr kleine und sehr hohe Zeiten zu vernachlässigen ist, in dem sehr lang andauernden Zwischenbereich jedoch sehr wohl in Rechnung gestellt werden muß.

## 7.2. Instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten

Wie bereits angedeutet, lassen sich aus dem instationären Konzentrationsprofil einer irreversibel bimolekularen Reaktion in einer Diffusionsgrenzschicht Stoffdurchgangskoeffizienten ableiten, die ebenfalls instationär sind. Abb.7.10. gibt entsprechende numerisch simulierte Werte als Funktion der Extraktionszeit für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_r$  bei verschwindendem Widerstand der dispersen Phase wieder. Für  $k_r \leq 10$  liegt praktisch nicht-reaktionsgekoppelte Diffusion in der Grenzschicht vor. Geschwindigkeitskonstanten mit  $k_r \geq 10^6$  sind gleichbedeutend mit einer Momentanreaktion.

Zur Verdeutlichung der Instationarität der Stoffdurchgangskoeffizienten sind diese auf entsprechende Übergangskoeffizienten bezogen, die auf der Filmtheorie von Lewis basieren. Somit ergeben sich nach einer kurzen Einlaufphase für den nichtreaktionsgekoppelten Transport Endwerte von  $k_t / (D_A / \delta) = 1$ .

Für Momentanreaktionen sollte genau der doppelte Wert resultieren; die Werte fallen jedoch höher aus, da die Extraktion des Tropfens schon fortgeschritten ist und somit das Konzentrationsverhältnis von  $c_{0,B}$  zu  $c_{d,A} > 1$  ist. Bei sehr hohen Extraktionszeiten wächst dieses Verhältnis unbeschränkt und führt zu einem vollständigen Abbau des Stofftransportwiderstandes innerhalb der kontinuierlichen Phase. Ein diesbezügliches Reaktivextraktionsmodell für quasistationäre Verhältnisse wurde bereits in Abschnitt 3.2.2.3. abgeleitet.

Ist der Diffusionskoeffizient der Reaktionskomponenten im Kontinuum größer als der der Übergangskomponenten im Kontinuum, so findet dieser Widerstandsabbau noch erheblich schneller statt als bei ähnlichen Diffusionskoeffizienten: die Reaktionsfront bzw. -zone verschiebt sich noch weiter in Richtung auf die Phasengrenze und erhöht dadurch den Konzentrationsgradienten der Übergangskomponente im Grenzschichtbereich des Kontinuums. Entsprechende Simulationsergebnisse für den bezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten zeigt Abb.7.11. Der hohe Wertzuwachs im Bereich großer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizientenverhältnisse fällt in das Gebiet hohen Extraktionsgrades.

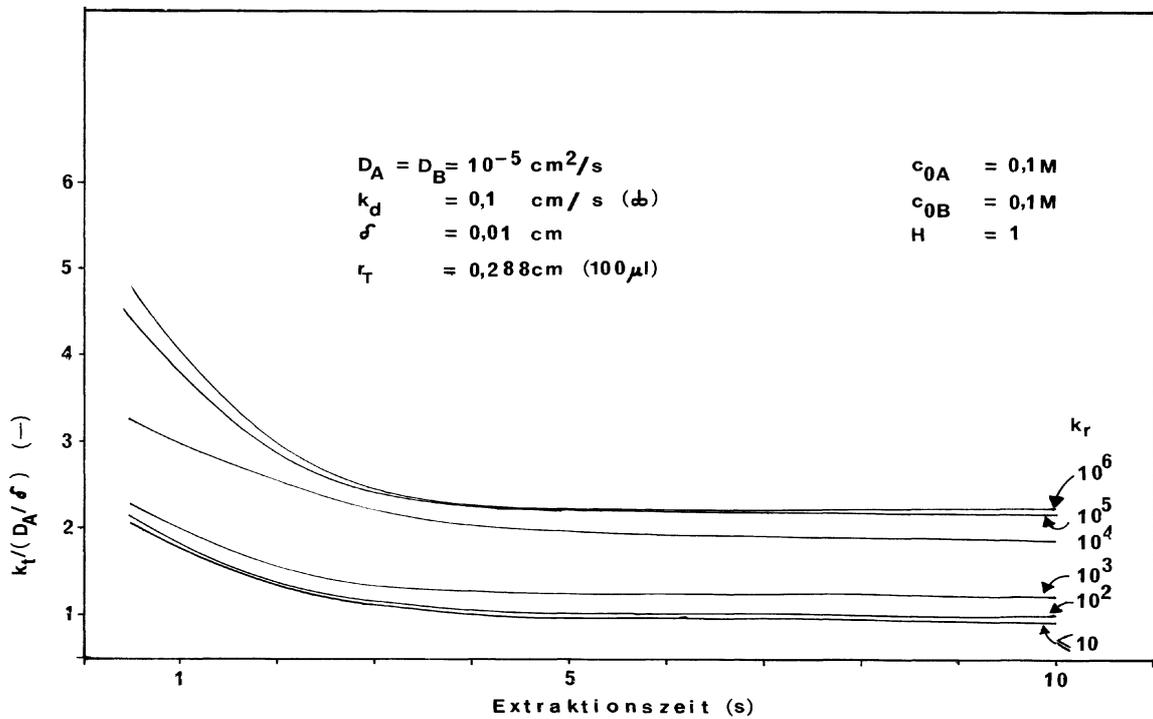


Abb.7.10.: Simulation bezogener instationärer Stoffdurchgangskoeffizienten bei einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung in der Diffusionsgrenzschicht in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_r$

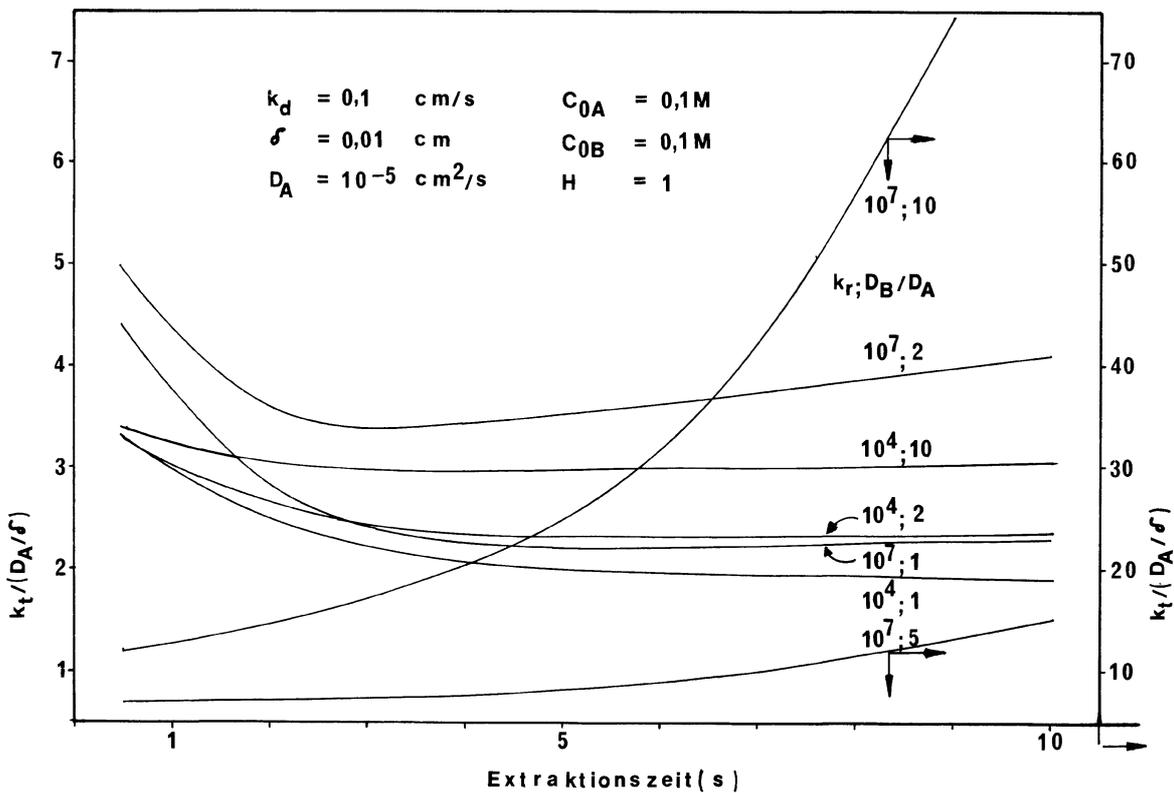


Abb.7.11.: Simulation bezogener instationärer Stoffdurchgangskoeffizienten für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung in einer stationären Diffusionsgrenzschicht bei unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten

## 8. Ausrüstung und Berechnung von Reaktivextraktions-Apparaten

Dieser Abschnitt befaßt sich mit der Ausrüstung, die für Reaktivextraktionsprozesse erforderlich ist sowie mit der Auslegungsproblematik von transportgekoppelten Reaktionen in Flüssig-Flüssig-Systemen. Zur Berechnung einer Gegenstrom-Rührkesselkaskade, deren Dispersionseigenschaften auch einer realen Extraktionskolonne entsprechen, wird ein Fließschema angegeben.

### 8.1. Extraktoren

Ziel der Extraktortypwahl muss es sein, einen möglichst knapp dimensionierten Apparat einzusetzen, um Investitions- und Betriebskosten gering zu halten. Der bisherige Kenntnisstand der Extraktionstechnik läßt eine Extraktorwahl ohne Hinzuziehen semiempirischer Versuchsergebnisse nicht zu. Eine Vorauswahl ist jedoch möglich (1,2). Weiterhin existieren Entscheidungsdiagramme, die dem Extraktionstechniker eine Grobauswahl des Extraktortyps ermöglichen (3). Diese besitzen jedoch eher didaktischen Wert und sind insbesondere für den Personenkreis geeignet, der einen Einstieg in die Extraktionstechnologie sucht.

Technische Extraktoren werden gewöhnlich bis zu maximal 10-15 Stufen realisiert (3) - wenn man speziellen Anwendungen bei der Trennung von Selten Erden und der Uranisotopentrennung von U-235 und U-238 absieht. Diese im Vergleich zur Destillation geringe theoretische Trennstufenzahl beruht auf der Tatsache, dass die Diffusionskoeffizienten von gelösten Stoffen in Flüssigkeiten um den Faktor  $10^3$  bis  $10^4$  geringer sind als in Gasen. Die geringen Diffusionskoeffizienten sind gleichbedeutend mit einem hohen Widerstand gegen den Stoffübergang von gelösten Stoffen zwischen flüssigen Phasen. Aus diesem Verhalten resultiert ein geringer Stufenwirkungsgrad, der in erster Näherung eine Funktion der spezifischen Austauschfläche zwischen beiden Phasen, dem Vermischungszustand sowie der Verweilzeitcharakteristik ist. Er kann durch große und turbulente Grenzflächen, die sich ständig neu bilden, gesteigert werden. Die Grenzflächenenerneuerung wird durch Einbauten und Zufuhr mechanischer Energie gefördert.

Die einfachsten Extraktionsapparate sind Mischer/Abscheider. Abb.8.1 zeigt das Prinzip des Lurgi-Turmextraktors (3), der sich u.a. durch einen niedrigen Grundflächenbedarf auszeichnet.

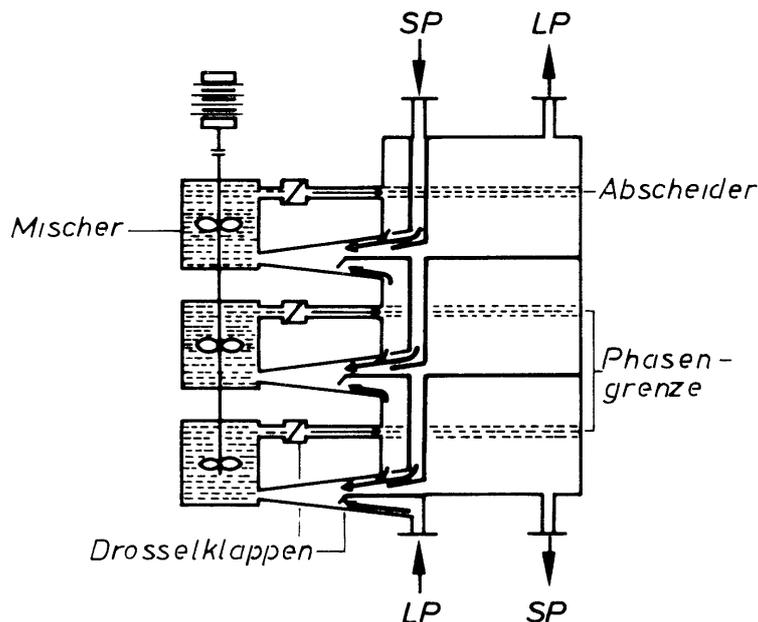


Abb.8.1.: Prinzip des Lurgi-Turmextraktors (3)

Die über Zentrifugalrührer gemischten Phasen werden vor Eintritt in den eigentlichen Abscheide-  
raum durch eine Koaleszenzschicht geleitet. Ein interner Kreislauf wird durch Drosselklappen  
geregelt. Im Mischaggregat muss eine optimale Tropfengröße eingestellt werden, die einen geeig-  
neten Kompromiß zwischen kleinen Tropfen für einen hohen Stoffaustausch (große spezifische  
Austauschfläche) und großen Tropfen, die sich günstig auf die Abscheidezeit auswirken, darstellt.  
Die Abscheideleistung ist der Fläche der Phasengrenzschicht proportional. Der Belastungsbereich  
des Mischer/Abscheiders ist hoch.

