

## 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  $\bar{c}$  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.

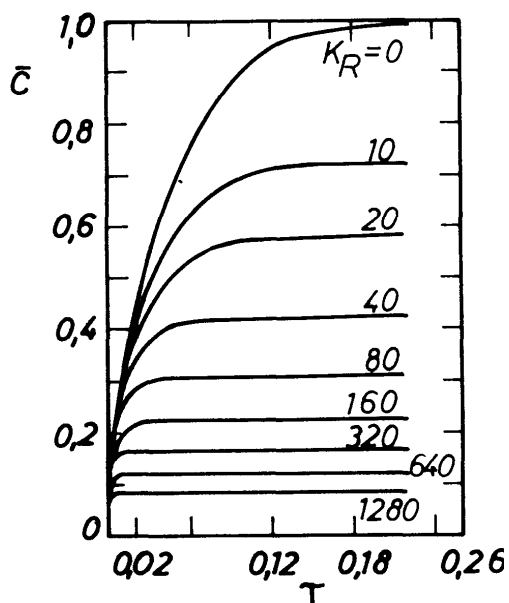


Abb.3.2.1.: Dimensionslose mittlere Konzentration,  $Pe=40$  (15)

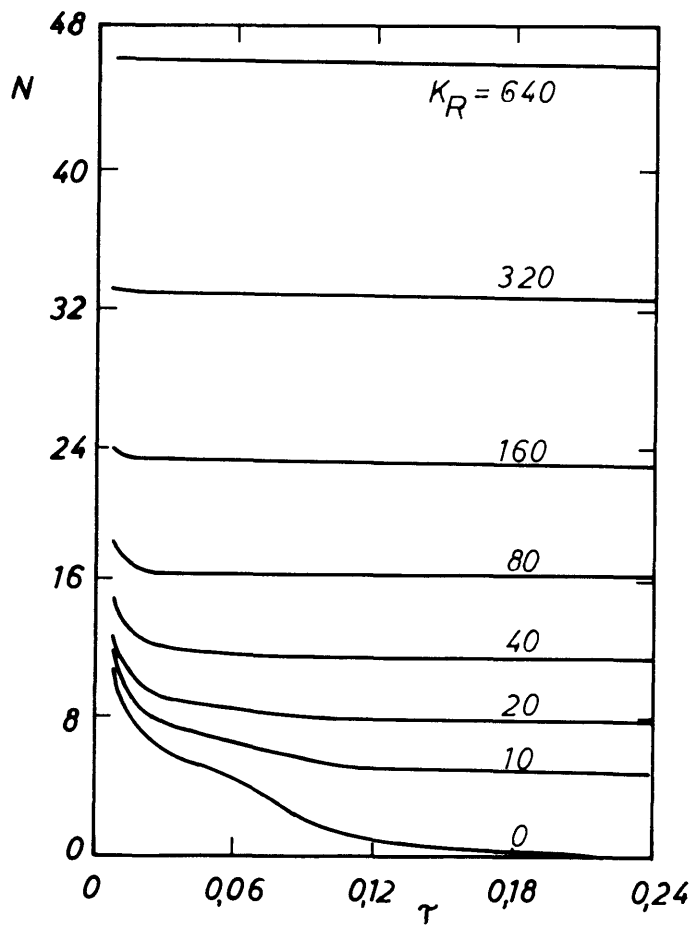


Abb.3.2.2.: Dimensionslose Molenstromdichte  $Pe=40$  (15)

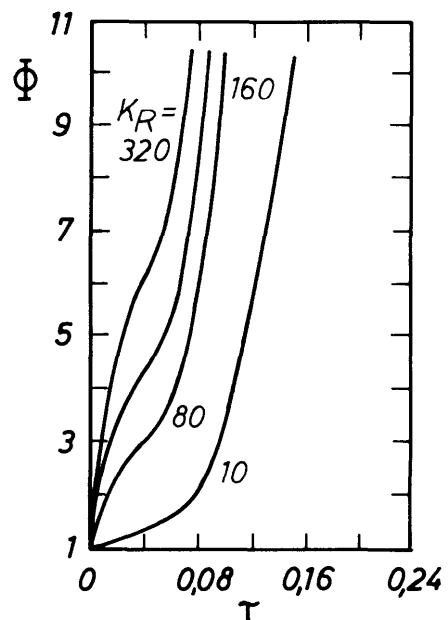


Abb.3.2.3.: Reaktionsbeschleunigungsfaktor,  $Pe=40$  (15)

