



# 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 Flüssigszintillationsmeß-technik 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 Proben-raums 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)