Im Separator nach Abb.8.2 erfolgt die Phasentrennung durch Zentrifugalkräfte. Derartige Apparate  
sind besonders zur Verarbeitung von Flüssig/Flüssig-Systemen mit geringen Dichtedifferenzen  
geeignet ( $\Delta\gamma < 0,02 \text{ g/cm}^3$ ).

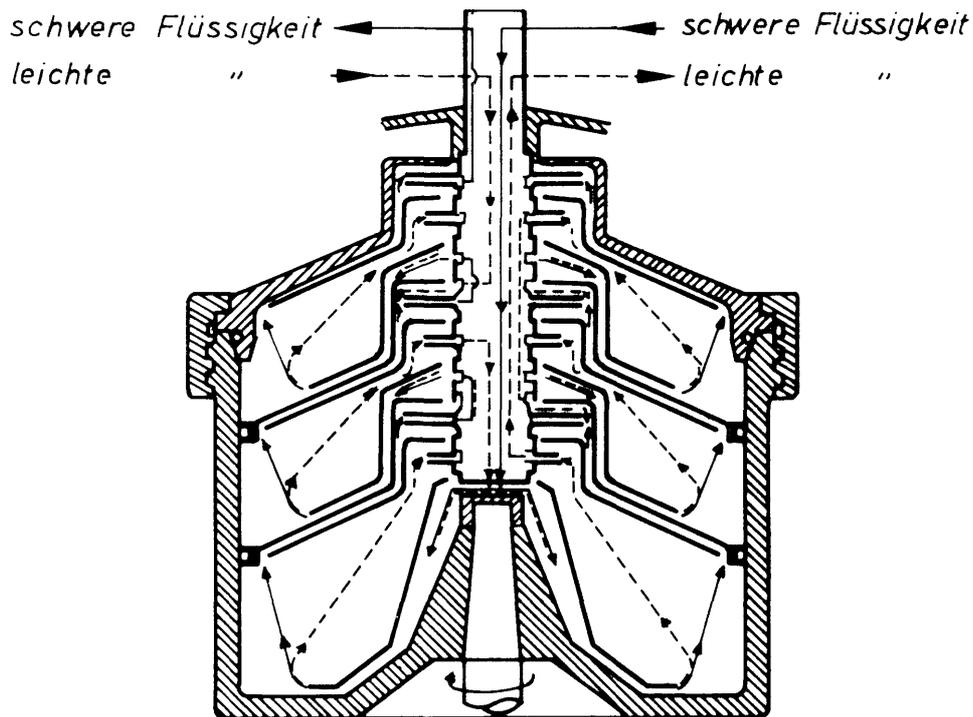


Abb.8.2: Mehrstufiger Zentrifugal-Extraktors (z.B. Tellerseparator Alfa-Laval)

Durch Löcher in den Tellern werden Steigkanäle für die nach oben strömende Flüssigkeit erzeugt.  
Die Apparate werden in der pharmazeutischen Industrie zur Extraktion von Aromen und Antibiotika  
eingesetzt. Sie sind durch ihren komplexen Aufbau mehr- oder weniger stör anfällig, besitzen aber  
einen geringen Betriebsinhalt bei gleichzeitig hohem Durchsatz.

Der Podbielniak-Extraktor (Abb. 8.3.) nimmt als "rotierende Siebbodenkolonne" eine Zwischen-  
stellung zwischen Mischer/Abscheidern und Kolonnen-Extraktoren ein. Er muss mit einem  
Vordruck von 4-7 bar betrieben werden.

Kennzeichnend für Kolonnenextraktoren ist die vertikale Gegenströmung, die durch Dichtedifferenz  
und Schwerkraft ermöglicht wird. Kolonnen ohne Energiezufuhr arbeiten ohne äußere  
Beeinflussung der Flüssigkeitsströmung und Tropfenverteilung (4,5). Sprühkolonnen sind der  
einfachste Extraktortyp dieser Art. Der Durchsatz ist jedoch sehr stark Stoffsystemabhängig  
(Dichtedifferenz, Viskosität). Die axiale Vermischung durch Zirkulation ist sehr hoch, der Extraktor  
verhält sich in reaktionstechnischer Hinsicht wie ein Rührkessel mit 1 bis 1,5 Stufen.

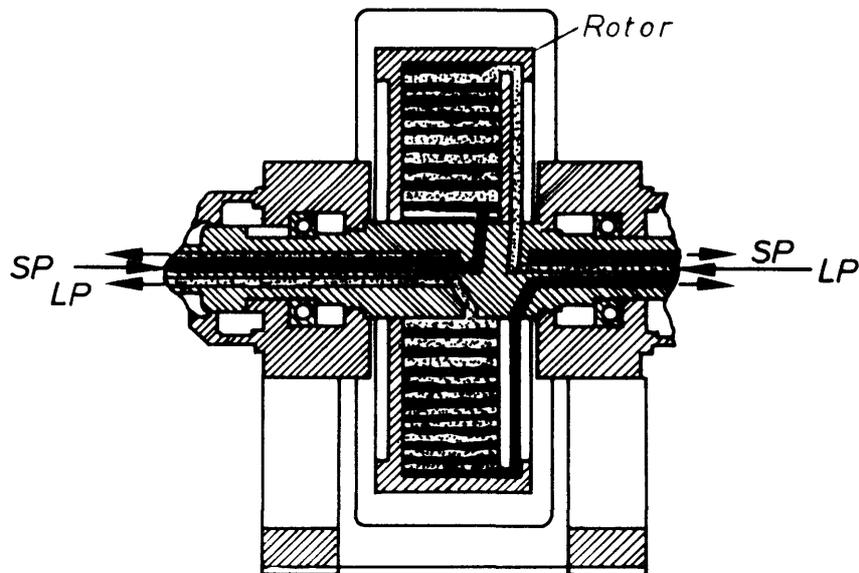


Abb.8.3.: Podbielniak-Extraktor

Bei Siebboden-Kolonnen wird der disperse Tropfenschwarm an jedem Boden neu gebildet, da die disperse Phase sich an den Böden aufstaut und zu einer geschlossenen Schicht koalesziert. Der Durchsatz hängt von der Dichtedifferenz der beiden Phasen und der Stauschichthöhe unter den Böden ab.

Füllkörperkolonnen bestehen aus einem mit 15-20 mm Durchmesser großen inerten Füllkörpern gefüllten Rohr; dies ist der in betriebswirtschaftlicher Hinsicht preiswerteste Kolonnentyp, der sich industriell am einfachsten realisieren lässt. Die Benetzbarkeit der Füllkörper übt einen sehr starken Einfluß auf die Wirksamkeit der Kolonne aus. Die Vergrößerung des Durchmessers im industriellen Einsatz kann allerdings eine Verschlechterung der Wirksamkeit pro Bauhöheinheit durch Kanalbildung zur Folge haben.

Grundsätzlich bewirkt der Eintrag mechanischer Energie in ein flüssiges Zweiphasensystem eine verbesserte Tropfenneubildung und eine erhöhte Grenzflächenturbulenz, verbunden mit einer Steigerung des Stufenwirkungsgrades. Die erforderliche Energie kann über Rührer oder Pulsation des Fluids oder der Einbauten in die Kolonne eingetragen werden. Sie stellt eine elegante Methode dar, unabhängig von Stoffeigenschaften, den Dispersionsgrad des Systems frei variieren zu können.

Die älteste Kolonne dieser Bauart ist die Scheibel-Kolonne gemäß Abb.8.4. Mischzonen und Koaleszenzzonen wechseln sich alternierend ab. Die Absetzzone besteht bei der Scheibelkolonne aus einer Füllkörperschicht.

Bei der Oldshoe-Rushton-Kolonne (Abb.8.4) ist sie durch eine hydrodynamische Ruhezone ersetzt, die durch Statorringe erzeugt wird. Die Scheibelkolonne besitzt 3-5 theoretische Trennstufen pro Meter, die Oldshoe-Rushton-Kolonne je nach Öffnung der Statorringe 0,8 - 3 (3).

Ähnlich der Oldshoe-Rushton-Kolonne sind im Kühni-Extraktor die Statorringe durch Lochscheiben ersetzt (Abb.8.5). Die Dispersion wird durch Zentrifugalrührer hergestellt. Der freie Querschnitt der Trennscheiben bestimmt den Durchsatz sowie die Verweilzeit der dispersen Phase und kann dem flüssigen Mehrphasensystem angepaßt werden (durch Einsatz unterschiedlicher Lochscheiben).

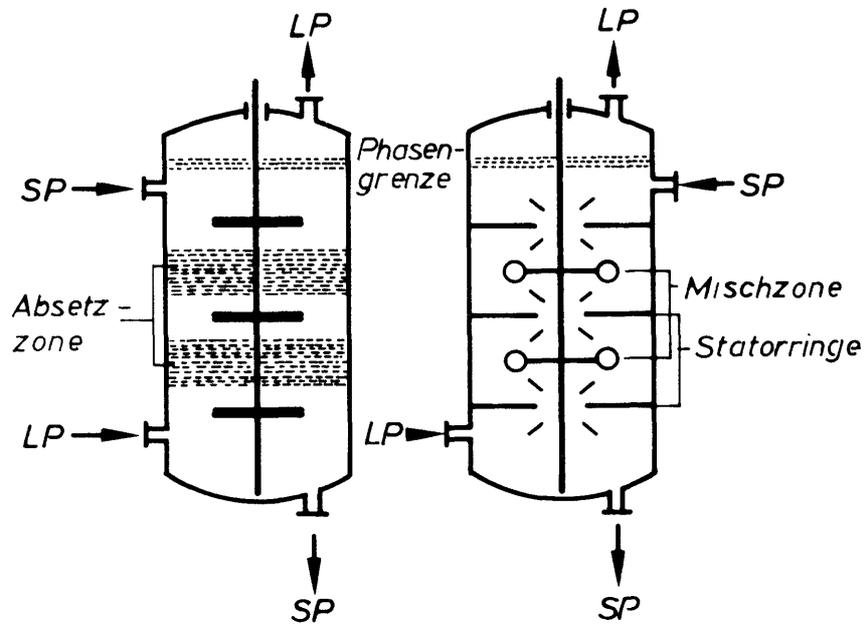


Abb.8.4.: Gerührte Extraktionskolonnen älterer Bauart (3)

Der Kühni-Extraktor ist hierdurch besonders für Extraktionen in Verbindung mit chemischen Reaktionen sowie für extreme Phasenverhältnisse geeignet. Bis zu 10 theoretische Trennstufen pro Meter sind erreichbar.

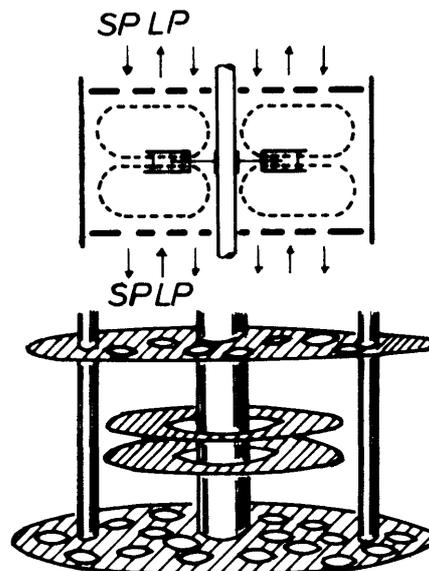


Abb.8.5.: Kühni-Extraktor

Der bekannteste gerührte Extraktor vom Kolonnen-Typ ist der Rotating-Disk-Contactor (RDC) gemäß Abb.8.6. (6). Als Rührer werden Scheiben verwendet, die an einer vertikalen Welle angebracht sind. Die Öffnung der Statorringe ist größer als der Durchmesser der Scheiben, wodurch eine leichte Montage gegeben ist. Für die Dispergierung ist eine minimale Viskosität der

flüssigen Phasen erforderlich. Belastungsverminderung kann bis zu 50 % durch Drehzahl-erhöhungen ausgeglichen werden (3). Die axiale Rückvermischung des RDC ist mit 0,5-1 theoretischen Trennstufen hoch. Er wird deshalb bevorzugt eingesetzt, wo hohe Durchsätze bei kleiner Trennleistung verlangt werden (Erdölindustrie, Abwasserreinigung, Lösungsmittelrückgewinnung).

