

## 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.

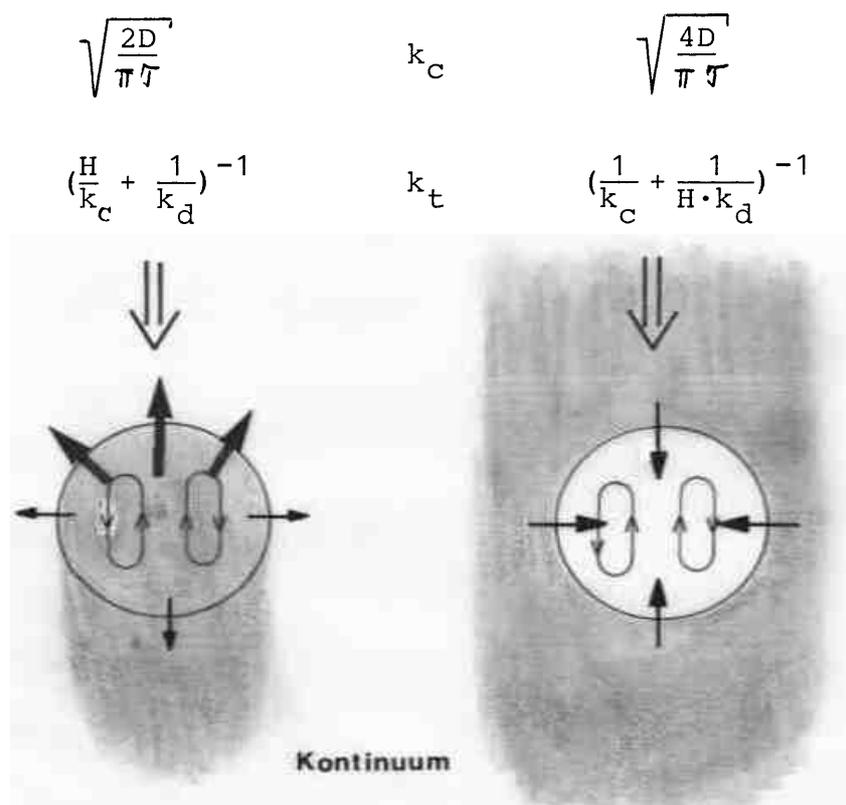


Abb.9.1.: Konzentrationsverteilung um einen freischwebenden Tropfen in Abhängigkeit von der Transportrichtung

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 das 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:

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

Nach Umformung resultiert die übersichtlichere Beziehung

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

In Abb.9.2. ist E als Funktion von  $t^{-1/2}$  für den Fall der nichtreaktiven Einzeltropfenextraktion von Phenol bei zwei sehr unterschiedlichen Konzentration 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.

