

3.2.3. Reaktion und Transport in beiden Phasen

Unter diesem Abschnitt sollen Modelle diskutiert werden, die Stofftransportwiderstände in beiden Phasen berücksichtigen und darüber hinaus überlagerte chemische Reaktionen in wenigstens einer Phase zulassen. Da die Komplexität des Reaktivextraktionsproblems hierdurch enorm steigt, sind analytische Lösungen nur noch in Ausnahmefällen oder für einfachere Lösungsansätze zu erhalten. Dies liegt vornehmlich an den mathematisch sehr aufwendig zu behandelnden Kopplungsbedingungen an der Phasengrenze. Brauchbare Lösungsansätze vermochten hier bislang nur Modelle zu liefern, die auf der Zweifilmtheorie basieren.

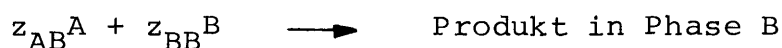
Insbesondere existieren keine Penetrations-, Filmpenetrations- oder Oberflächenerneuerungskonzepte bei Vorliegen von bimolekularen Reaktionen. Dies gilt auch für den vorhergegangenen bereits diskutierten Abschnitt 3.2.2. Die Ursache hierfür liegt eindeutig darin, daß nur Prozeßmodelle für Reaktionen 1. Ordnung (oder ohne chemische Reaktion) mit Hilfe der Laplace-Transformation einer Lösung zuzuführen sind. Dann ist der normale Lösungsweg folgender:

1. Formulieren der Modellgleichung als partielle Differentialgleichung mit den Variablen Ort und Zeit (folglich resultierten zwei Variable)
2. Laplace-Transformation. Es resultiert eine gewöhnliche DGL mit der Variablen Ort und einem zusätzlichen Parameter s , dem Laplace-Parameter.
3. Lösen der gewöhnlichen Differentialgleichung im Laplace-Raum soweit dies möglich ist.
4. Rücktransformation der Lösung aus dem Laplace-Raum in den Echtzeitbereich.

Die Laplace-Transformation ist somit in hervorragender Weise geeignet, Probleme mit den Variablen Ort und Zeit in ihrer Behandlung zu vereinfachen. Da diese Operation jedoch nur auf lineare Prozesse anwendbar ist, sind die Grenzen ihrer Anwendbarkeit relativ eng gesteckt.

3.2.3.1. Bimolekulare irreversible Reaktion in beiden flüssigen Phasen

Ist die Reaktionskomponente A zunächst nur im Raffinat und B nur im Extrakt gelöst und läuft die Reaktion in den Diffusionsgrenzschichten beider Phasen ab, gilt:



Die Formulierung der Materialbilanz von A und B ergibt:

$$\frac{dn_A}{dt} = -(j_A + \frac{z_{AA}}{z_{BA}} \cdot j_B) aV \quad (3.2.36a)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -(j_B + \frac{z_{BB}}{z_{AB}} \cdot j_A) aV \quad (3.2.36b)$$

Hieraus resultiert im stationären Zustand ein Konzentrationsprofil gemäß Abb.3.2.11. Für die Diffusion zur Phasengrenze hin gilt:

$$x = 0 \quad c_{AB} = c_{AB}^i \quad dc_{BB}/dx = j_B/D_{BB}$$

$$x = \delta_B \quad c_{AB} = 0 \quad c_{BB} = c_{BB}^b$$

Gl.(3.2.39.) wird zur Vereinfachung der numerischen Lösungsprozedur linearisiert. Es resultiert ein Ausdruck für den Beschleunigungsfaktor Φ_{AB} ,

$$\Phi_{AB} = \sqrt{M_B \cdot P_B^{q_B}} \cdot \coth\left(\sqrt{M_B \cdot P_B^{q_B}}\right) \quad (3.2.40.)$$

der große Ähnlichkeit mit Gl.(3.2.30.) besitzt (19) . Hierbei ist

$$P_B = c_{BB}^i/c_{BB}^b \text{ und:}$$

$$M = \frac{2}{b_B+1} k_{rB} (c_{AB}^i)^{p_B-1} \cdot (c_{BB}^b)^{q_B} \cdot \frac{D_{AB}}{k_{AB}^2} \quad (3.2.41.)$$