Eine Weiterentwicklung des RDC ist der Asymmetrical Rotating Disk Contactor (ARD). Die mit Rührscheiben ausgestattete Welle ist asymmetrisch zur Kolonnenachse angeordnet. Rührzonen sind durch Bleche voneinander getrennt. Der Abscheideraum erhöht die Stufenzahl gegenüber dem RDC auf 1-3 pro Meter.

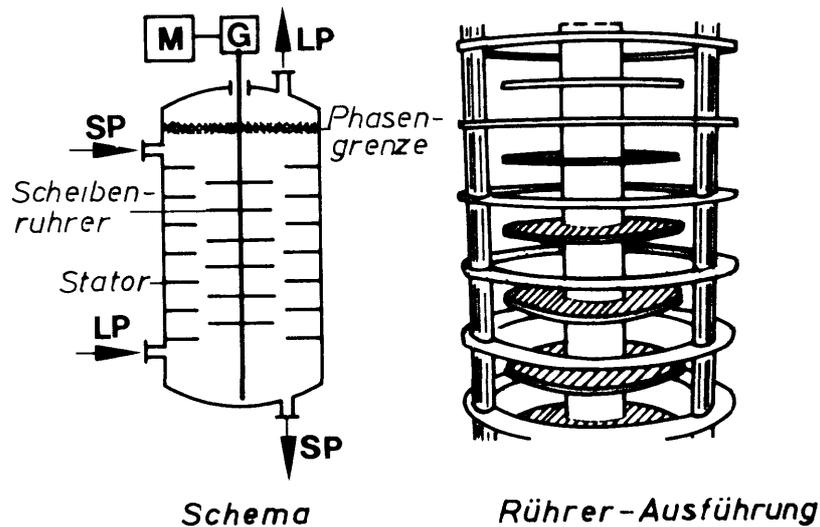


Abb.8.6.: Drehscheibenextraktor (RDC)

Der Graesser-Kontaktor besteht aus einem in Kammern aufgeteilten liegenden Zylinder, der sich um seine Achse dreht (Abb.8.7.) Die Dispergierung erfolgt mit Hilfe von Schöpf röhren, die Verweilzeiten sind mit 3-15 Minuten pro theoretischer Stufe sehr lang. Die schonende Mischweise des Graesser-Kontaktors macht ihn geeignet für Stoff Systeme, die zur Emulsionsbildung neigen, und ungeeignet für Flüssig/Flüssig-Systeme mit hohen Dichtedifferenzen oder Grenzflächen-spannungen. Der Durchsatz ist gering.

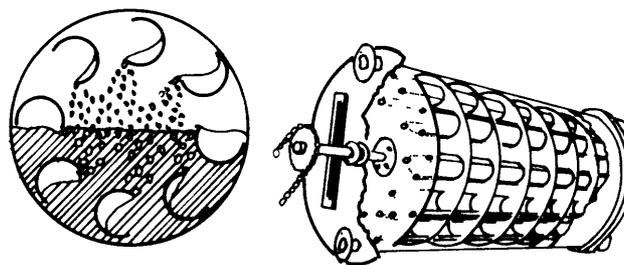


Abb.8.7.: Graesser-Kontaktor

Extraktionsapparate mit pulsierter Flüssigkeitssäule werden gemäß Abb.8.8. als pulsierende Füllkörperkolonne (PFK) oder pulsierende Siebbodenextraktionskolonne (PSE) ausgeführt. Die pulsierende Füllkörperkolonne ist eine reine Mischkolonne (3), die Tropfenneubildung ist nur gering. Bei der pulsierenden Siebbodenextraktionskolonne ist der Kolonnenquerschnitt durch Lochplatten unter-

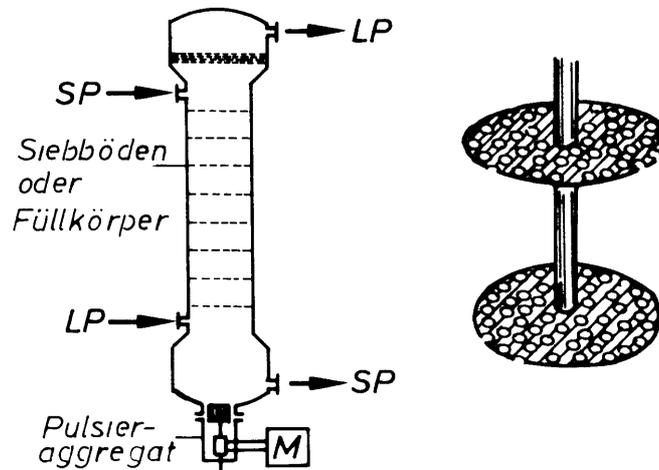


Abb.8.8.: Pulsierte Extraktionskolonne

brochen, so dass beide Flüssigkeiten die Löcher durchströmen müssen: die leichtere während des Aufwärtshubs, die schwerere während des Abwärtshubs; dies bewirkt eine ständige Grenzflächenerneuerung. Die Arbeitsfrequenzen betragen 0,5 -2 Hz bei Amplituden zwischen 0,5 und 2 cm. Der Belastungsbereich ist klein. Man unterscheidet den sogenannten Mixer/Settler-Bereich und den Dispersionsbereich. Geht man von einer mittleren Belastung aus, so ist im ersten Fall das Produkt aus Amplitude und Hubfrequenz erheblich kleiner als 1. Während des Abwärtshubs bildet sich unterhalb einer jeden Lochplatte eine koaleszierte Stauschicht aus, die beim Aufwärtshub wiederum redispergiert wird. Im Dispersionsbereich beobachtet man dagegen im gesamten Extraktionsapparat eine gleichmäßige Dispersion.

Im Gegensatz zu PFK und PSE werden bei der Extraktionskolonne mit pulsierten Siebböden (EPS) nicht das Fluid selbst sondern die Siebbodeneinbauten, die an einer Welle befestigt sind, bewegt. Dieser Kolonnentyp wird bei gewisser apparativer Dimensionierung auch als Carr-Kolonne bezeichnet.

Dieser Apparatetyp scheint ähnlich der PSE für den Einsatz als Reaktivextraktor am geeignetsten zu sein, da die Dispergierung der einen flüssigen Phase sehr vorsichtig erfolgen kann und nicht wie bei gerührten Kolonnen eine gewisse Mindestdrehzahl erfordert, damit es überhaupt zu einer Dispergierung kommt. Gegenüber der PSE besitzt die Kolonne mit pulsierten Einbauten den entscheidenden Vorteil, dass das gesamte Einbautensystem in sehr kurzer Zeit komplett gewechselt werden kann und sich somit zumindest im Versuchs- und Scale-up Stadium eines Reaktivextraktionsprozesses ganz beträchtliche zeitliche Einsparungen ergeben. Insbesondere sollte die Kolonne mit pulsierten Einbauten im Hinblick auf ihre leichte Zerlegbarkeit und Veränderung der Einbauten im Bereich der sicherheitskritischen nuklearen Verfahrenstechnik entscheidende Vorteile gegenüber der Kolonne mit pulsierter Flüssigkeit besitzen. In der vorliegenden Publikation wurde eine derartige Kolonne zur Extraktion des wasserlöslichen Farbstoffs Orange II mit dem flüssigen Ionenaustauscher Amberlite LA-2 herangezogen, um die Vorgehensweise bei der Auslegung einer Gegenstrom-Rührkessel-Kaskade darzulegen.

## 8.2. Berechnung von Reaktivextraktionsapparaten vom Kolonnentyp

Jeder unter technisch relevanten Bedingungen betriebene Kolonnenextraktor weist ein hohes Maß an axialer Rückvermischung auf, das sich am einfachsten im Rahmen eines Rührkesselkaskadenmodells erfassen läßt. Diese haben im Hinblick auf Reaktivextraktionsprozesse gegenüber Dispersionsmodellen den Vorteil, dass analytische Lösungen für das Prozeßmodell meistens zugänglich sind, die Lösung entsprechender Dispersionsmodelle jedoch die numerische Integration mindestens einer partiellen Differentialgleichung erfordert und damit den Zeitaufwand zur Lösung des Prozeßmodells auf einem (Groß-)Rechner um die Größenordnung  $10^3$ - $10^6$  erhöht. Damit sind Dispersionsmodelle den Zellenmodellen für regelungstechnische Anwendungen an Reaktivextraktionskolonnen in jedem Falle unterlegen.

Wie wird nun zweckmäßigerweise zur Berechnung eines Reaktivextraktionsprozesses in einer Gegenstromrührkesselkaskade vorgegangen ?

Zunächst müssen Verweilzeitverteilungsuntersuchungen zeigen, mit welcher theoretischen Trennstufenzahl der Kolonnenextraktor unter fluid-dynamisch technisch relevanten Bedingungen am besten charakterisiert werden kann. Im Anschluß daran ist die CSTR-Bilanzgleichung für den vorliegenden Reaktivextraktionsprozeß durch Kopplung des Konvektions- und Reaktionsterms zu lösen.

Der Reaktionsterm für die Extraktion des Farbstoffes Orange-II aus verdünnter wässriger Lösung mit Amberlite LA-2 in Xylol wird repräsentiert durch Gl.3.2.58. Damit lautet die vollständige Materialbilanz eines CSTR:

$$(c_{O,O} - c_O) = \tau k_O a_O \left[ c_O + \frac{1}{2} \left( \frac{k_L}{k_{LOH} K c_H} + \frac{k_L c_L}{k_O} - c_O \right) - \sqrt{\frac{1}{4} (\sim)^2 + \left( \frac{k_L c_O}{k_{LOH} K c_H} + \frac{k_L c_{LOH}}{k_O K c_H} \right)} \right] \quad (8.2.1.)$$

mit den Nebenbedingungen

$dn_L = dn_O$	Indizierung:	O	Orange-II
$dn_{LOH} = -dn_L$		L	LA-2
$dn_H = dn_O$		LOH	Komplex
		H	Protonen

Durch Berücksichtigung der Nebenbedingungen gelingt es, die unbekanntenen Konzentrationen  $c_L$ ,  $c_{LOH}$  und  $c_H$  zu eliminieren und durch die Konzentration von Orange-II als Übergangskomponente auszudrücken (Gl.8.2.2.).

Nach Gl.8.2.2. kann der Arbeitspunkt eines CSTR der Gegenstromrührkesselkaskade ohne Schwierigkeiten gelöst werden, denn außer der aktuellen Konzentration der Übergangskomponenten im Raffinat finden nur Anfangskonzentrationen bzw. Stoffübergangsparameter und Extraktorkenngrößen Verwendung. Gl. 8.2.2. bildet das Kernstück der Suchstrategie zur Ermittlung des Arbeitspunktes der Gegenstrom-Rührkesselkaskade.

$$\begin{aligned}
(c_{O,O} - c_O) = \sqrt{k_O a_O} & \left[ c_O + \frac{1}{2} \left( \frac{k_L}{k_{LOH} K (c_{H,O} + c_O - c_{O,O})} + \frac{k_L (c_{LO} + \frac{V_w}{V_{org}} (c_O - c_{O,O}))}{k_O} \right) \right. \\
& \left. - c_O - \sqrt{\frac{1}{4} (\sim)^2 + \left( \frac{k_L c_O}{k_{LOH} K (c_{H,O} + c_O - c_{O,O})} + \frac{(c_{LOH,O} + \frac{V_w}{V_{org}} (c_O - c_{O,O})) k_L}{k_O K (c_{H,O} + c_O - c_{O,O})} \right)} \right]
\end{aligned}
\tag{8.2.2.}$$

Die Verwendung eines Intervallschachtelungsverfahrens gestaltet die Suche nach dem Betriebspunkt besonders übersichtlich, schnell und erfolgreich. Derartige Optimierstrategien werden vom Autor immer dann verwendet, wenn eine implizit definierte Bestimmungsgleichung eine und nur eine Lösung besitzt.

