

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 $N_{H_2O} = 330 \text{ min}^{-1}$.

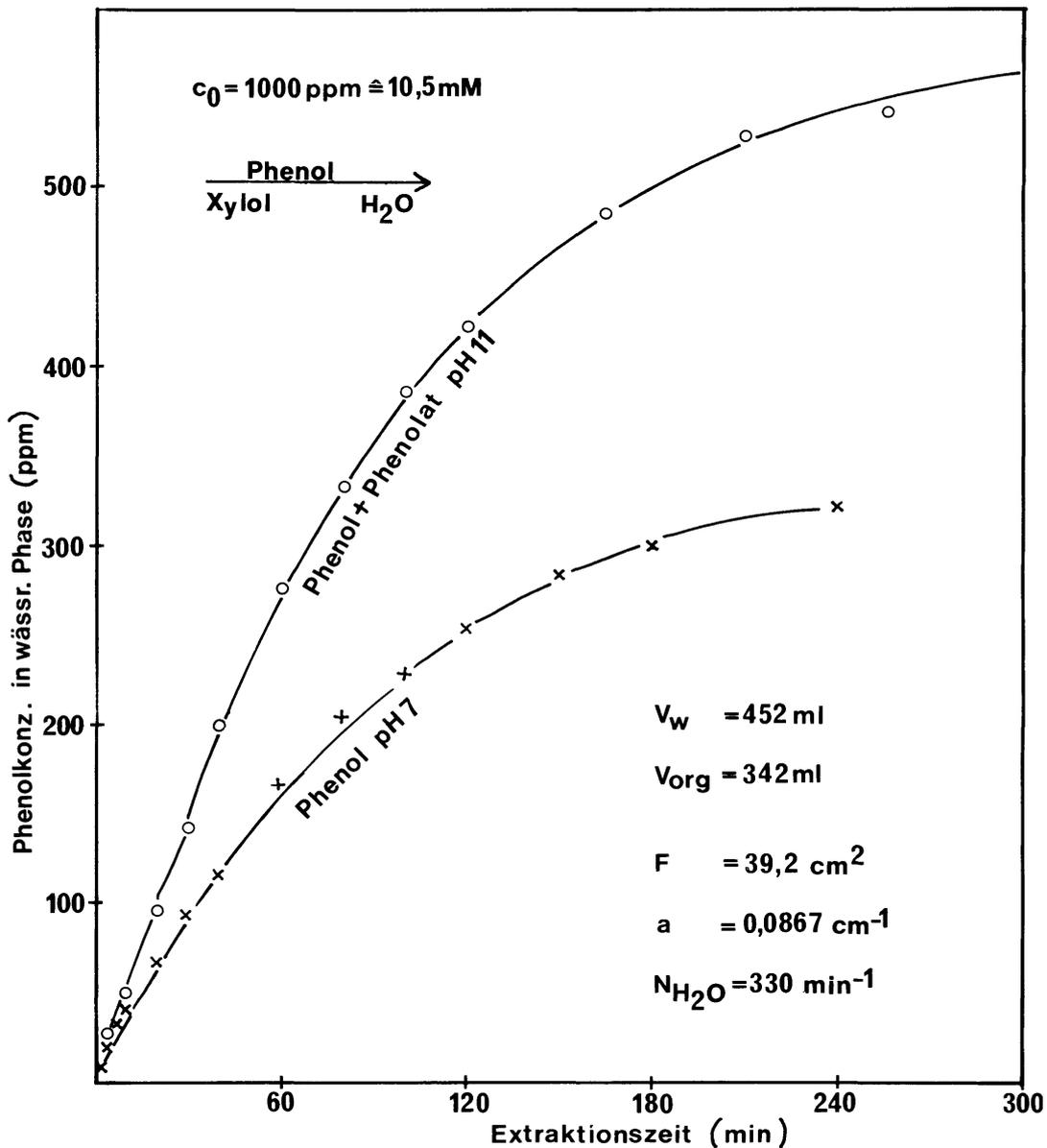


Abb.6.33: Vergleich von reaktionsgekoppelter und physikalischer Phenolextraktion in einer Rührzelle

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.

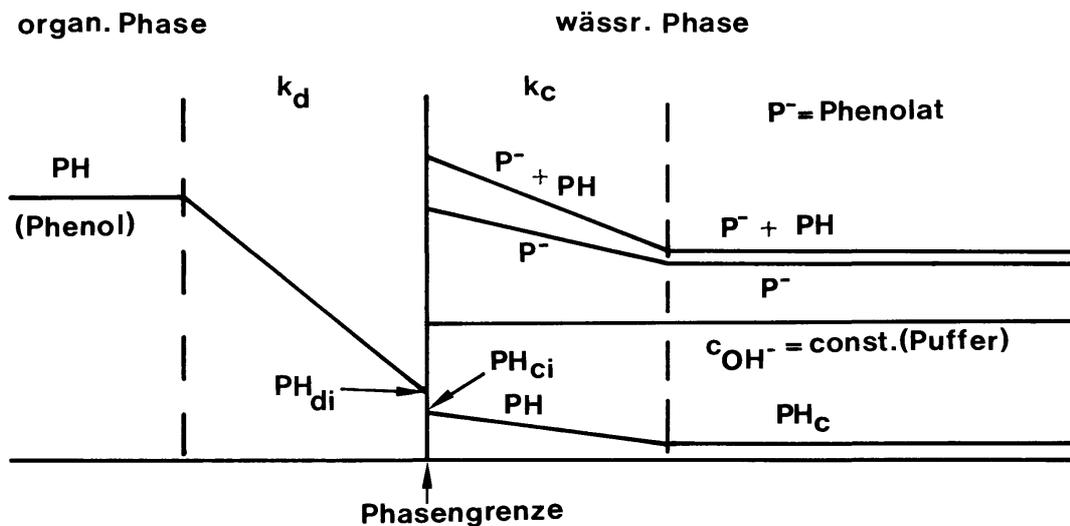
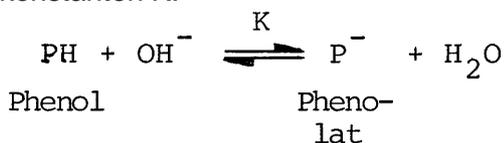


Abb.6.34: Phenolreaktivextraktion von Xylol nach H₂O; Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze

Die Reaktion von Phenol mit OH⁻ stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar mit der Gleichgewichtskonstanten K.



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

Der pK_s-Wert (Säurekonstante) von Phenol beträgt 10,0. Da bei pH = pK_s das Verhältnis von korrespondierender Säure (Phenol) und Base (Phenolat) gleich eins ist, folgt für die Gleichgewichtskonstante K ein Wert von 10⁴ 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 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 Φ sind bei großen Werten von K im Falle der reversiblen Momentanreaktionen völlig analog zu den irreversiblen Reaktionen. Wird Φ 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 Φ unbeschränkt ($\Phi \rightarrow \infty$).

Im konkreten Fall des reaktionsgekoppelten Transportes durch die ebene Phasengrenze in der vorliegenden Rührzelle bei pH 11 besitzt Φ 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.