Für die Phase A kann eine analoge Rechnung durchgeführt werden. Weiterhin gilt (19)

$$P_B = 1 - (\Phi_{AB}/X_B - 1)/Q_B \quad (3.2.42.)$$

$$Q_B = z_{AB} D_{BB} c_{BB}^b / z_{BB} D_{AB} c_{AB}^i \quad (3.2.43.)$$

$$X_B = z_{BB} j_A / (z_{BB} j_A + z_{AB} j_B) \quad (3.2.44.)$$

Der Parameter X_B drückt das Verhältnis des Verbrauchs der Komponente B durch Reaktion in Phase B zum Gesamtverbrauch von B in beiden Phasen aus, gibt dementsprechend eine Auskunft über den Ort der Reaktion. Da in einem vorgegebenen Reaktionssystem X hauptsächlich vom Verhältnis der Stofftransportkoeffizienten und dem Konzentrationsverhältnis der Reaktanden abhängt, wird hierdurch eine Einflußnahme auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit durch Wahl der kontinuierlichen oder dispersen Phase als Beschickungsphase und durch geeignete Einstellung der hydrodynamischen Bedingungen im Reaktionsapparat möglich.

Tabelle 3.2.1. zeigt exemplarisch Daten von einer Cyclohexanonoximierung im Gegenstromreaktor (Tropfenkolonne). Die Reaktion wurde bei 83°C durchgeführt und lief in beiden Phasen ab. Das gebildete Cyclohexanonoxim wird in die organische Phase extrahiert und mit dieser abgezogen (19).

Tabelle 3.2.1.: Hydroximierung von Cyclohexanon im Gegenstromreaktor

h (cm)	c _{AA} (Äquiv./l)	c _{BB} (Äquiv./l)	X _A	X _B	Φ _{AB}	Φ _{BA}
6,00	0,01	1,67	1,00	0,00	5,02	1,00
4,50	0,62	1,45	0,71	0,29	4,65	3,76
3,00	2,39	1,04	0,51	0,49	3,89	7,47
1,50	5,32	0,50	0,32	0,68	2,67	11,23
0,00	8,16	0,10	0,12	0,88	1,42	13,95

Leerrohrgeschwindigkeiten der Phasen: v_A = 0,18 cm/s; v_B = 1,03 cm/s

Anfangskonzentrationen: c_{AA} = 9,14 Äquiv./l; c_{BB} = 1,60 Äquiv./l

k_{rA} = 3,3 x 10⁵ cm³/mol/s; k_{rB} = 8,3 x 10⁴ cm³/mol/s

D_{AB} = D_{AA} = D_{BB} = D_{BA} = 0,56 x 10⁻⁵ cm²/s

k_{AB} = k_{BB} = 5,56 x 10⁻³ cm/s; k_{BA} = k_{AA} = 2,78 x 10⁻³ cm/s

q_A = q_B = p_A = p_B = 1; h = Reaktorhöhe (cm); a = 9 cm²/cm³

Die X-Werte zeigen, daß die Reaktion im unteren Teil der Kolonne hauptsächlich in der wässrigen Phase stattfindet, wohingegen sie im oberen Bereich in der organischen Phase abläuft, wo die Hydroxylaminkonzentration hoch ist. Definiert man

$$R = z_{AB} j_B^i / z_{BB} j_A^i \quad (3.2.45.)$$

so wird der maximale Beschleunigungsfaktor für die Reaktivextraktion bei momentaner Reaktion von A und B in einer Reaktionsebene im stationären Zustand gegeben durch

$$\Phi_{\max} = (Q+1)/(R+1) \quad (3.2.46.)$$

wobei 0 ≤ R ≤ Q gilt. Abb.3.2.12. zeigt den Verlauf von Φ in Abhängigkeit von (M'(1-R/Q))^{1/2} bei einer reaktionsgekoppelten Extraktion entsprechend Gl.(3.2.39.). M' ist durch Gl. (3.2.47.) definiert:

$$M' = k_r (c_A^i)^P \cdot (c_B^o)^q \delta^2 / (D_A c_A^i) \quad (3.2.47.)$$

Abb.3.2.13. zeigt den prinzipiellen Konzentrationsverlauf der Reaktanden A und B in Phase B (20)