Die Vorgehensweise ist so, dass das gesamte Intervall, in dem die Lösung liegen kann, in eine normierte Strecke 0 - 1 überführt wird (der Arbeitspunkt eines CSTR liegt natürlich zwischen 0 und  $c_0$ ). Danach beginnt die Intervallschachtelung mit einer Versuchslösung, dem dimensionslosen Wert 0,5 entsprechend. Liegt dieser Arbeitspunkt zu niedrig, was sich leicht durch Einsetzen der Parameter in Gl.8.2.2. bzw. allgemein durch Einsetzen der Parameter in die CSTR-Bilanzgleichung feststellen lässt, so wird die nächste Arbeitspunktberechnung am Punkt 3/4 des dimensionslosen Suchintervalls durchgeführt. Lag der Arbeitspunkt hingegen zu hoch, wird die Suche bei 1/4 fortgesetzt.

Der i-te Intervallschachtelungsschritt bringt somit gegenüber dem vorangegangenen Schritt eine Veränderung des Arbeitspunktes um  $\pm 2^{-i}$ . Hierdurch wird bereits bei 10 Intervallschachtelungsschritten eine Genauigkeit der Lösung von 1 %o erreicht; bei 20 Schritten beträgt die Abweichung der numerisch erarbeiteten Lösung von der wirklichen Lösung der Bilanzgleichung weniger als 1 ppm. 10 Schritte sind im allgemeinen bei der Berechnung von Gegenstrom-Rührkesselkaskaden als ausreichend zu betrachten.

In Abb.8.9. ist ein allgemeines Fließschema angegeben, das zur Berechnung von Reaktivextraktionen in Gegenstrom-Rührkesselkaskaden nach der Intervallschachtelungsmethode herangezogen werden kann. Die Suchstrategie zum Auffinden des Arbeitspunktes ist so aufgebaut, dass die Extraktor-Austrittskonzentration von LA-2 am Eintritt des Farbstoffs in den Extraktor gemäß dem Intervallschachtelungsverfahren geschätzt wird. Diese kann maximal bei verschwindender Farbstoffextraktion der Eintrittskonzentration entsprechen.

Die Rechnung wird nun solange durchgeführt, bis die numerisch ermittelte Konzentration am Eintrittsort des LA-2 in den Extraktor bzw. Austritt des Farbstoffes aus dem Extraktor der tatsächlich eingesetzten LA-2-Anfangskonzentration entspricht. Damit ist die Gegenstromreaktivextraktionskolonne berechnet. Anhand der Konzentrationen der Reaktionskomponenten in den einzelnen theoretischen Trennstufen zwischen Extraktoreintritt und Austritt kann man sich ein Bild über den Konzentrationsverlauf innerhalb der Gegenstromextraktionskolonne verschaffen.

Die von Reschke (7) durchgeführten Untersuchungen zur Ionenpaarextraktion mit LA-2 in einer Extraktionskolonne mit pulsierten Einbauten lieferten eine recht gute Übereinstimmung des verwendeten Modells Gl.3.2.58 und der gemessenen Daten. Der experimentelle Aufbau wurde bereits in Abschnitt 5.1.3. erläutert.

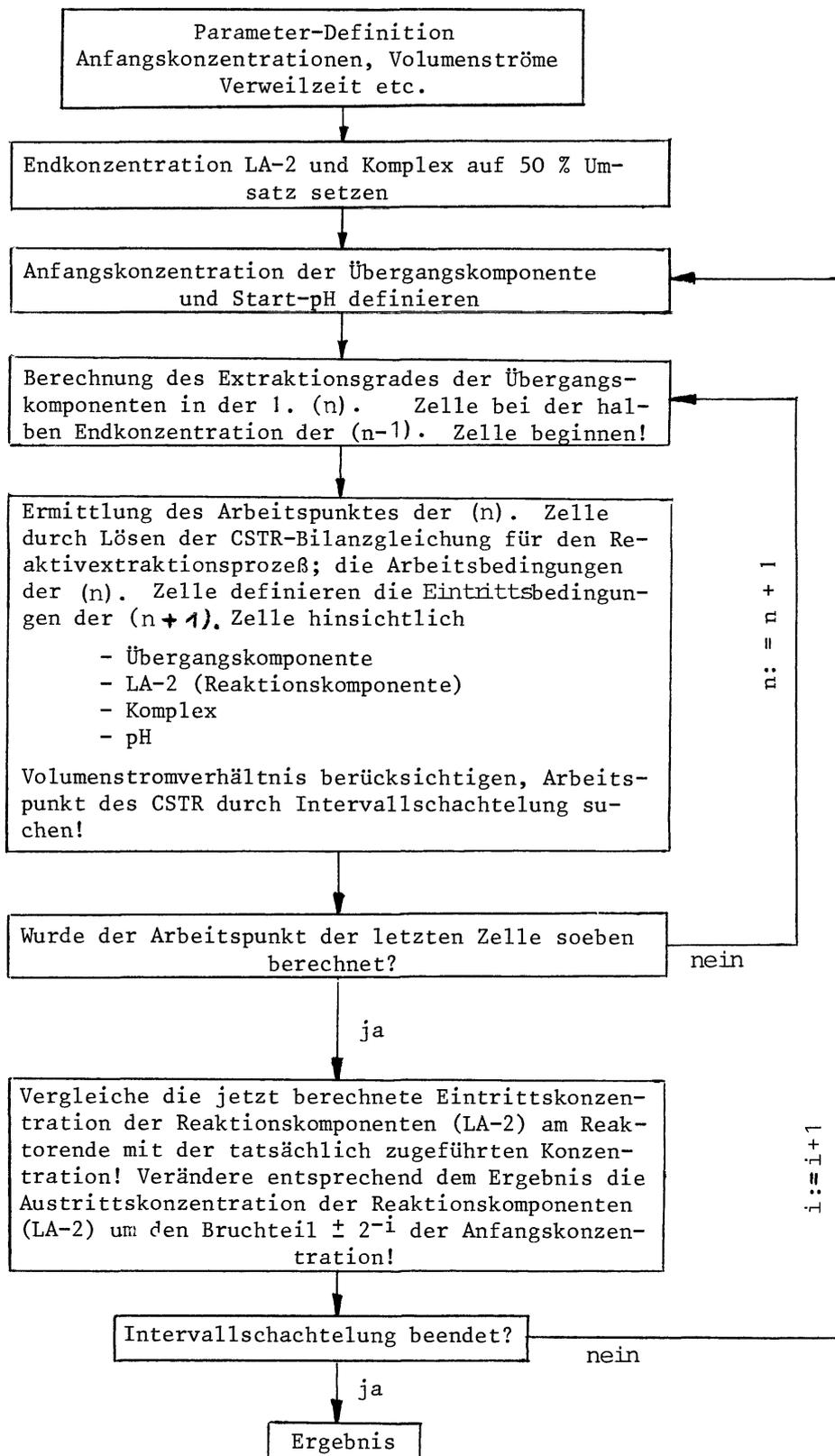


Abb.8.9.: Berechnung einer Reaktivextraktion in einer Gegenstrom-Rührkesselkaskade (n Zellen) durch Intervallschachtelung. Genauigkeit:  $2^{-i} \cdot 100\%$ !

Folgende Parameter erwiesen sich als optimal im Sinne des besten Fits von Modell und Messung:

$$\begin{aligned}
 k_{\text{O}} &= 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s} \\
 k_{\text{L}} &= 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s} \\
 k_{\text{LOH}} &= 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s} \\
 a_{\text{O}} &= 2,5 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Für die Gleichgewichtskonstante wurde in getrennten Untersuchungen der Wert  $K = 1,9 \cdot 10^9 \text{ l}^2/\text{mol}^2$  bestimmt; die mittlere Verweilzeit des Farbstoffs lag zwischen 5 und 10 min. Das gefundene Extraktionsverhalten wird sowohl bei Farbstoff wie auch bei Carrierüberschuß recht gut beschrieben, nur im stöchiometrischen Bereich treten Abweichungen auf.

Die Abbildungen 8.10 - 8.12 zeigen den Extraktionsgrad in Abhängigkeit von der Farbstoffeintrittskonzentration und als Funktion des Volumenstroms der Farbstofflösung bei zwei verschiedenen Carrier-Konzentrationen.

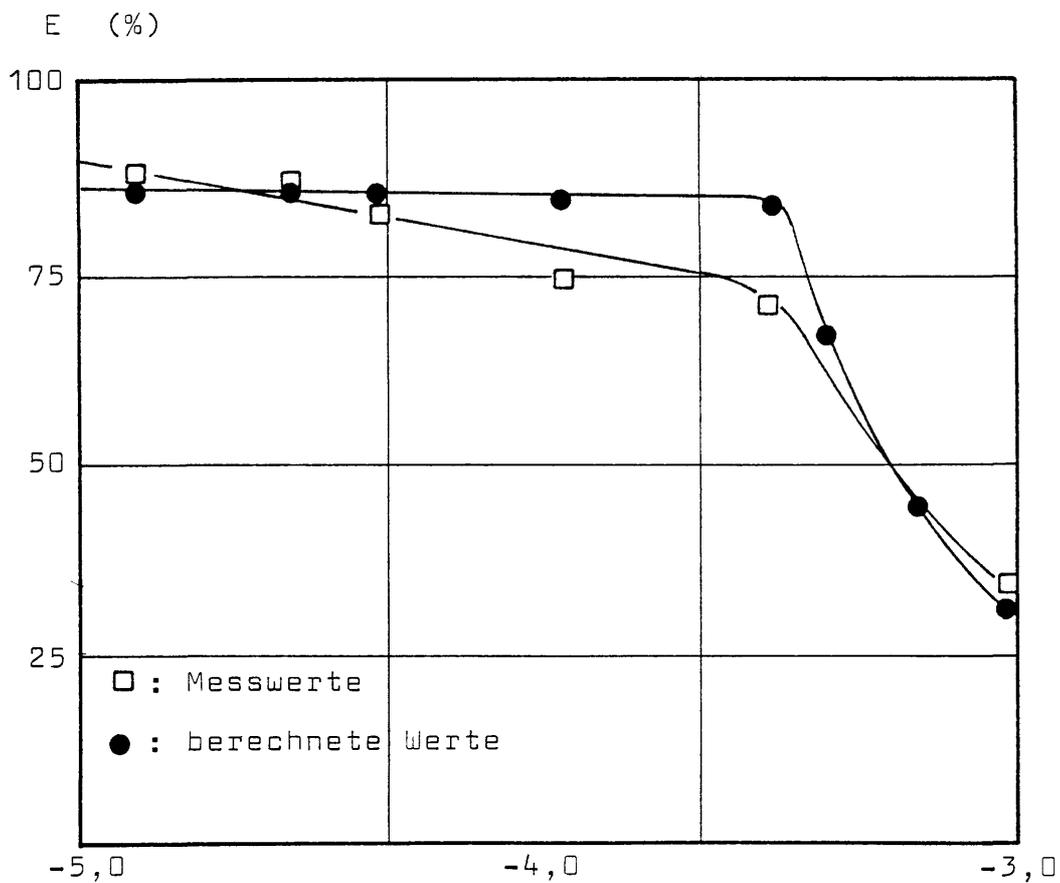


Abb.8.10.: Extraktionsgrad in Abhängigkeit von der Farbstoffeintrittskonzentration (lg c)

Den in Abb.8.10. verzeichneten Daten liegen Volumenströme von 1 l/h für die organische Phase und 16,1 l/h für die wässrige Farbstofflösung zugrunde. Die LA-2-Konzentration der organischen Phase beträgt  $4,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  und ist so gewählt, dass sie einen Bereich von Carrier- bis zu Farbstoffüberschuß erfaßt. Die organische Phase wurde mit 12 l/h umgepumpt (s. auch Abb.5.5.). Gleicher Durchfluß und Umlauf an organischer Phase gilt auch in Abb.8.11 und 8.12 entsprechend. Die Extraktoreintrittskonzentration an Farbstoff beträgt in beiden Fällen  $28,5 \text{ } \mu\text{M}$ .

Die Abbildungen 8.13 und 8.14 repräsentieren Ergebnisse zur numerischen Simulation des Extraktionsgradprofils in einer Gegenstrom-Rührkesselkaskade. Parameter ist das Verhältnis der Molenströme von Farbstoff und LA-2.

