

3.2.2. Reaktion und Transport in der kontinuierlichen Phase

Die in diesem Abschnitt diskutierten Modellvorstellungen besitzen große Ähnlichkeiten mit Konzeptionen zum reaktionsgekoppelten Übergang in Gas/Flüssig-Systemen, sind mit diesen kompatibel bzw. sogar abschnittsweise identisch. Der Grund hierfür liegt in der Vernachlässigung der speziellen Tropfenfluid-dynamik, der Vernachlässigung von raffinatseitigen Transportwiderständen (bei Gas/Flüssig-Systemen die Gasphase) und der Annahme, die Phasengrenze sei nicht gekrümmt. Dies führt zu einer entscheidenden Vereinfachung der partiellen Differentialgleichungen, die den Prozeß charakterisieren, und gestattet sogar die Herleitung analytischer Lösungen. Jedoch sind zur Angabe analytischer Lösungen dennoch Randbedingungen erforderlich, die im Hinblick auf die physikalische Realität des reaktionsgekoppelten Transports nur mit Einschränkung haltbar sind.

Eine kritische Randbedingung ist die Konzentration der Übergangskomponenten an der Phasengrenze. Diese wird im allgemeinen (unter dem Zwang der Lösbarkeit der System-gleichungen) als konstant angenommen. Naturgemäß hängt sie jedoch von der momentanen Konzentration im Tropfen ab. In solchen Fällen (siehe Abschnitt 3.2.2.1) sind in Wirklichkeit also nur quasi-stationäre Lösungen möglich, bei denen die Änderungen im System sehr viel schneller erfolgen als die der Randbedingungen. Dies entspricht jedoch im Falle der Reaktivextraktion an Einzeltropfen und in Dispersionen nicht in jedem Falle der physikalischen Realität.

Zur Beschreibung des gesamten Verlaufs einer Reaktivextraktion (fitting) werden quasi-stationäre Lösungen zweckmäßigerweise in ein Iterationsverfahren (wie bei der numerischen Integration) eingebettet, da die aktuellen Randbedingungen nach kurzen Zeitabschnitten jeweils neu definiert werden müssen.

3.2.2.1. Instationäre Reaktivextraktion bei einer Reaktion 1. Ordnung

Ausgehend von der partiellen Differentialgleichung für die eindimensionale reaktionsgekoppelte Diffusion eines Stoffes A

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - k_r \cdot c_A ; \quad 0 \leq x \leq L \quad (3.2.14.)$$

ergibt die nachfolgende Integration unter den Randbedingungen des Filmpenetrationsmodells von Toor, Mär ehe llo (ohne chemische Reaktion) und Huang, Kuo (5,6)

$$\begin{array}{lll} x = 0 & t > 0 & c_A = c_{Ai} \\ x = L & t > 0 & c_A = c_{AL} \\ x > 0 & t = 0 & c_A = c_{AL} \end{array}$$

für die Molenstromdichte (6)

$$\begin{aligned}
j_A = & \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left[C_{Ai} e^{-k_r t} + C_{AL} (e^{-1/4\alpha} + 2e^{-(1/4\alpha + k_r t)} - 1) \right] + C_{Ai} \sqrt{k_r D_A} \operatorname{erf} \sqrt{k_r t} + \\
& C_{Ai} \sum_{n=0}^{\infty} \left[2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} e^{-(n^2/\alpha k_r t + k_r t)} + \sqrt{k_r D_A} \left\{ e^{-2n/\sqrt{\alpha}} \operatorname{erfc} \left(\frac{n}{\sqrt{\alpha k_r t}} - \sqrt{k_r t} \right) - \right. \right. \\
& \left. \left. e^{-2n/\sqrt{\alpha}} \operatorname{erfc} \left(\frac{n}{\sqrt{\alpha k_r t}} + \sqrt{k_r t} \right) \right\} \right] + C_{AL} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left\{ (-1)^n \cdot e^{-\frac{(n+1)^2}{4\alpha}} + \right. \right. \\
& \left. \left. 2e^{-\left[\frac{(2n+1)^2}{4\alpha} + k_r t \right]} - (-1)^n e^{-\frac{n^2}{4\alpha}} \right\} + \sqrt{k_r D_A} \left\{ e^{\frac{2n+1}{\sqrt{\alpha}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{2n+1}{2\sqrt{\alpha k_r t}} + \sqrt{k_r t} \right) \right. \right. \\
& \left. \left. - e^{-\frac{2n+1}{\sqrt{\alpha}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{2n+1}{2\sqrt{\alpha k_r t}} - \sqrt{k_r t} \right) \right\} \right] \quad (3.2.15.)
\end{aligned}$$