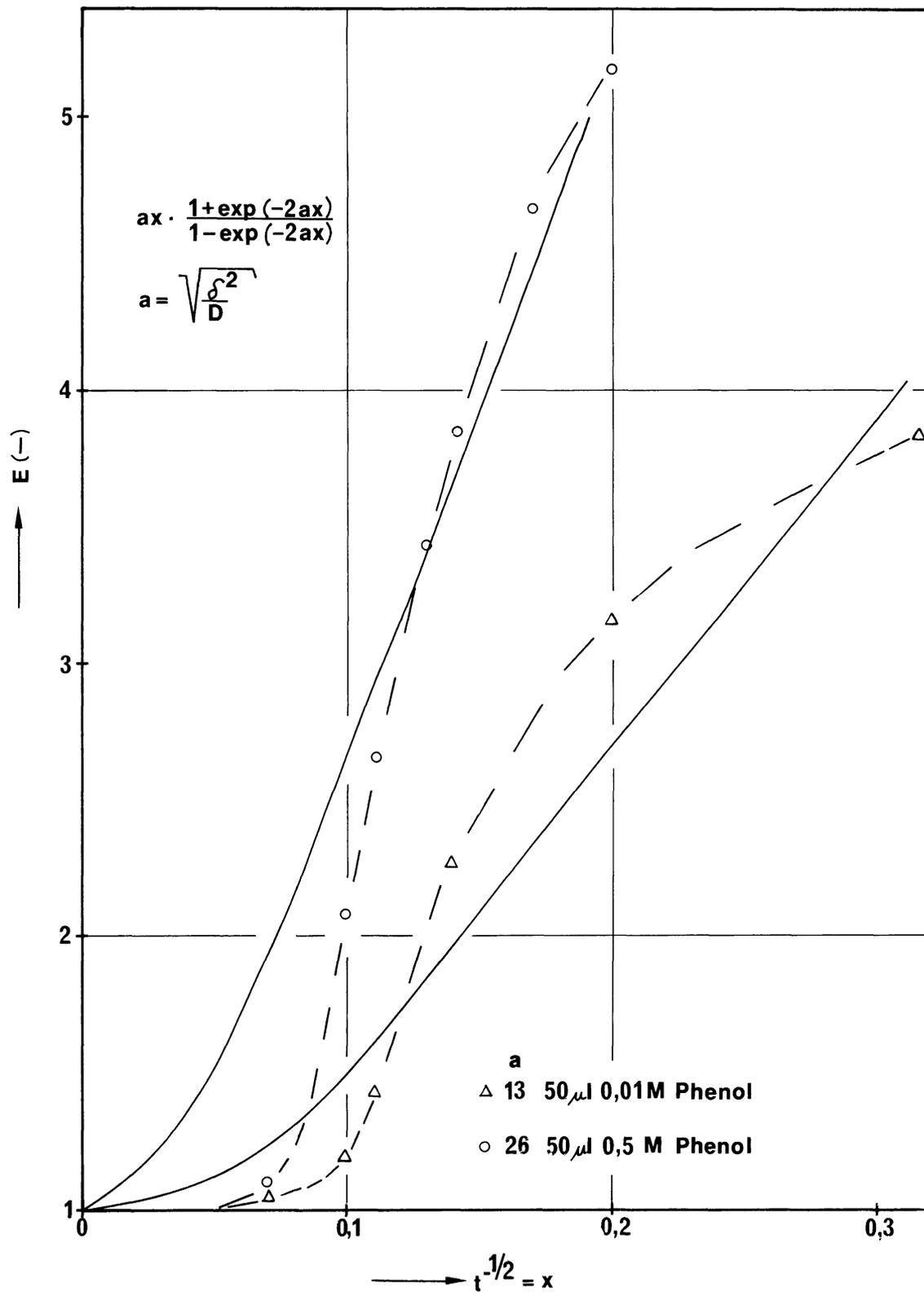


Abb.9.2.: Vergleich instationärer Stoffdurchgangskoeffizienten bei der Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol in Experiment und Theorie (Fit gemäß Modell von Toor und Marchello)

### 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.

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

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

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

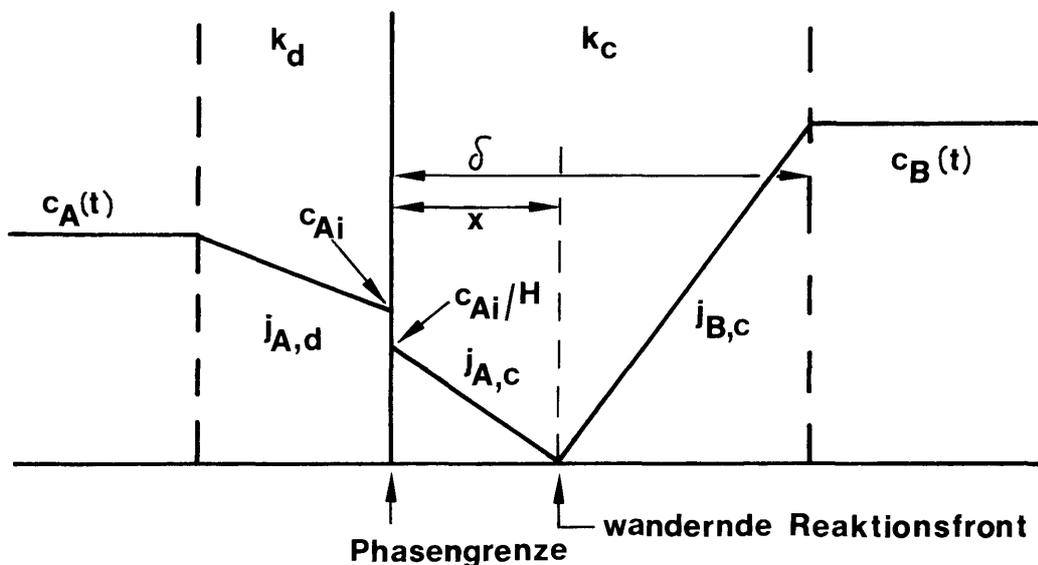


Abb.9.3.: Quasistationäres Konzentrationsprofil einer bimolekularen Reaktivextraktion mit Transportwiderstand in beiden Phasen und Reaktion in einer Phase

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  $\mu\text{l}$ , die Reaktandenkonzentrationen betragen  $10^{-4}$  M bzw.  $10^{-3}$  M.