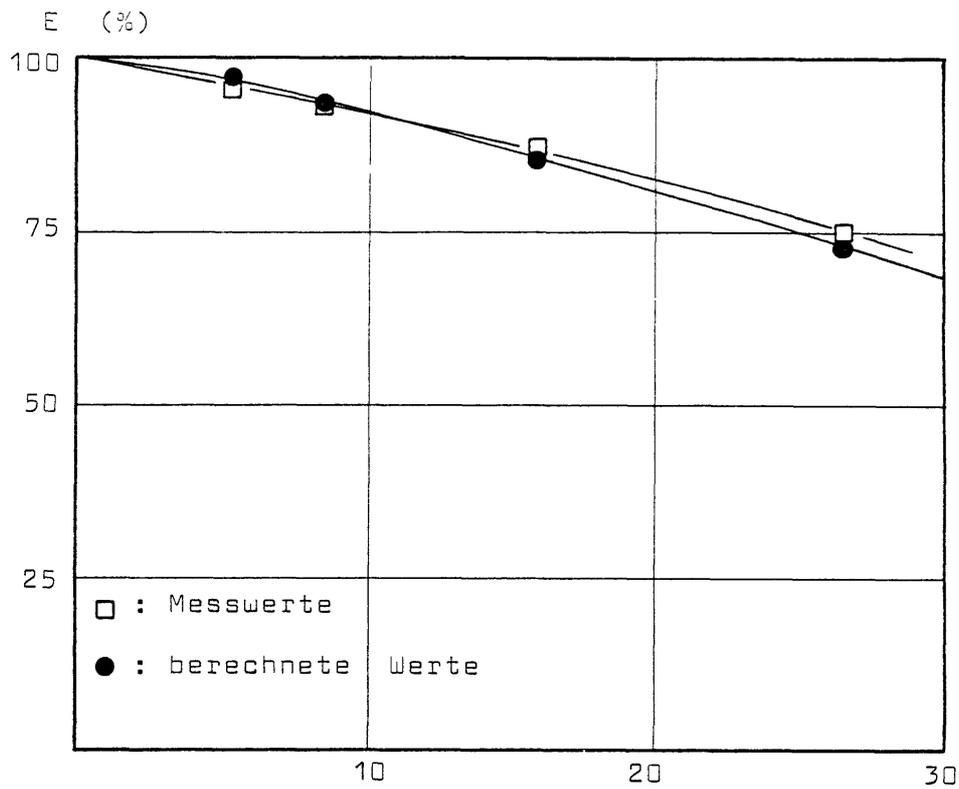


Abb. 8.11.: => Durchfluss (l/h);  $c_{L,0} = 4,37 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

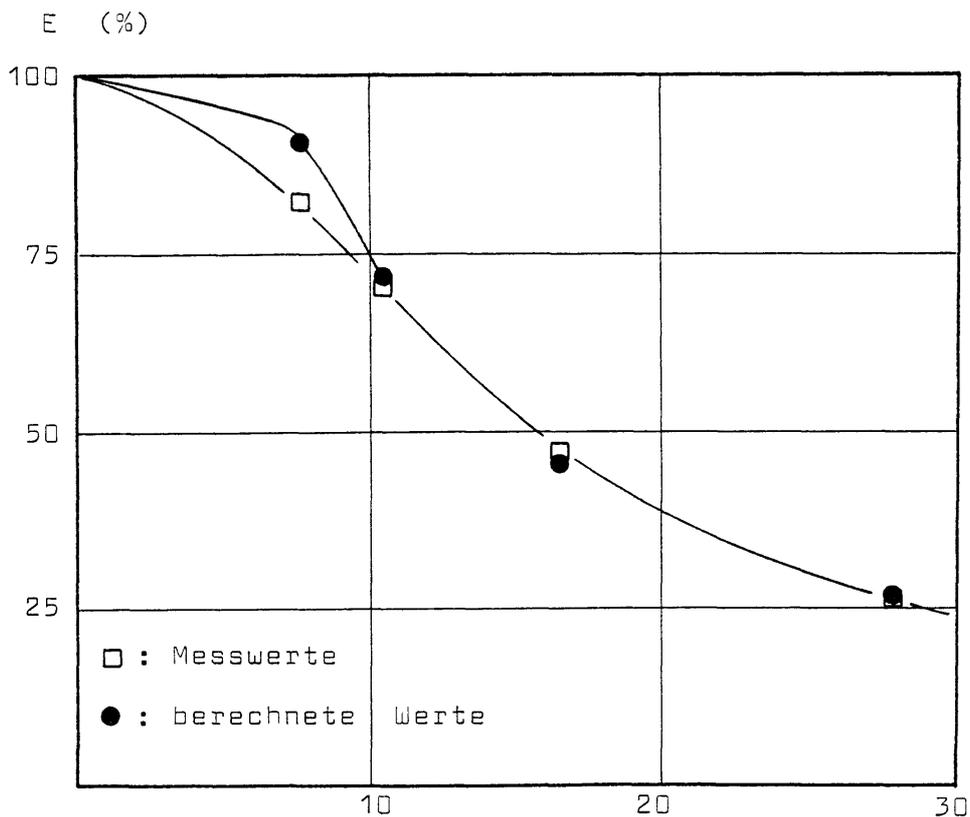


Abb. 8.12.: => Durchfluss (l/h);  $c_{L,0} = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Verlauf des Extraktionsgrades in der Kolonne nach den berechneten Werten für die einzelnen Stufen der Rührkesselkaskade bei verschiedenen Farbstoff/Amin-Verhältnissen.

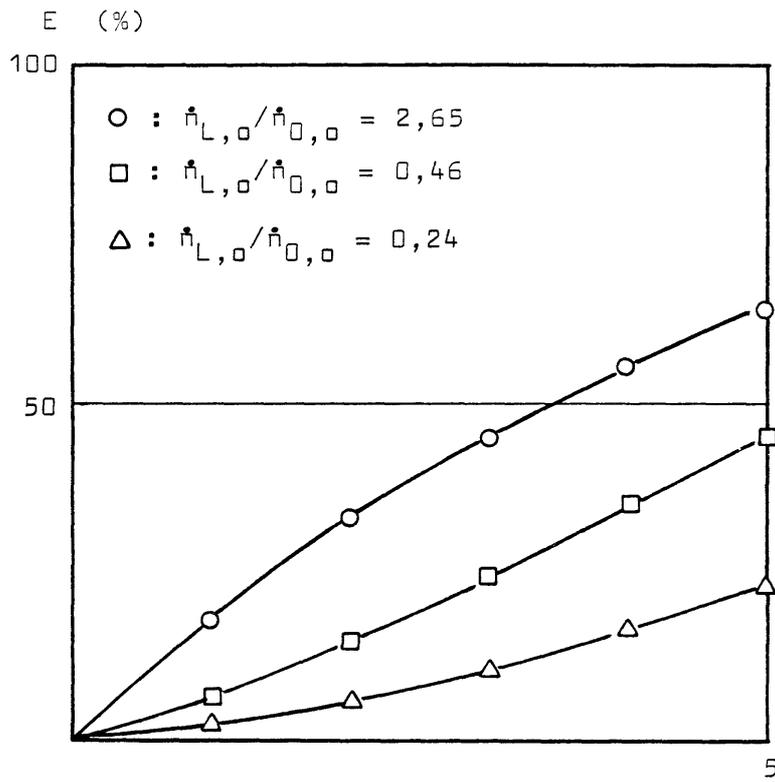


Abb.8.13.: => betr. Stufe der Zellenmodells

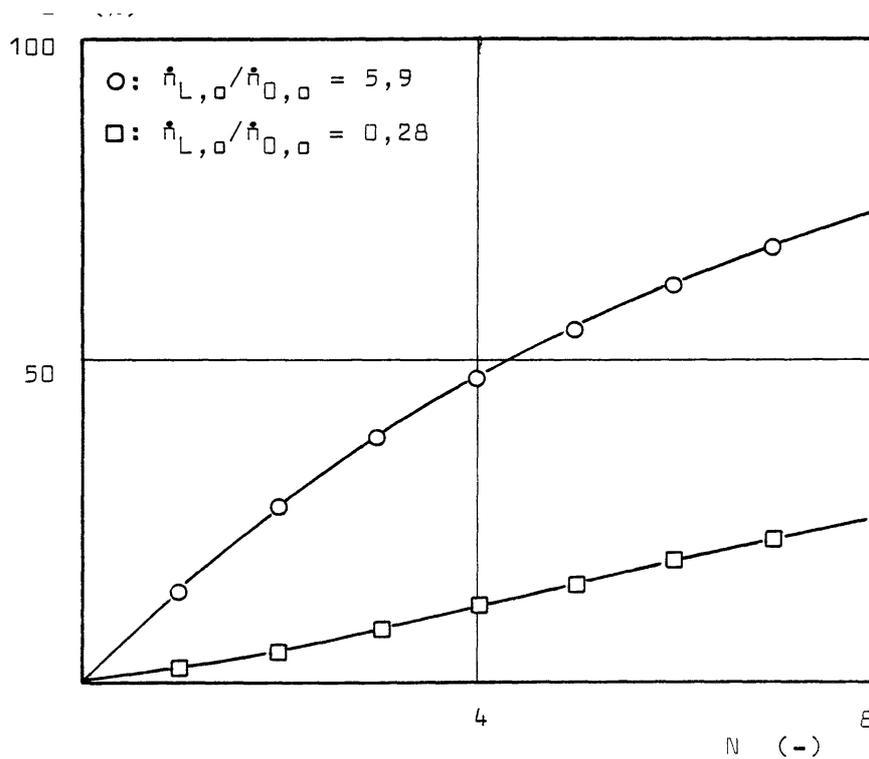


Abb.8.14.: => betr. Stufe der Zellenmodells

Die notierten Symbole bezeichnen jeweils den Arbeitspunkt des entsprechenden CSTR innerhalb der Kaskade. Anhand der Ergebnisse ist deutlich zu erkennen, dass bei einem Aminüberschuß die Menge extrahierten Farbstoffs in der ersten Zelle am größten ist; bei einem Farbstoffüberschuß hingegen wächst der jeweilige Teilextraktionsgrad und erreicht im letzten Kessel sein Maximum, der Eintrittsstelle der Reaktionskomponenten.

### Literatur

1. Hanson, C.: Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, Verlag Sauerländer, Aarau (1979)
2. Hanson, C.: Chem.Eng., 26, 76 (1968)
3. Brandt, H.W.; Reissinger, K.-H.; Schröter, J.: Chem. Ing. Tech., 50, 345 (1978)
4. Müller, E.: Flüssig-Flüssig-Extraktion, Ullmann, Bd.2, Verlag Chemie, Weinheim (1972)
5. Treybal, R.E.: Liquid-Liquid-Extraction, McGraw Hill, New York (1963)
6. Möhring, D.; Weiss, S.: Chem.-Techn. (Leipzig), 262 (1977)
7. Reschke, M.: Diplomarbeit, Inst.f.Technische Chemie, Universität Hannover (1980)

### Symbole

a	spez. Austauschfläche	(cm)
E	Extraktionsgrad	(%)
K	Reaktionsgleichgewichtskonstante für die Ionenpaarextraktion	(cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )
M	Konzentration	(mol/l)

## 9. Diskussion der Ergebnisse

Die Systematic der Einzeltropfenreakivextraktion am Beispiel von Phenol, Dichlorphenol, Phenol in laminar strömendem Kontinuum, die Salicylsäureextraktion in einen Einzeltropfen hinein und der Vergleich Rührzelle/Einzeltropfen für das System Phenol in Xylol wurden bereits zuvor ausführlich diskutiert. An dieser Stelle soll noch der gefundene Einfluß der Transportrichtung auf den Wert des Stoffdurchgangskoeffizienten diskutiert werden. Bei allen nichtreaktionsgekoppelten Extraktionen wurde ein instationäres Übergangsverhalten zu Beginn des Prozesses beobachtet. Dies Phänomen wird exemplarisch anhand einiger Meßreihen einer Analyse nach Toor und Marcello unterzogen. Im Anschluß daran erfolgt eine realitätsbezogene Erweiterung des Modells einer bimolekular irreversiblen Momentanreaktion mit wandernder Reaktionsfront (Abschnitt 3.2.2.3.). Die Einführung eines Widerstandes in der dispersen Phase hat interessante Konsequenzen im Hinblick auf die Bestimmbarkeit des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten der Reaktionskomponenten in der kontinuierlichen Phase.

### 9.1. Einfluß der Transportrichtung auf den Stoffdurchgangskoeffizienten

Bei der Berechnung der Durchgangskoeffizienten für die Einzeltropfenreakivextraktion von Dichlorphenol mit NaOH aus dem Tropfen heraus wurde nur die angeströmte Fläche des freischwebenden Einzeltropfens als für den Stoffübergang effektive Phasengrenzfläche in die Rechnung einbezogen. Bei der Extraktion von Salicylsäure mit LA-2 in den Tropfen hinein hingegen die gesamte geometrische Oberfläche. Auf diese Weise kam eine befriedigende Übereinstimmung der experimentellen Daten mit Higbie's instationärer Penetrationstheorie zustande. Wie sind diese experimentellen Fakten zu deuten?