Gleichung 3.2.15. besitzt jedoch den Nachteil, daß c_{Ai} in der Regel bei instationären Prozessen unbekannt ist und sich somit nur Abschätzungen bezüglich dieser Größe vornehmen lassen. Geht die Dicke eines Oberflächenelementes gegen ∞ ($\alpha \rightarrow 0$) und $c_{Ai} = 0$ liegen die Randbedingungen der Penetrationstheorie vor und Gl.(3.2.15.) kann zu Gl.(3.2.16.) reduziert werden.

$$j_A = C_{Ai} \left[\sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \exp(-k_r t) + \sqrt{k_r \cdot D_A} \cdot \operatorname{erf} \sqrt{k_r t} \right] \quad (3.2.16.)$$

Diese Gleichung wurde ebenfalls von Danckwerts für reaktionsgekoppelten Stofftransport auf der Basis der Penetrationstheorie von Higbie abgeleitet. Bei Verschwinden von k folgt die von Higbie für rein physikalischen Transport abgeleitete Beziehung:

$$j_A = \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (3.2.17.)$$

Aus Gl.(3.2.15.) ist die mittlere Molenstromdichte \bar{j} berechenbar:

$$\bar{j}_A = \sqrt{k_r \cdot D_A (1+\beta)} \left[\left(C_{Ai} - \frac{\beta \cdot C_{AL}}{1+\beta} \right) \coth \sqrt{\frac{1+\beta}{\alpha}} - \frac{C_{AL}}{1+\beta} \operatorname{cosech} \sqrt{\frac{1+\beta}{\alpha}} \right]$$

Wenn α verschwindet, resultiert aus Gl.(3.2.18.) die ursprünglich von Danckwerts abgeleitete Gleichung des Oberflächenenerneuerungskonzepts

$$\bar{j}_A = \sqrt{D_A(k_r+s)} \left(C_{Ai} - \frac{s \cdot C_{AL}}{k_r+s} \right) \quad (3.2.19.)$$

Verswindet β in Gl.(3.2.18.) erhält man die von Hatta auf der Basis der Filmtheorie abgeleitete Beziehung für reaktionsgekoppelten Stofftransport:

$$j_A = \frac{D_A}{L} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left[C_{Ai} \coth \frac{1}{\sqrt{\alpha}} - C_{AL} \operatorname{cosech} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right] \quad (3.2.20.)$$

Tritt keine Reaktion auf ($k_r = 0$) wird Gl.(3.2.18.) reduziert auf die zuerst von Toor und Marcello gefundene Form

$$j'_A = \sqrt{D_A \cdot s} \left[\frac{2}{1 - \exp(-2 \sqrt{\frac{s}{D_A} \cdot L^2})} - 1 \right] (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (3.2.21.)$$

Zusammengefaßt stellen sich somit im Falle einer Reaktion 1. Ordnung in einer Phase die Penetrationstheorie von Higbie, die Oberflächenerneuerungstheorie von Danckwerts und die Filmtheorie von Hatta als Grenzfälle des Filmpenetrationskonzepts von Huang, Kuo und Toor, Marchello dar.

Die Beziehung von Toor und Marchello gestattet mit beachtlichem Erfolg, instationäre Anlauf Vorgänge an Flüssig/Flüssig-Phasen-grenzeh (Tropfen) zu beschreiben, sofern keine chemische Reaktion auftritt. Dies wird anhand des Vergleichs mit experimentellen Ergebnissen zur Extraktion von Phenol noch gezeigt.

Vergleicht man den instationären Filmdiffusionsprozeß mit der klassischen Filmtheorie von Lewis und Whitman sowie der Penetrationstheorie von Higbie durch Bildung des Verhältnisses der Molenstromdichten gemäß entsprechender Modelle erhält man direkt das Verhältnis von instationärem zu stationärem Stoffübergangskoeffizienten, dargestellt in Abb.3.2.6. als Funktion der dimensionslosen Zeit $\sqrt{(D \cdot t / \delta^2)}$.