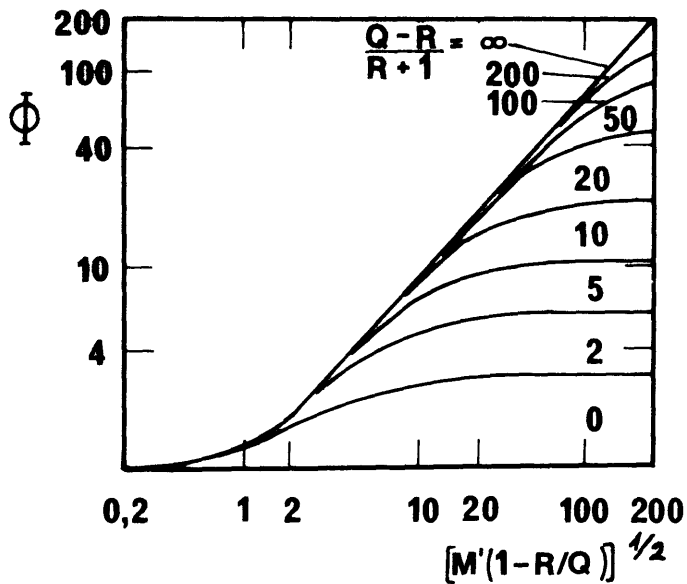


Abb.3.2.12: Graph zur Bestimmung des Reaktionsbeschleunigungsfaktors Φ
 $p_B = q_B = 1$

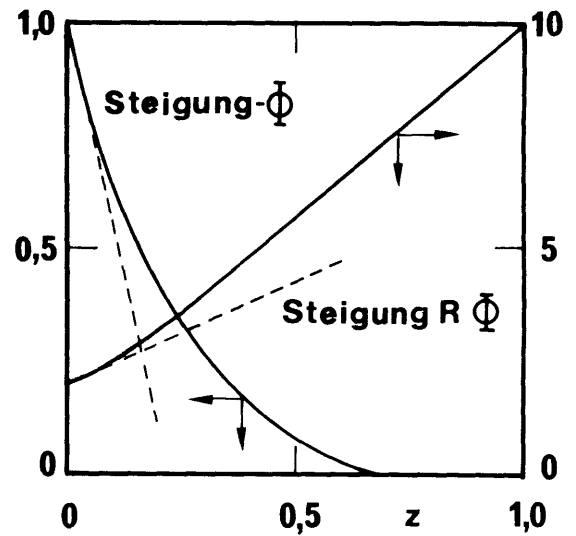


Abb.3.2.13: Konzentrationsprofile in der Diffusionsgrenzschicht
 $p = q = 1$,
 $\sqrt{M'} = 10$, $Q = 10$,
 $R = 1$, $\Phi = 4,69$

Durch Linearisierung von Gl. 3.2.39. ist somit ein Versuch unternommen worden, die hier vorliegende bimolekulare Reaktion in beiden Phasen überhaupt einer Lösung zuzuführen, verbunden mit einer erheblichen Simplifizierung der Problematik. Insbesondere ist zu beachten, daß die mit i indizierten Konzentrationen sich beziehen auf die Phasengrenze und somit in der Praxis naturgemäß unbekannt sind. Diese ergeben sich auch rechnerisch erst durch Kopplung der beiden Differentialgleichungen 3.2.39a mit 3.2.39b.