In Abb.9.1. ist die Konzentrationsverteilung der Übergangskomponenten um einen freischwebenden Einzeltropfen schattiert angedeutet, die Transportrichtung mit Pfeilen markiert und der Betrag der Molstromdichte durch die Phasengrenze qualitativ durch die Dicke der Pfeile ausgedrückt.

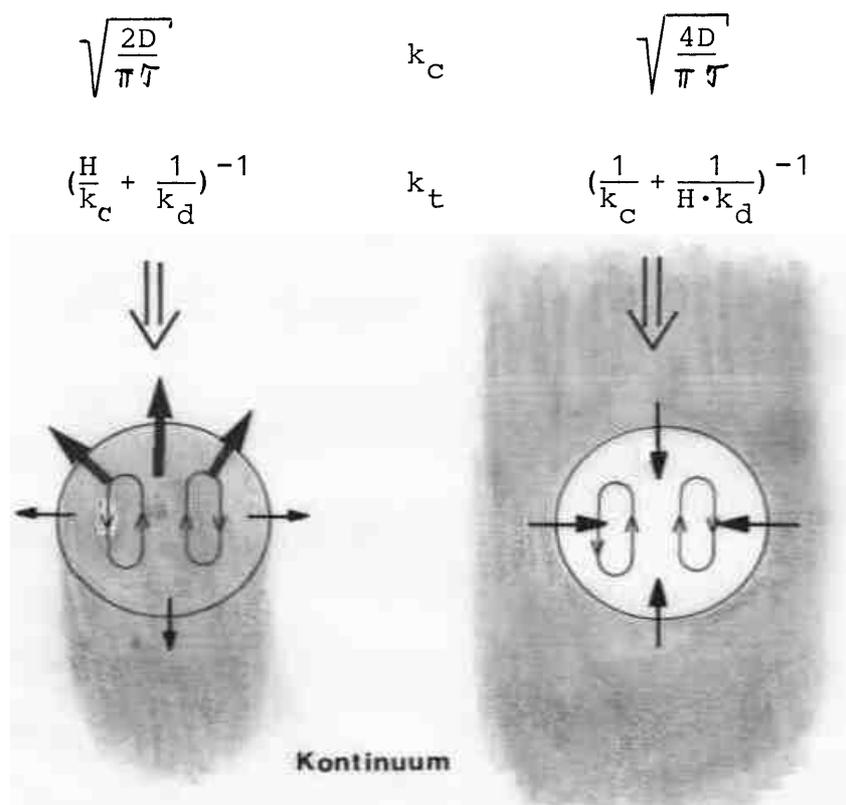


Abb.9.1.: Konzentrationsverteilung um einen freischwebenden Tropfen in Abhängigkeit von der Transportrichtung

Beim Stoffübergang aus einem freischwebenden Einzeltropfen heraus bildet die Übergangskomponente auf der Tropfenseite, die der Strömung abgewandt ist, eine Schleppe aus. Dies konnten Filmaufnahmen mit Phenolphthalein als Übergangskomponente für den Stoffübergang in ein Kontinuum aus verdünnter NaOH eindeutig belegen. Hierdurch sind die Konzentrationsgradienten im Vergleich zur Stirnseite sehr gering und die effektiven Diffusionswege zwischen Tropfen und der Kernströmung des Kontinuums vergleichsweise hoch, so dass näherungsweise nur die halbe Tropfenoberfläche als für den Stoffdurchgang wirksam angesehen werden kann.

Im Falle der Reaktivextraktion in den Tropfen hinein herrscht hingegen eine uniforme Konzentrationsverteilung an der Tropfenoberfläche, die auch durch die Abreaktion mit der im Tropfen zirkulierenden Reaktionskomponente nicht verändert wird, so daß in diesem Fall die gesamte Tropfenoberfläche als effektive Phasengrenzfläche für den Stoffaustausch angerechnet werden muß. Für den nichtreaktiven Stoffübergangskoeffizienten im Kontinuum  $k_c$  resultieren gemäß Gl. 6.1.4. und 6.1.7. unterschiedliche Werte. Der Stoffdurchgangskoeffizient  $k_t$  und sein durch chemische Reaktion abbaubarer Anteil sind ebenfalls transportrichtungsabhängig (Abb. 9.1.).

## 9.2. Interpretation instationärer Stoffdurchgangskoeffizienten nach Toor/Marchello

Für die Berechnung nichtreaktiver instationärer Stoffübergangskoeffizienten zur Interpretation des Anfangsverlaufs einer rein physikalischen Extraktion wurde von Toor und Marchello Gl. 3.2.21. angegeben. Dividiert man diese Beziehung durch Gl. 3.2.50.b (quasistationäre Filmtheorie nach Lewis mit  $k_c = d/\delta$ ), so erhält man das Verhältnis des instationären zum stationären Stoffübergangskoeffizienten; dieses Verhältnis sei mit E bezeichnet:

$$E = \sqrt{\frac{\delta^2}{D \cdot t}} \cdot \left[ \frac{2}{1 - \exp\left(-2 \sqrt{\frac{\delta^2}{D t}}\right)} - 1 \right] \quad (9.2.1.)$$

Nach Umformung resultiert die übersichtlichere Beziehung

$$E = \frac{1 + \exp\left(-2 \sqrt{\frac{\delta^2}{D t}}\right)}{1 - \exp\left(-2 \sqrt{\frac{\delta^2}{D t}}\right)} \cdot \sqrt{\frac{\delta^2}{D t}} \quad (9.2.2.)$$

In Abb. 9.2. ist E als Funktion von  $t^{-1/2}$  für den Fall der nichtreaktiven Einzeltropfenextraktion von Phenol bei zwei sehr unterschiedlichen Konzentrationen aufgetragen. Aufgrund der sphärischen Geometrie des Tropfens und der überlagerten Zirkulation ergeben sich S-förmige Kurvenverläufe. Der Funktionsverlauf von E bei genügend hohen Werten von  $t^{-1/2}$  ergibt eine Gerade. In diesem Bereich läßt sich durch Fit der experimentellen Daten mit Gl. 9.2.2. eine Parameterbestimmung durchführen, die den Wert von  $\sqrt{(\delta^2/D)}$  (in Abb. 9.2. mit a bezeichnet) liefert. Aus der Parameterbestimmung resultiert für die kleinere Anfangskonzentration ein effektiver Diffusionsweg von 29 % des Tropfenradius; bei der höheren Konzentration ein Wert von 58 % des Tropfenradius.

Die Überlagerung des Konzentrationsprofils mit dem Strömungsprofil führt somit bei höheren Konzentrationen zu einer deutlichen Erhöhung des effektiven Diffusionsweges. Allerdings können diese Werte nur als Orientierungsgrößen angesehen werden, da Gl. 9.2.2. streng genommen nur für den Grenzschichtbereich auf Seiten der kontinuierlichen Phase an einer ebenen Grenzfläche Gültigkeit besitzt.

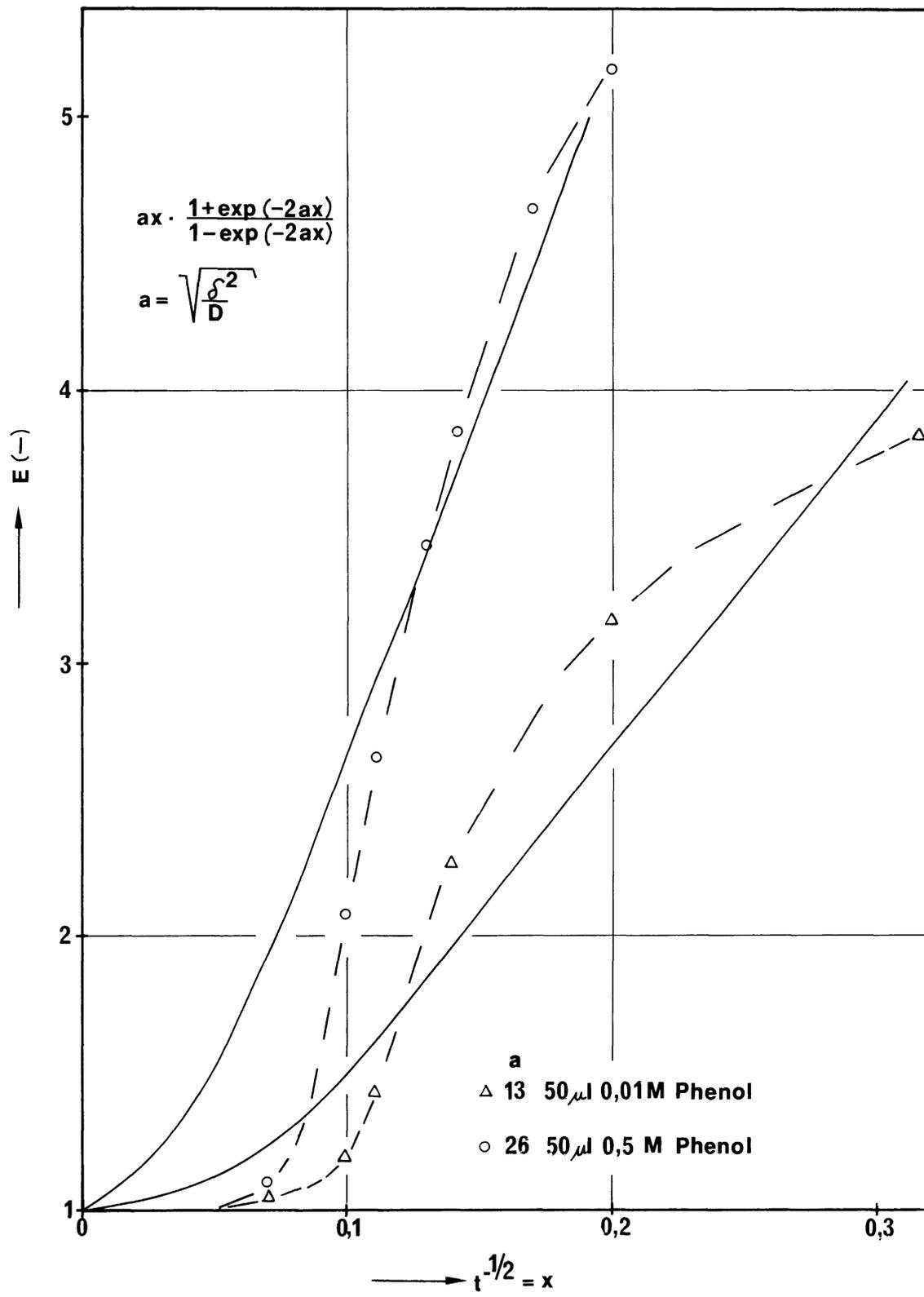


Abb.9.2.: Vergleich instationärer Stoffdurchgangskoeffizienten bei der Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol in Experiment und Theorie (Fit gemäß Modell von Toor und Marchello)

### 9.3. Irreversible bimolekulare Momentanreaktion mit Widerstand in der nichtreaktiven Phase

In Abschnitt 3.2.2.3. wurde ein quasistationäres Modell für eine bimolekulare irreversible Momentanreaktion, die in einer stagnierenden Grenzschicht abläuft, abgeleitet. Ein Stofftransportwiderstand auf Seiten der dispersen Phase wurde hierbei nicht in Betrag gezogen. Nach Einführung eines solchen Widerstandes resultiert das in Abb.9.3. schematisch skizzierte Konzentrationsprofil.