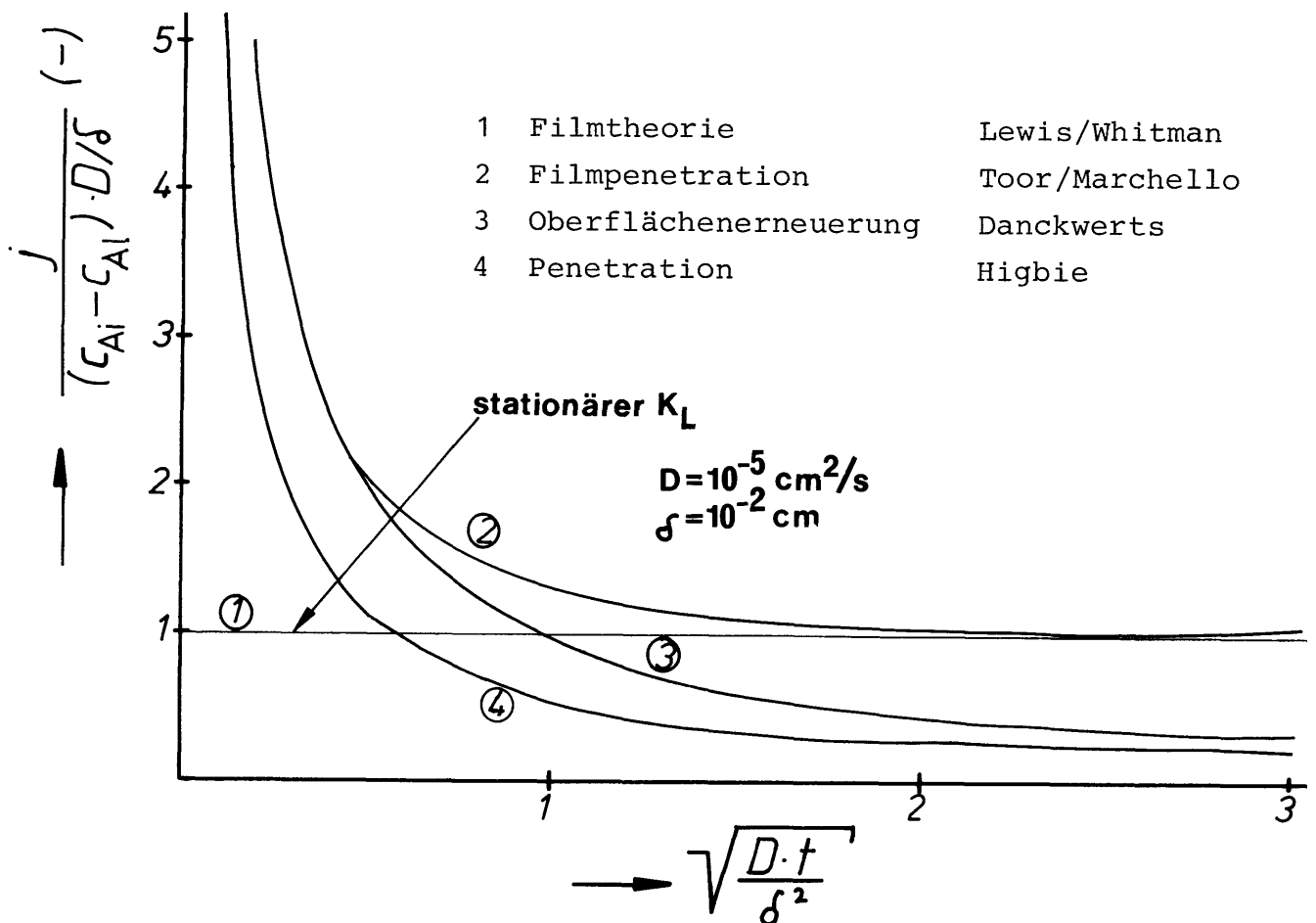


Abb.3.2.6.: Verhältnis von instationärem zu stationärem Fluß (Lewis/Whitman)

Man erkennt aus der Darstellung, daß das Filmpenetrationkonzept von Toor und Marchello für geringe dimensionslose Zeiten ($< 0,5$) in die Danckwertsche Oberflächenerneuerungstheorie übergeht; für lange Zeiten dagegen ($\sqrt{D \cdot t / \delta^2} > 2$) stellt sie sich als Grenzfall die Filmtheorie von Lewis und Whitman dar. Prinzipiell zeigt die Penetrationstheorie von Danckwerts einen ähnlichen Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten als Funktion der Zeit wie die Danckwertsche Oberflächenerneuerungstheorie, jedoch ergibt sich hier aus der mathematischen Ableitung ein Faktor von $\sqrt{(1/\pi)}$.