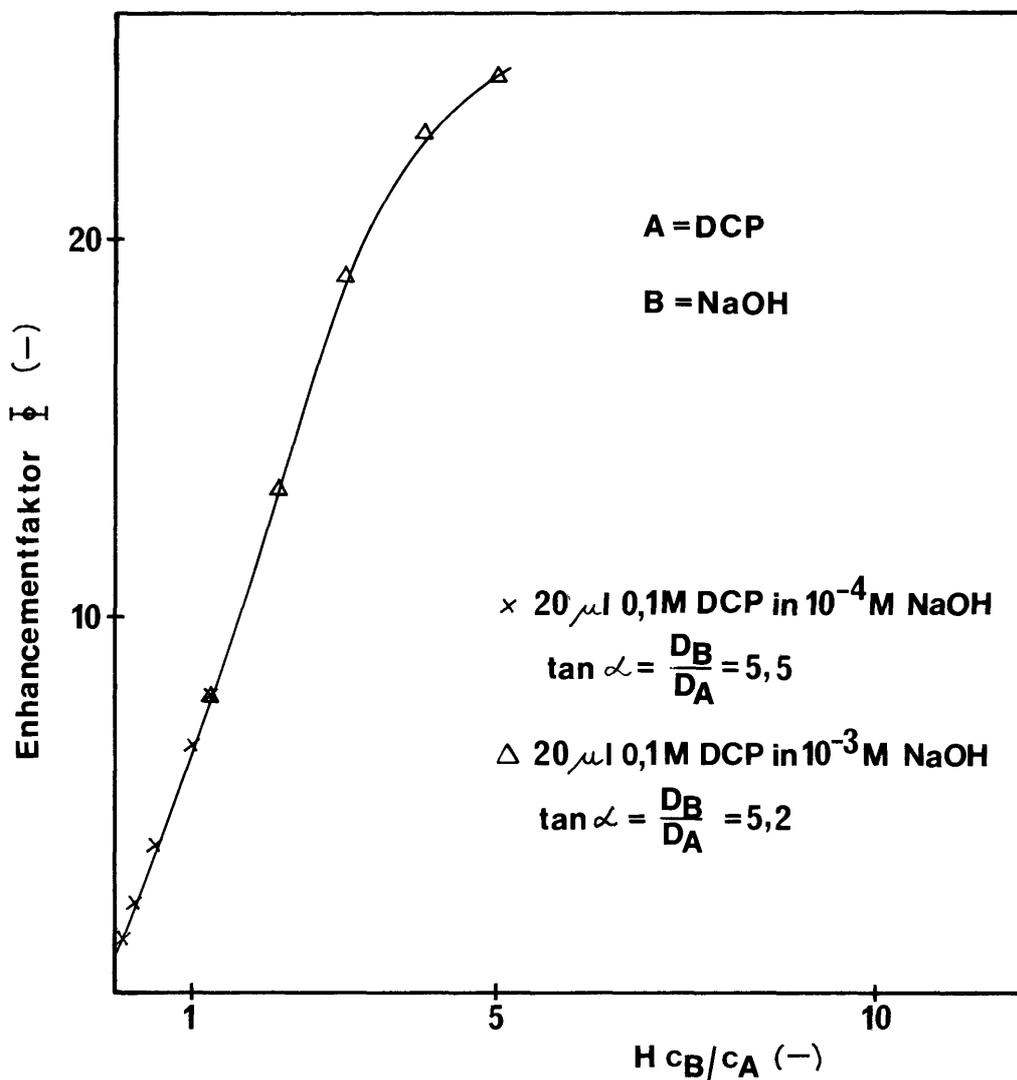


Abb.9.4.: Bestimmung des Diffusionsquotientenverhältnisses von NaOH und DCP aus dem Enhancementfaktor

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.