### 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.

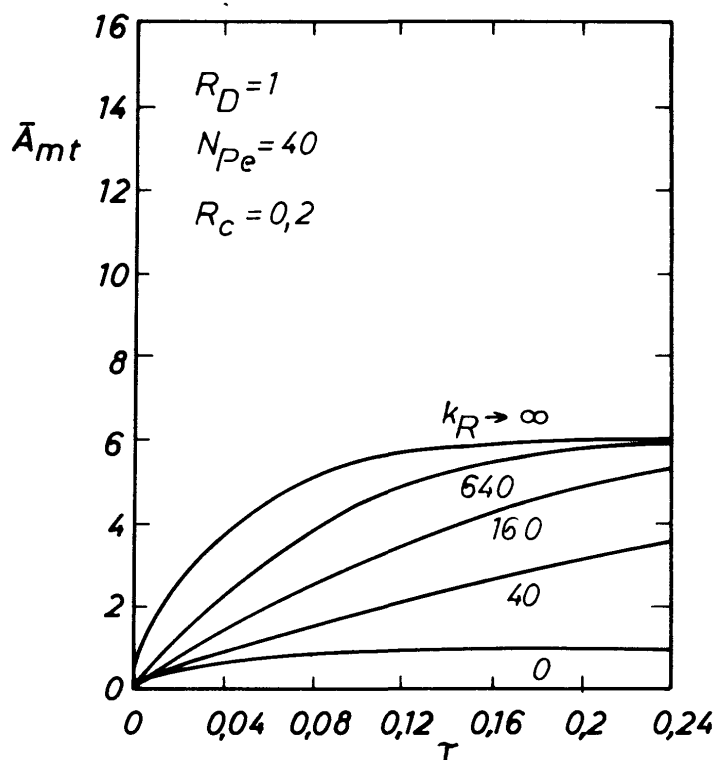


Abb.3.2.4.: Gesamtmenge der Übergangskomponente als Funktion der Zeit in dimensionsloser Darstellung (9)

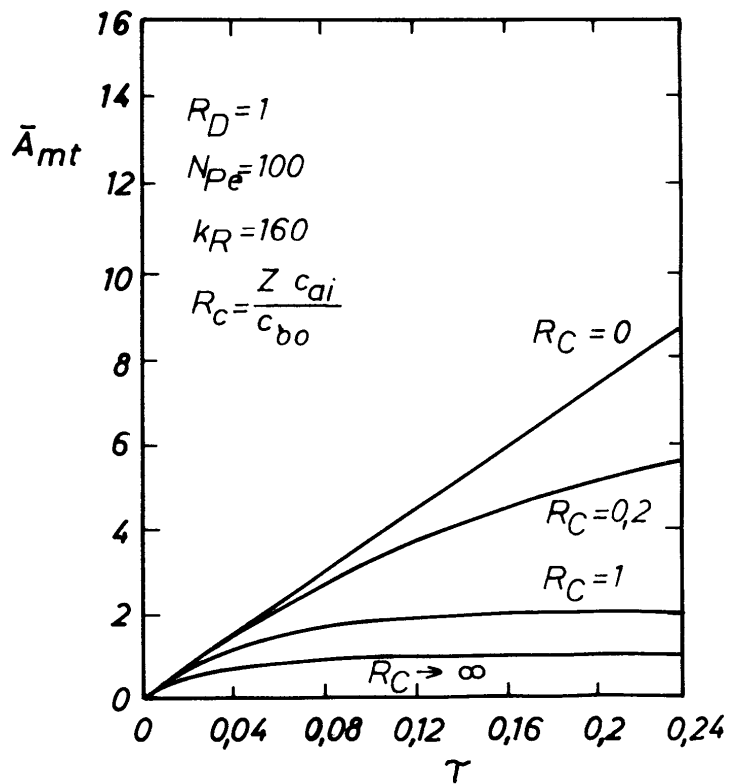


Abb.3.2.5.: Gesamtmenge der Übergangskomponente als Funktion der Zeit in dimensionsloser Darstellung für verschiedene Konzentrationsverhältnisse  $R_C$  (9)