Die Beschleunigung des Stofftransports bei gekoppelter chemischer Reaktion im Vergleich zum rein physikalischen Transport, ausgedrückt als Quotient der Stoffübergangszahlen k_L/k'_L ergibt für das Filmpenetrationkonzept:

$$\frac{k_L}{k'_L} = \sqrt{1 + M \left(\coth \frac{1}{\gamma} \right)^2} \cdot \frac{\tanh \left(\frac{1}{\gamma} \right)^{1/2}}{\coth \left[\frac{1}{\gamma} \left(1 + M \left(\coth \frac{1}{\gamma} \right)^2 \right) \right]^{1/2}} \quad (3.2.22.)$$

Auf die Bedeutung des Reaktionsmoduls M wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen. Für $\gamma \rightarrow 0$ resultiert das von der Oberflächenerneuerungstheorie postulierte Ergebnis:

$$\Phi = \frac{k_L}{k'_L} = (1+M)^{1/2} \quad (3.2.23.)$$

Für $\gamma \rightarrow \infty$ ergibt sich der entsprechende Ausdruck für die Filmtheorie

$$\Phi = \frac{k_L}{k'_L} = (M)^{1/2} \coth (M)^{1/2} \quad (3.2.24.)$$

Das gleiche Ergebnis liefert auch eine stationäre Behandlung des 2. Fickschen Gesetzes mit überlagerter chemischer Reaktion 1. Ordnung, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Die aufgezeigten Querbeziehungen zwischen den erörterten Modellen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bezüglich des Einflusses einer Reaktion 1. Ordnung auf den Stofftransport kommen alle Modelle praktisch zur gleichen Vorhersage.
2. Sollen konkrete Werte für den Stoffübergangskoeffizienten sowie den Reaktionsbeschleunigungsfaktor bei Vorliegen einer chemischen Reaktion vorhergesagt werden, ist das Resultat abhängig von der Modellauswahl.

3.2.2.2. Irreversible Reaktion 1. Ordnung in Diffusionsgrenzschicht; stationäre Behandlung

Modellgleichung für die Überlagerung der Diffusion in einem stagnierenden Grenzfilm mit einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung ist wiederum

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_r c \quad (3.2.25.)$$

Im stationären Fließgleichgewicht verschwindet der zeitvariable Term $\partial c/\partial t$. Integration von Gl.(3.2.25.) zwischen $z = 0$ und $z = 1$ ergibt dann

$$\frac{c}{c_0} = \cosh\left(\frac{z}{l} \cdot \sqrt{M}\right) + \sinh\left(\frac{z}{l} \cdot \sqrt{M}\right) \left[\frac{c_*}{c_0} \cdot \frac{1}{\sinh(\sqrt{M})} - \coth(\sqrt{M}) \right] \quad (3.2.26.)$$

mit $c = c_0$ bei $x = 0$ und $c = c_*$ bei $x = 1$.

Abbildung 3.2.7. zeigt die graphische Darstellung der eindimensionalen steady-state Diffusion bei überlagerter chemischer Reaktion 1. Ordnung gemäß Gl. 3.2.26. in Abhängigkeit der dimensionslosen Ortskoordinate z/l für verschiedene Reaktionsmodule \sqrt{M} , die das Verhältnis von reaktionsgekoppeltem Transport zu rein physikalischem Transport charakterisieren. Für sehr langsame Reaktionen mit $\sqrt{M} \approx 0,1$ und geringer resultiert das lineare Konzentrationsprofil gemäß dem 1. Fickschen Gesetz:

$$\frac{dc}{dx} = (c_0 - c_*)/l \quad (3.2.27.)$$

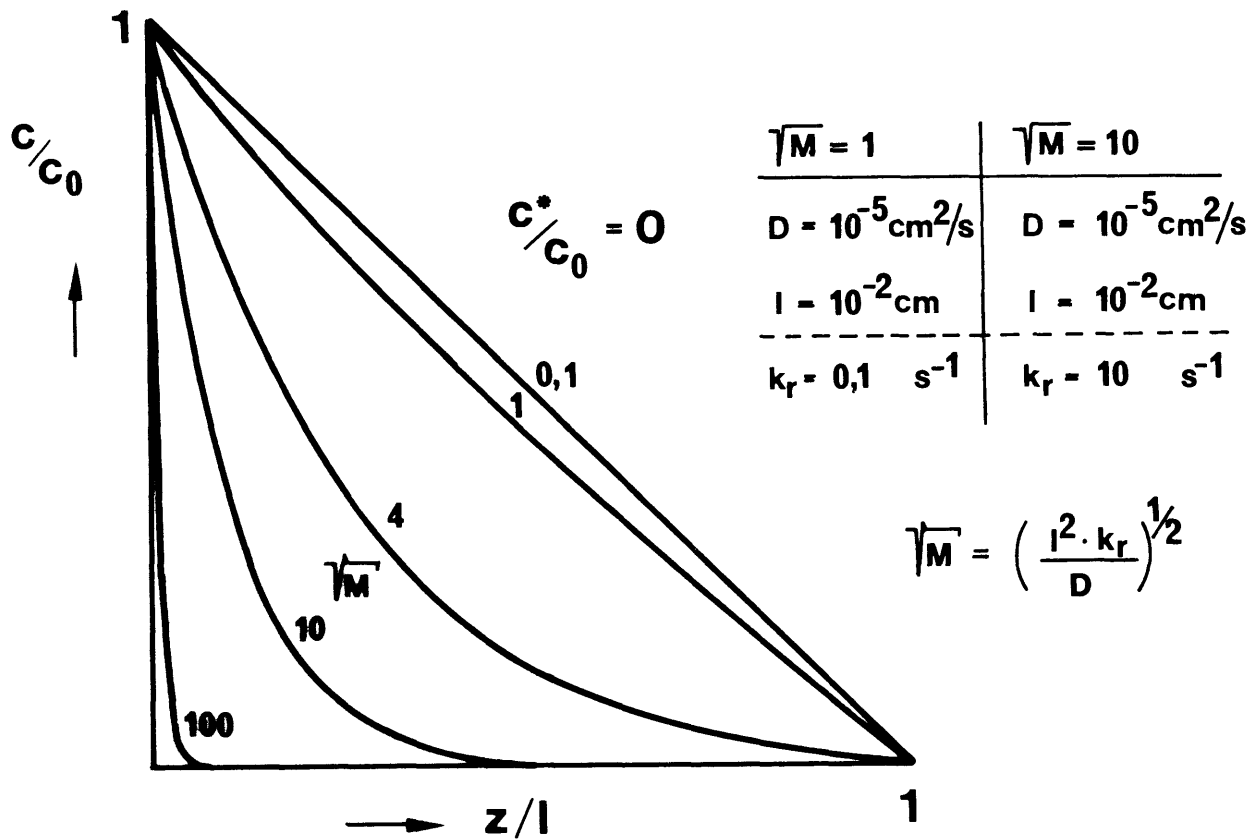


Abb. 3.2.7.: Eindimensionale steady-state-Diffusion mit chemischer Reaktion (R.O. =1)

Eine Vergrößerung der Transportgeschwindigkeit ist somit bei gewöhnlichen Zweiphasensystemen (mit $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $l = 10^{-2} \text{ cm}$) erst ab etwa $k_r = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und höher bemerkbar. Läßt man c^* in Gl.(3.2.26.) nicht verschwinden, so erfolgt eine zweiseitige Diffusion.

Aus Gl.(3.2.26.) ergibt sich die Molenstromdichte für mittlere bis hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. mittlere bis lange Diffusionswege zu

$$j = \sqrt{k_r \cdot D} \cdot \left[c_o \cdot \coth(\sqrt{M}) - \frac{c}{\sinh(\sqrt{M})} \right] \quad (3.2.28.)$$

Für $\sqrt{M} \geq 4$ ist $\coth(\sqrt{M}) \approx 1$ und $\sinh^{-1}(\sqrt{M}) < 0,037$, so daß Gl.(3.2.28.) gegen Gl.(3.2.29.) konvergiert.

$$j = \sqrt{k_r \cdot D} \cdot c_o \quad (3.2.29.)$$

Durch Division von Gl.(3.2.28) durch Gl.(3.2.27) erhält man den durch die Reaktivextraktion hervorgerufenen Beschleunigungsfaktor Φ des Stoffaustausches:

$$\Phi = \sqrt{M} \cdot \coth(\sqrt{M}) \quad (3.2.30.)$$

Φ ist als Funktion von \sqrt{M} in Abbildung 3.2.8. dargestellt.

