

## 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

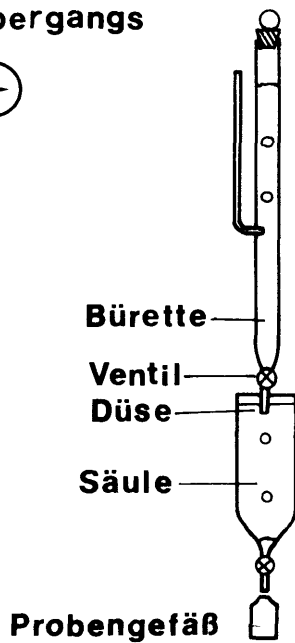
Integralmessungen zum Stoffaustausch an Einzeltropfen lassen sich besonders einfach an frei aufsteigenden oder fallenden Tropfen durchführen. Eine solche Meßanordnung ist in Abb.5.1. skizziert (4). Die disperse Phase befindet sich zunächst in einer Bürette, tritt dann nach Öffnen des Ventils durch eine 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

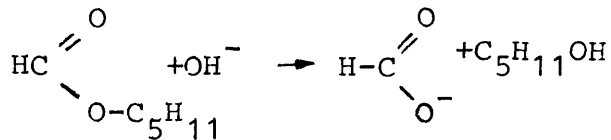


Abb.5.1.: Einfache Anordnung zur Untersuchung der Reaktivextraktion an Einzeltropfen; Integral-Meßmethode (4)

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.

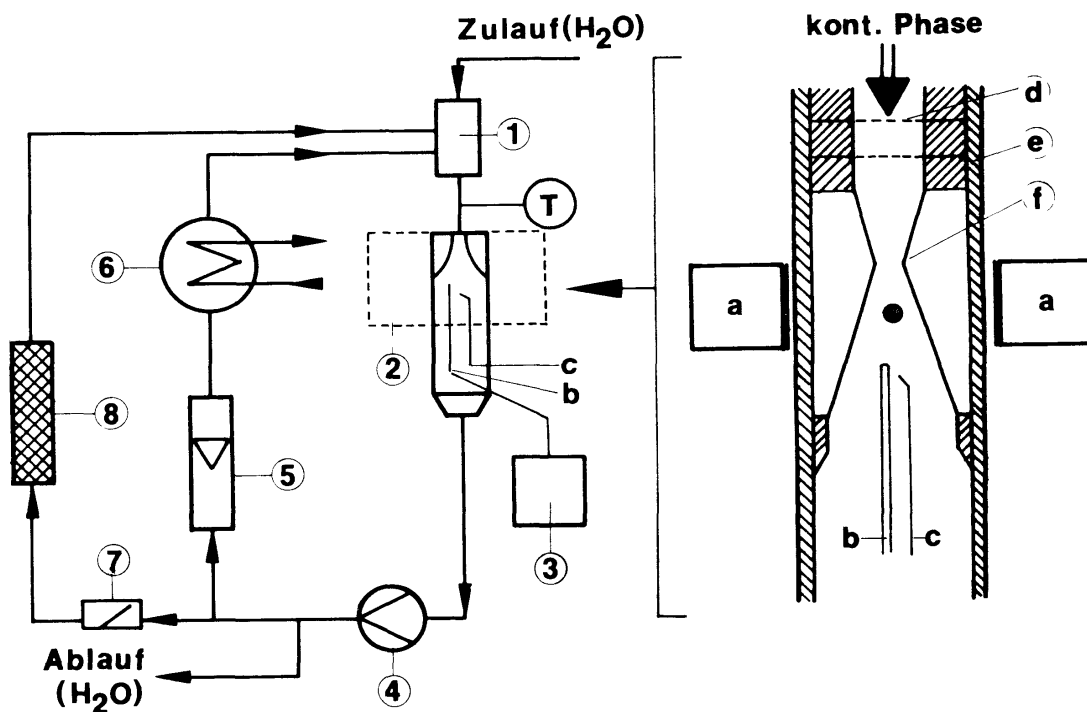
Die Methode wurde dann später auch von Streicher (6) eingesetzt. Zimmermann untersuchte nach diesem Verfahren den Stoffübergang von Essigsäure aus Toluol in ein wässriges Kontinuum (7-9) und Dimian (10) den reaktionsbeschleunigten Stoffübergang von Benzoesäure und Caprylsäure in eine verdünnte wässrige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

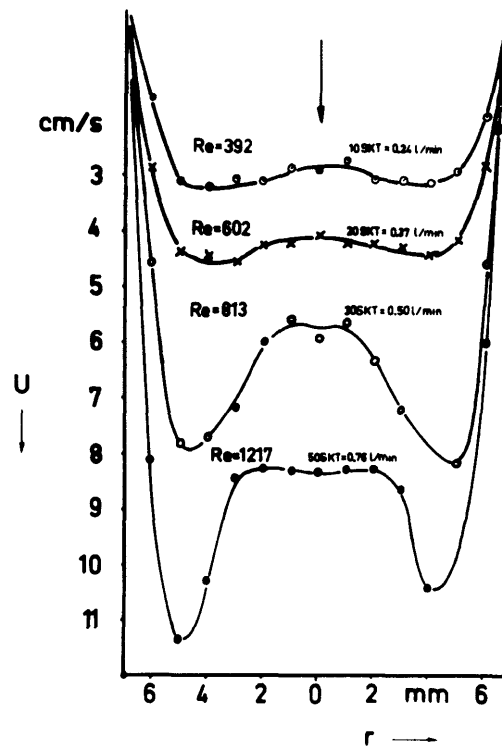


Abb.5.3.: Strömungsprofil in einer Viertelkreisdüse als Funktion des Abstandes von der Düsenachse bei verschiedenen Rohr-Reynoldszahlen

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.