Gl.9.3.1. beschreibt die für diesen Prozeß gültigen Molstromdichtebeziehungen. Die verwendeten Diffusionskoeffizienten beziehen sich auf die Phase, in der die Reaktion auftritt.

$$-j_{A,d} = k_d (c_A - c_{Ai}) \quad (9.3.1a)$$

$$-j_{A,c} = \frac{D_A}{x} (c_{Ai} - 0) \quad (9.3.1b)$$

$$-j_{B,c} = \frac{D_B}{\delta - x} (c_B - 0) \quad (9.3.1c)$$

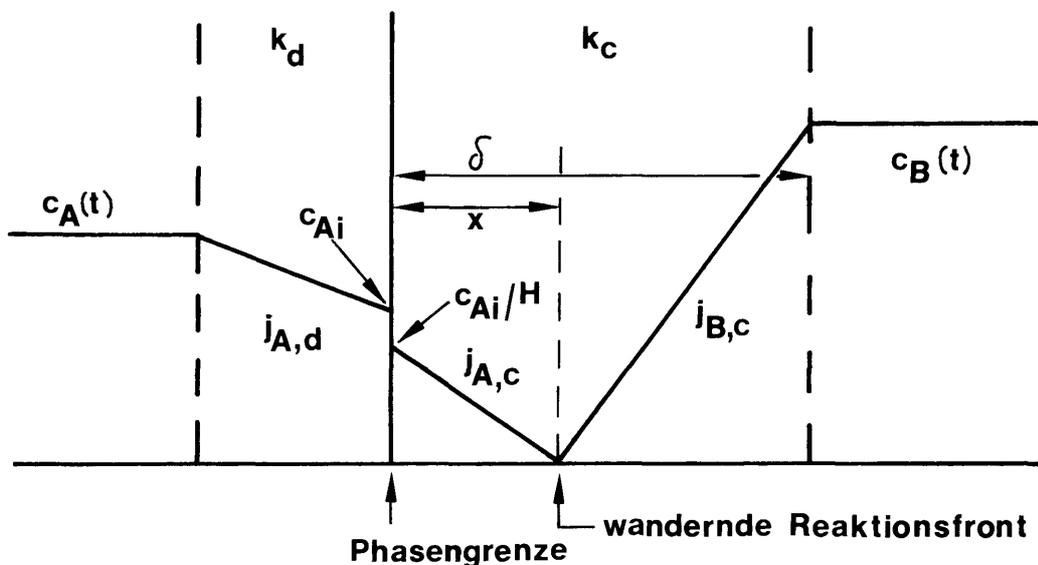


Abb.9.3.: Quasistationäres Konzentrationsprofil einer bimolekularen Reaktivextraktion mit Transportwiderstand in beiden Phasen und Reaktion in einer Phase

Weiterhin gilt:

$$\frac{\delta - x}{x} = \frac{D_B c_B \cdot H}{D_A c_{Ai}}$$

Im stationären Zustand sind die durch Gleichung 9.3.1a-c definierten Flußdichten identisch. An der Phasengrenze stellt sich die Konzentration  $c_{Ai}$  ein:

$$c_{Ai} = \frac{k_d c_A - D_B c_B / \delta}{\frac{D_A}{\delta \cdot H} + k_d} \quad (9.3.2.)$$

Substitution in Gl.9.3.1 a ergibt den Ausdruck

$$-j_{A,d} = \frac{1}{\delta + \frac{D_A}{k_d H}} \left( \frac{D_A}{H} \cdot c_A + D_B \cdot c_B \right) \quad (9.3.3.)$$

oder

$$\Phi = 1 + \frac{H D_B c_B}{D_A c_A} ; 0 \leq v \leq 1 \quad (9.3.11.)$$

Zur Ermittlung des Quotienten  $D_B/D_A$  kann  $\Phi$  als Funktion von  $c_B/c_A$  oder  $H \cdot c_B/c_A$  aufgetragen werden.

Eine dementsprechende Auftragung zeigt Abb.9.4. für zwei Einzeltropfenreakivextraktionen von Dichlorphenol mit NaOH. Das Tropfenvolumen betrug in beiden Fällen 20  $\mu$ l, die Reaktandenkonzentrationen betragen  $10^{-4}$  M bzw.  $10^{-3}$  M.

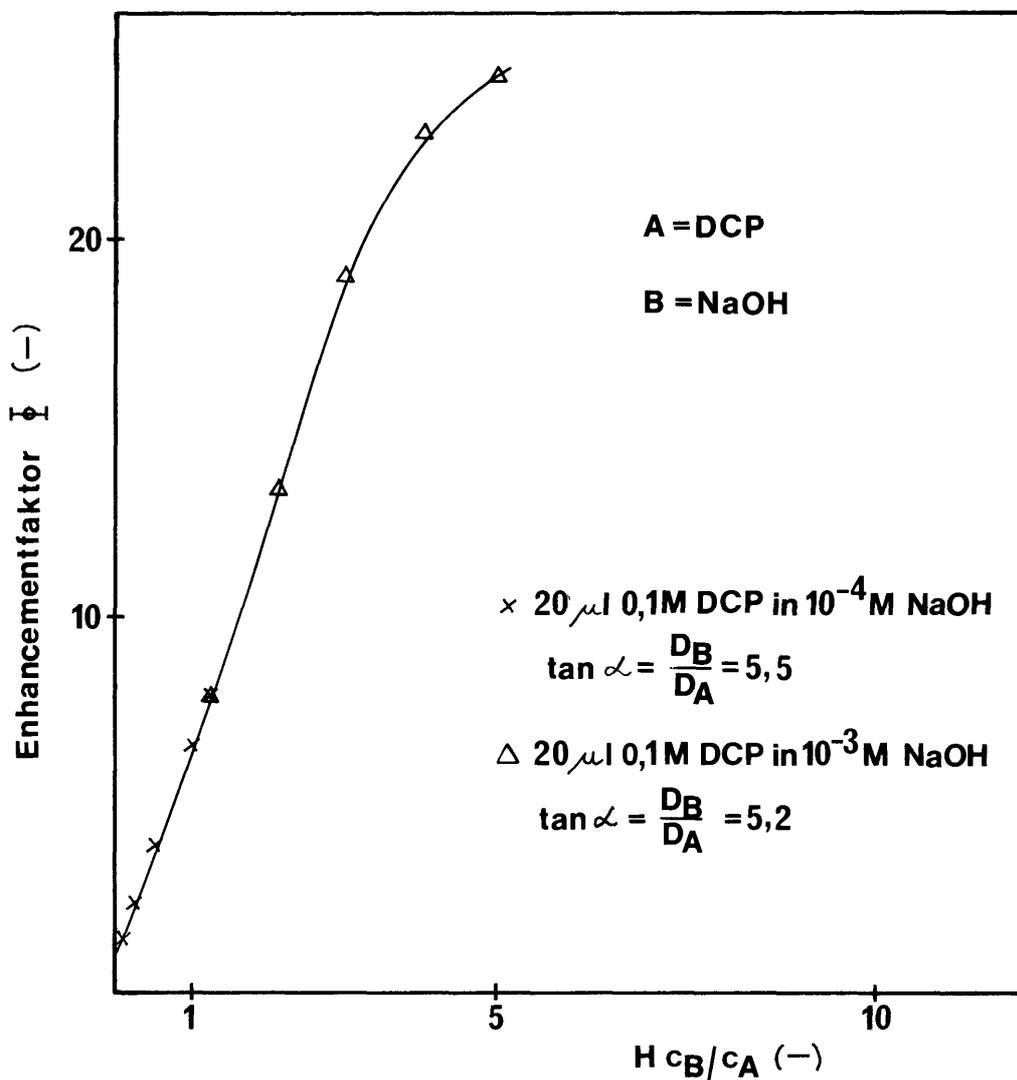


Abb.9.4.: Bestimmung des Diffusionsquotientenverhältnisses von NaOH und DCP aus dem Enhancementfaktor

Die lineare Korrelation des Enhancementfaktors als Funktion des Konzentrationsverhältnisses verliert oberhalb von  $V = 1$  ihre Gültigkeit, der Kurvenverlauf in Abb.9.4. knickt ab !

Aus den Steigungen errechnen sich folgende Diffusionskoeffizienten:

$c_{\text{NaOH}}$	$D_{\text{NaOH}}$
$10^{-4} \text{ mol/l}$	$4,97 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$
$10^{-3} \text{ mol/l}$	$4,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$

Nach dem Nemst'schen Gesetz ergibt sich bei unendlicher Verdünnung von NaOH in Wasser auf der Basis tabellierter Werte für die Äquivalentleitfähigkeit von NaOH ein Diffusionskoeffizient von  $6,52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ . Die gemessenen Werte sind allerdings nur bedingt mit dieser idealisierten Größe vergleichbar, da sie sich zum einen auf eine höhere (technisch relevante) Konzentration beziehen und zum anderen systemspezifische Größen für das gegeneinanderdiffundierende System Dichlorphenol/NaOH repräsentieren.

Somit konnte hier als Nebenprodukt der Modellentwicklung und -Analyse ein Verfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Reaktivextraktionssystemen unter technisch relevanten Bedingungen hergeleitet werden.

# Anhang

physikalisch-chemische Daten verwendeter Stoffsysteme

Berechnung unbekannter Diffusionskoeffizienten nach Wilke und Chang

Verteilungsisothermen von Phenol  
im System Xylol/Phenol/H<sub>2</sub>O und Xylol/Phenol/Glycerin/ H<sub>2</sub>O

Verteilungsisotherme von 2,4-Dichlorphenol  
im System Xylol/DCP/H<sub>2</sub>O

Extinktion verdünnter wässriger Lösungen  
von Phenol und 2,4-Dichlorphenol

Exemplarische Konzentrationsquenchkurven für Phenol und 2,4-Dichlorphenol  
4 g/l PPO + 0,04 g/l POPOP in Xylol  
60 keV  $\gamma$  Am-241 Anregung

Konzentrationsquenckurve für Salicylsäure/LA-2 in Xylol  
4 g/l PPO + 0,04 g/l POPOP in Xylol  
60 keV  $\gamma$  Am-241 Anregung

# physikalisch-chemische Daten verwendeter Stoffsysteme

In der nachstehenden Tabelle sind die verwendeten Stoffdaten aufgeführt.  
 Alle Temperaturen beziehen sich auf  $T = 298 \text{ K}$ ;  
 alle Dichten  $\rho$  auf die reine Übergangskomponente.

- 1 Phenol in Xylol
- 2 Phenol in  $\text{H}_2\text{O}$
- 3a Phenol in Glycerin/ $\text{H}_2\text{O}$ ; 48 cP
- 3b Phenol in Glycerin/ $\text{H}_2\text{O}$ ; 73 cP
- 4 2,4-Dichlorphenol in Xylol
- 5 2,4-Dichlorphenol in  $\text{H}_2\text{O}$
- 6 Salicylsäure in Xylol
- 7 Salicylsäure in  $\text{H}_2\text{O}$
- 8 LA-2 in Xylol

$\nu$  kinematische Viskosität (cm<sup>2</sup>/s)  
 $\rho$  Dichte (g/cm<sup>3</sup>)  
 $Sc$  Schmidt-Zahl  $Sc = \nu/D$  (-)

	1	2	3a	3b	4	5	6	7	8
$M_B$	106,2	18	92		106,2	18	106,2	18	106,2
$M_A$	94,11				163,0		138,12		375
$\mu'$	0,6	1	48	72	0,6	1	0,6	1	
$\bar{V}_A$	87,8				109,4		95,7		457,3
$\gamma$	1		2,6		1	2,6	1	2,6	1
$\nu_{\text{Lösgr}} \cdot 10^2$	0,7	1,0	40	60	0,7	1	0,7	1	0,7
$g$	1,072				1,49		1,443		0,82
$D_{AB} \cdot 10^5$	2,58	1,03	0,048	0,032	2,26	0,9	2,45	0,98	0,96
$Sc$	271	971	$8,3 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	309	1109	286	1023	

Nach Sakei et al. beträgt der Diffusionskoeffizient von LA-2 in Kerosin  $D_{23} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