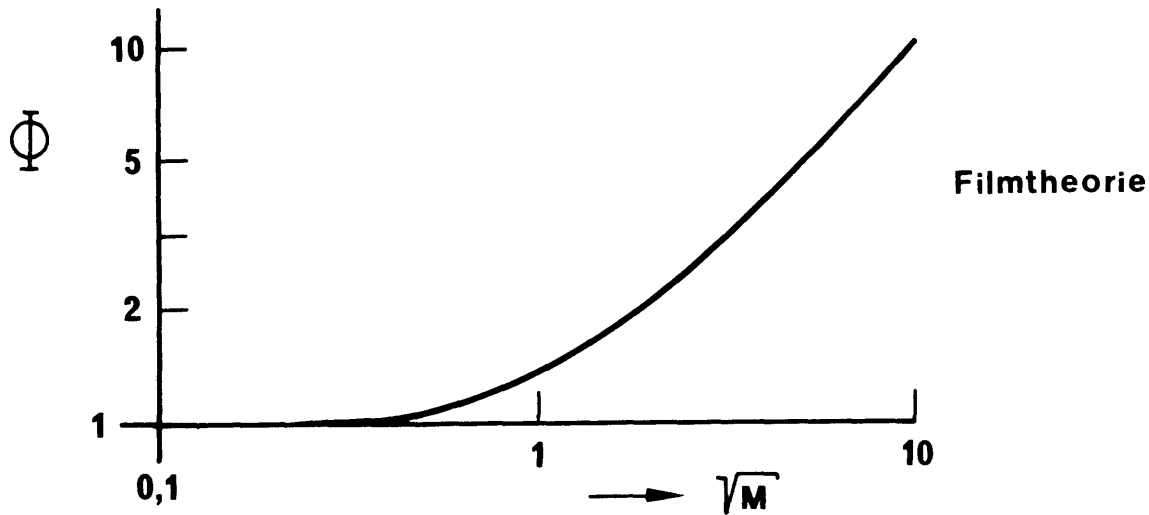
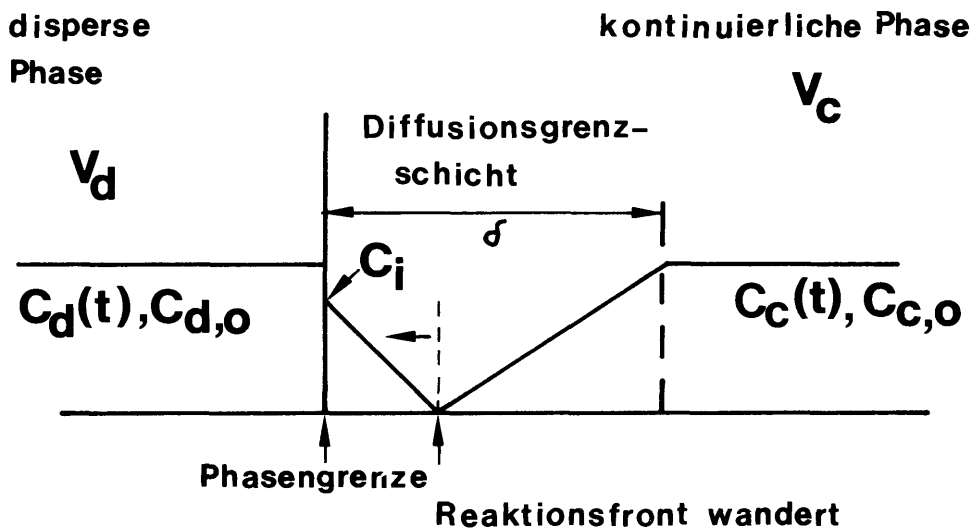


Abb. 3.2.8. Reaktionsbeschleunigungsfaktor Φ als Funktion des Moduls \sqrt{M}

Man erkennt, daß eine spürbare Beschleunigung der Extraktion, hervorgerufen durch die überlagerte irreversible Reaktion 1.Ordnung, erst ab Werten von etwa $\sqrt{M} \approx 0,5$ signifikant in Erscheinung tritt. Für $\sqrt{M} \approx 2$ und größer tritt eine direkte Proportionalität zwischen dem Reaktionsbeschleunigungsfaktor Φ und dem Reaktionsmodul \sqrt{M} auf.

3.2.2.3. Bimolekular irreversible Momentanreaktion in Diffusionsgrenzschrift

Beide Phasenkerne seien ideal durchmischt, ein Transportwiderstand auf Seiten der dispersen Phase sei zu vernachlässigen. Die Reaktion tritt innerhalb der Diffusionsgrenzschrift auf. Aufgrund der extrem hohen Reaktionsgeschwindigkeit existieren innerhalb der Grenzschicht keine Bereiche, in denen die Reaktionskomponenten nebeneinander vorliegen können. Die Komponenten reagieren in einer Reaktionsfront innerhalb der Diffusionsgrenzschrift, die zudem wandert, da die Konzentrationen in den Phasenkerne von Kontinuum und disperser Phase sich aufgrund des Extraktionsvorgangs zeitlich ändern. Der Stoffübergang erfolgt in ein endliches Kontinuum. Eine Prinzipskizze des reaktiven Transportes zeigt Abb.3.2.9.



a ist die spezifische Phasengrenzfläche pro Volumen disperser Phase. Weiterhin gilt: $c_d = H \cdot c_i$. Es ergeben sich nachfolgende Beziehungen für die Konzentrationsänderung der Übergangskomponenten in der dispersen Phase:

$$-\frac{dc_d}{dt} = \Phi \cdot \frac{D_d \cdot a}{H \delta} \cdot c_d$$

$$\text{mit } \Phi = 1 + \frac{D_c \cdot c_c}{D_d \cdot c_i}$$

Dieser Ausdruck für Φ ist aus der Gasabsorption bestens bekannt (18). Zusammengefaßt ergibt sich somit nachfolgende Beziehung für die Konzentrationsänderung in der dispersen Phase, die ihrerseits von den momentanen Konzentrationen in beiden Phasen abhängt:

$$-\frac{dc_d}{dt} = \left(1 + \frac{D_c c_c H}{D_d c_d}\right) \cdot \frac{D_d a}{H \delta} \cdot c_d \quad (3.2.31.)$$

Durch Massenbilanzierung mit Hilfe der Anfangskonzentration $c_{d,0}$ und $c_{c,0}$ läßt sich c_c durch c_d ausdrücken und im Anschluß daran Gl. 3.2.31. integrieren. Als Ergebnis resultiert der Restanteilverlauf in der dispersen Phase als Funktion der Zeit

$$\frac{c_d(t)}{c_{d,0}} = \frac{D_c \frac{V_d}{V_c} - D_c \frac{c_{c,0}}{c_{d,0}} + \frac{D_d}{H}}{\frac{D_d}{H} + D_c \frac{V_d}{V_c}} + \frac{D_c \frac{c_{c,0}}{c_{d,0}} + \frac{D_d}{H}}{\frac{D_d}{H} + D_c \frac{V_d}{V_c}} \cdot \exp \left[- \left(\frac{D_d}{H} + D_c \frac{V_d}{V_c} \right) \frac{a}{\delta} \cdot t \right] \quad (3.2.32.)$$

Dieses überraschende Resultat zeigt, daß die Extraktion in der endlichen Zeit t beendet werden kann, der Restanteil verschwindet dann. Setzt man zur Ermittlung dieser Zeit $c_d(t) = 0$, so ergibt sich als Zeitpunkt für den Abschluß der Extraktion

$$t_e = \frac{\delta}{D_d a/H + D_c a V_d/V_c} \ln \left[1 + \frac{\frac{D_d}{HD_c} + \frac{V_d}{V_c}}{\frac{c_{c,0}}{c_{d,0}} - \frac{V_d}{V_c}} \right] \quad (3.2.33.)$$

Dieser Zeitpunkt liegt jedoch nur dann im Endlichen, wenn die ursprünglich im Kontinuum vorhandene Molzahl $c_{c,0} \cdot V_c$ größer ist als die entsprechende Molzahl $c_{d,0} \cdot V_d$ des anderen Reaktanden in der dispersen Phase. Dies wird deutlich durch Berechnung des Bruches im Argument des ln in Gl. 3.2.33. Man setzt

$$T = t_e (D_d a/H + D_c a V_d/V_c) / \delta \quad (3.2.34a)$$

$$B = \frac{\frac{D_d}{HD_c} + \frac{V_d}{V_c}}{\frac{c_{c,0}}{c_{d,0}} - \frac{V_d}{V_c}} \quad (3.2.34b)$$

T ist hier eine dimensionslose Zeit, die sich zusammensetzt aus dem tatsächlichen Endzeitpunkt t_e der Extraktion, den stoffspezifischen Größen D_d , D_c , H , den Anlagenkenngrößen V_d , V_c sowie den Anfangskonzentrationen. Mit der obigen Vereinfachung ergibt sich

$$T = \ln(1+B) \quad (3.2.35.)$$

Abb.3.2.10. zeigt die graphische Darstellung von Gl.3.2.35. Im linken Bereich für $B \ll 1$ gilt $T \approx B$, da $\ln(1+B)$ für kleine B gegen B konvergiert. Die Steigung der Kurve beträgt 1. Dies ist der Überschubbereich in dem $c_{c,0} \cdot V_c \gg c_{d,0} \cdot V_d$.