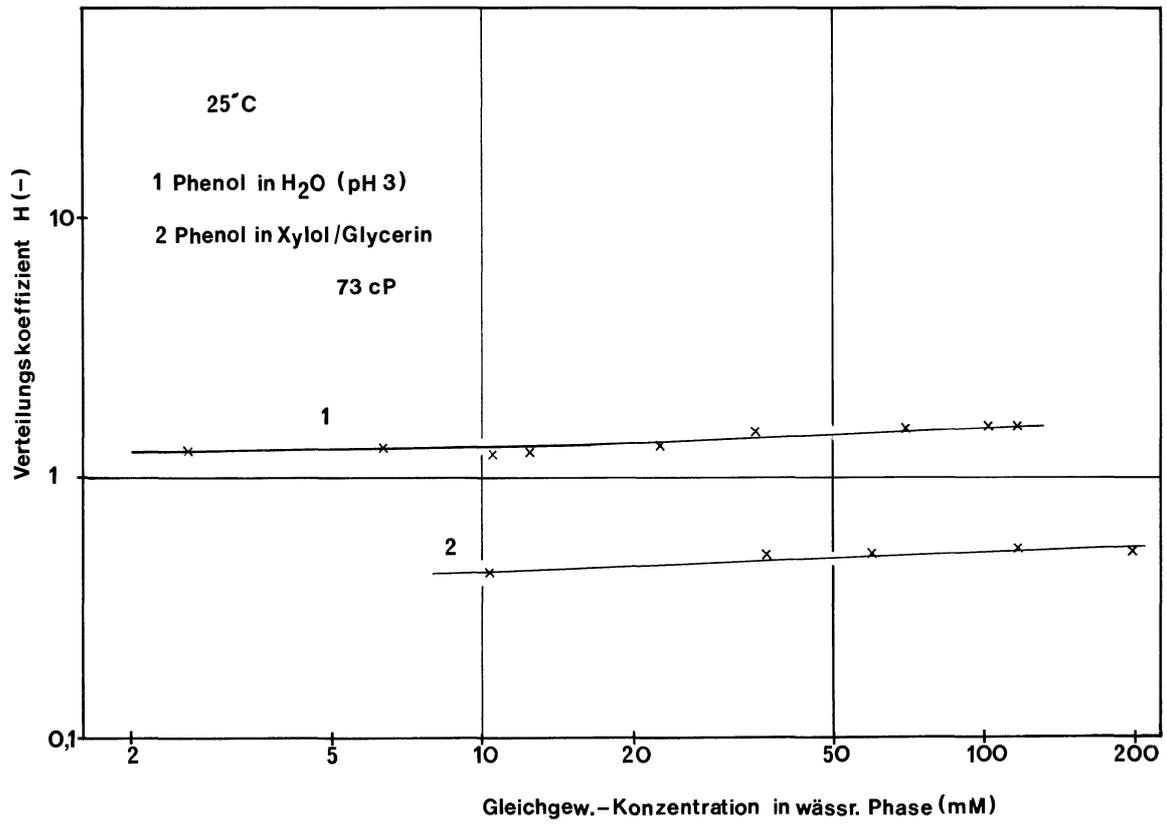
Sakei, M.; Takairin, Y.; Miki, M.: Hokkaido Daigaku Suisan Gakubu Kenkyu Iho, 26(4), 345 (1976)

## Berechnung unbekannter Diffusionskoeffizienten nach Wilke und Chang

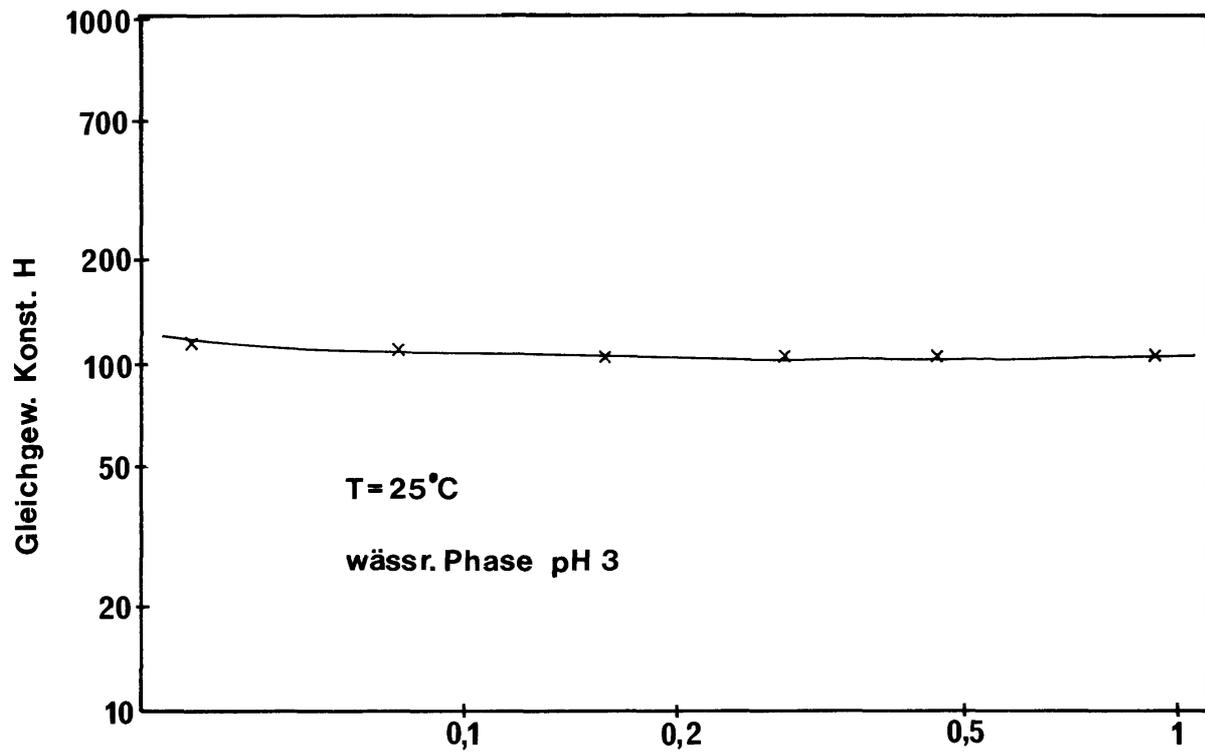
$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\gamma \cdot M_B)^{0,5} \cdot T}{\mu' \cdot \bar{V}_A^{0,6}}$$

$D_{A,B}$	Diffusionskoeffizient von A in B	(cm <sup>2</sup> /s)
$M_B$	Molgewicht Solvens	(g/mol)
T	Temperatur	(K)
$\mu'$	Viskosität der Lösung	(cP)
$\bar{V}_A$	Molvolumen des gelösten Stoffes	(cm <sup>3</sup> /mol)
$\gamma$	Assoziationsfaktor	

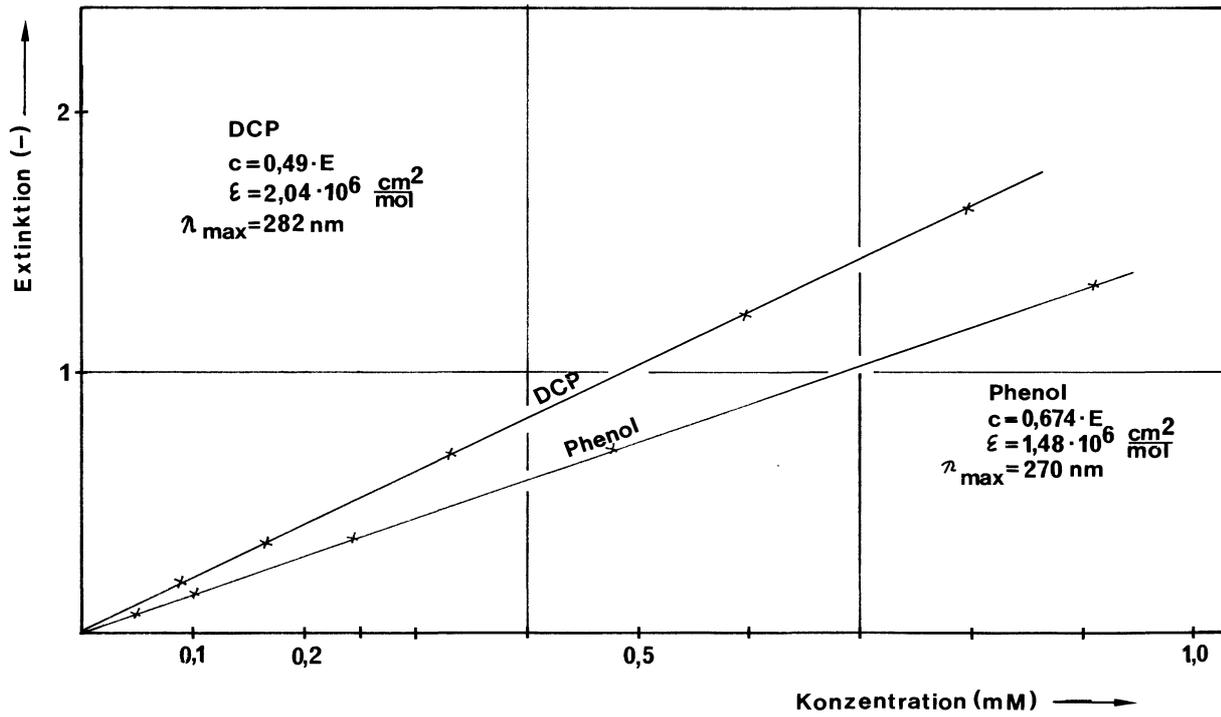
Verteilungsisothermen von Phenol  
im System Xylol/Phenol/H<sub>2</sub>O und Xylol/Phenol/Glycerin/ H<sub>2</sub>O



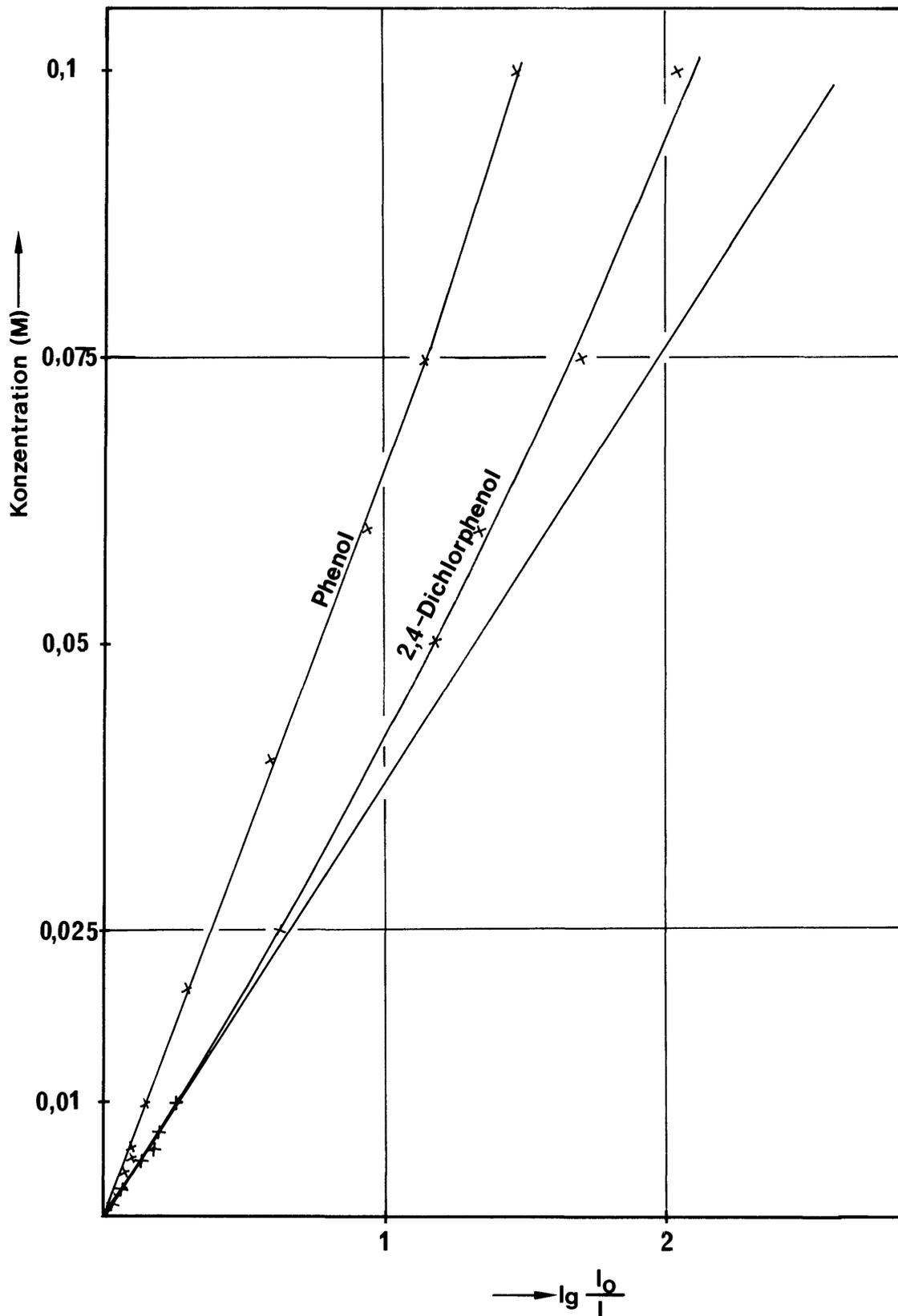
Verteilungsisotherme  
von 2,4-Dichlorphenol im System Xylol/DCP/H<sub>2</sub>O



# Extinktion verdünnter wässriger Lösungen von Phenol und 2,4-Dichlorphenol



Konzentrationsquenchkurven für Phenol und 2,4-Dichlorphenol  
4 g/l PPO + 0,04 g/l POPOP in Xylol  
60 keV  $\gamma$  Am-241 Anregung



Konzentrationsquenchkurve für Salicylsäure/LA-2 in Xylol  
4 g/l PPO + 0,04 g/l POPOP in Xylol  
60 keV  $\gamma$  Am-241 Anregung