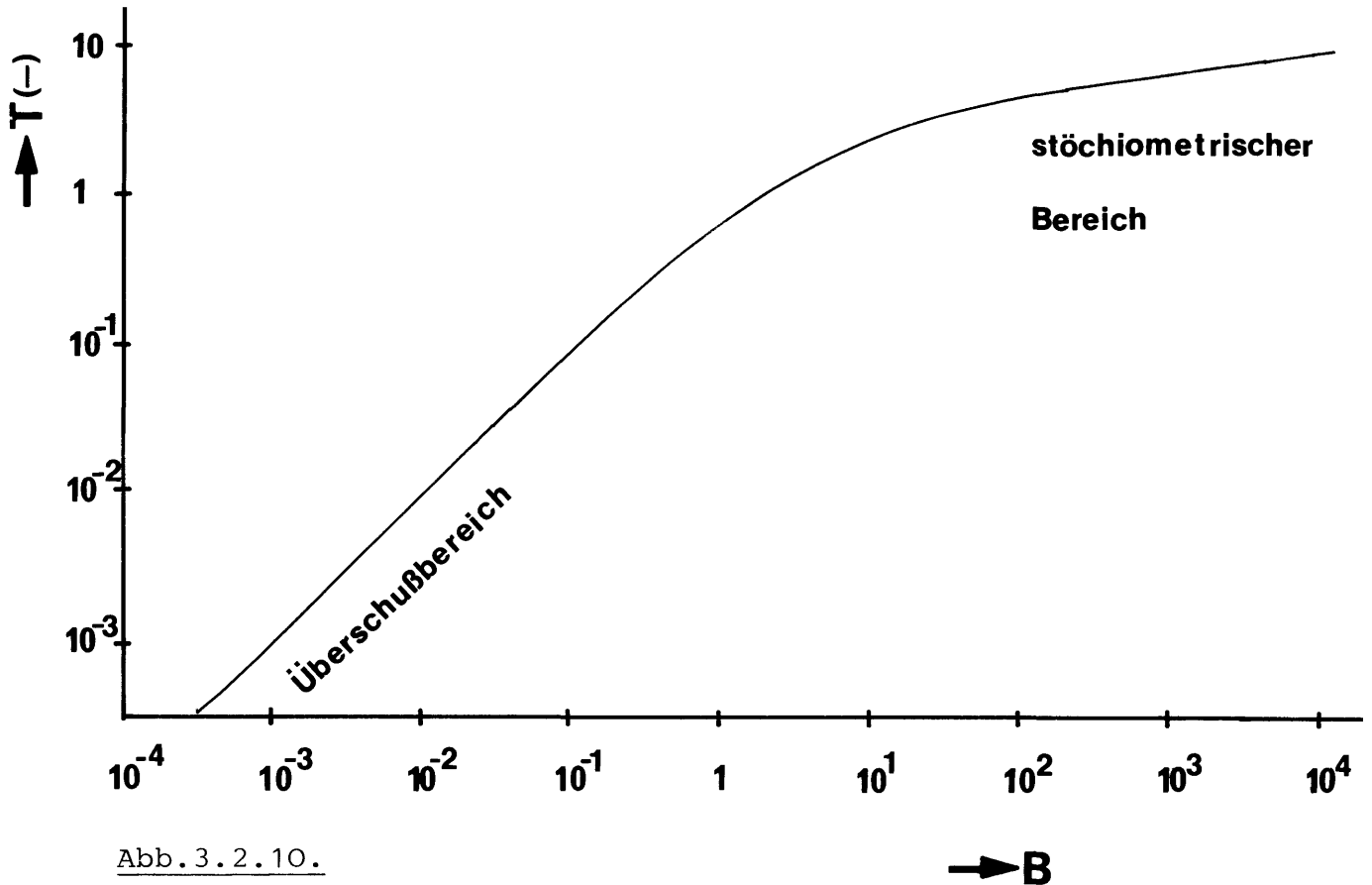


Abb. 3.2.10.

Im stöchiometrischen Bereich, wo $c_{c,0} \cdot V_c$ nur wenig kleiner als $c_{d,0} \cdot V_d$ ist, konvergiert die Steigung der Kurve gegen 0, T jedoch gegen ∞ . Es sei nochmals erwähnt, daß die hier geschilderten Zusammenhänge nur Gültigkeit besitzen, wenn kein Transportwiderstand in der dispersen Phase auftritt und die Reaktion in der Diffusionsgrenzschicht auf Seiten der kontinuierlichen Phase stattfindet bzw. umgekehrt. Als Abschätzungsformel für den bei Reaktivextraktionen nötigen minimalen Zeitbedarf sollte Gl. 3.2.32. jedoch gut geeignet sein.