3.2.3.2. Steady-state Diffusion mit überlagerter irreversibler chemischer Reaktion 1. Ordnung und vorgeschaltetem Transportwiderstand

In Weiterführung von Abschnitt 3.2.2.2. resultiert für die stationäre Diffusion bei überlagerter irreversibler chemischer Reaktion 1. Ordnung und einem vorgeschalteten Transportwiderstand in der dispersen Phase bzw. der Raffinatphase folgender Ausdruck für die Molenstromdichte:

$$j = \frac{c_d}{\frac{1}{k_L} + \frac{H \left[1 + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{k_r}{D}} \tanh(\sqrt{M}) \right]}{\frac{k_r}{a} + \sqrt{Dk_r} \tanh(\sqrt{M})}} \quad (3.2.48.)$$

Diese Beziehung ist gültig für mittlere bis lange Diffusionswege, überlagert von chemischer Reaktion oder mittlere bis hohe Reaktionsgeschwindigkeiten überlagert von Transportvorgängen. In beiden Fällen ist, wie bereits erwähnt, ein raffinatseitiger Stofftransportwiderstand vorgeschaltet, der unbeeinflusst ist von chemischer Reaktion. Bei sehr hohen Werten von \sqrt{M} , d.h. einer hohen

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r bzw. langen Diffusionswegen vereinfacht sich Gl. 3.2.48., da $\tanh\sqrt{M} \approx 1$ und $k_r/a \gg \sqrt{(D \cdot k_r)} \cdot \tanh\sqrt{M}$

$$j = \frac{c_d}{\frac{1}{k'_L} + \frac{H}{\sqrt{k_r D}}} \quad (3.2.49a)$$

Eine ähnliche Beziehung gilt auch für eine bimolekulare Reaktion, bei der die Reaktivextraktion einer Komponente A aus dem Raffinat in den Extrakt durch eine zweite Komponente B beschleunigt wird. Ist diese Komponente in hohem Überschuß im Vergleich zur Übergangskomponente zugegen, so geht deren Konzentration in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein und es resultiert die nachstehende Beziehung:

$$j = \frac{c_d}{\frac{1}{k'_L} + \frac{H}{\sqrt{k_r D_a c_B}}} \quad (3.2.49b)$$

3.2.3.3. Langsame irreversible Reaktionen 1. und 2. Ordnung

Bei Vorliegen einer langsamen chemischen Reaktion im Diffusionsgrenzschichtbereich auf Seiten der kontinuierlichen Phase ergibt sich im stationären Zustand (nach Einlaufphase) die durch Gl. 3.2.50. gegebene Molstromdichtebilanzierung. Abb. 3.2.14. verdeutlicht schematisch das Konzentrationsprofil in der dispersen und kontinuierlichen Phase.

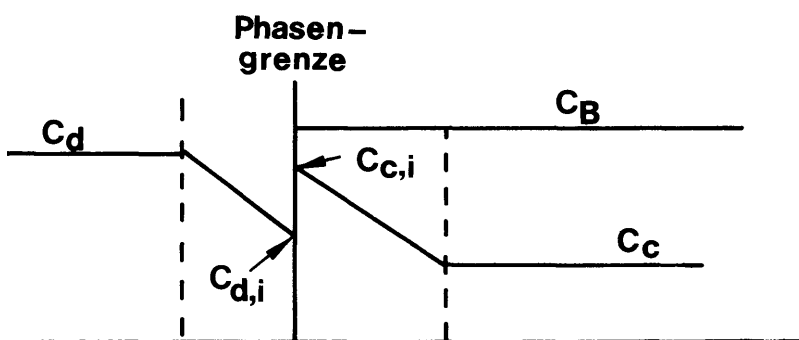


Abb. 3.2.14.: Konzentrationsprofil für langsame Reaktivextraktion

Für den Fluß der übergangskomponenten auf Seiten der dispersen Phase j_d und der kontinuierlichen Phase j_c sowie für den Verbrauch durch chemische Reaktion j_r gilt:

$$- j_d = k_d (c_d - c_{d,i}) \quad (3.2.50a)$$

$$- j_c = k_c (c_{c,i} - c_c) \quad (3.2.50b)$$

$$- j_r = \frac{V_c}{F} \cdot \frac{dc_c}{dt} = \frac{k_r}{a} \cdot c_c \quad (3.2.50c)$$

Hieraus resultiert nach Kombination der Bilanzen und Eliminierung der unbekanntenen Konzentration

unter Verwendung von $H = c_{d,i}/c_{c,i}$ die Molenstromdichte

$$-j_d = \frac{1}{\frac{1}{k_d} + \frac{H}{k_c} + \frac{H a}{k_r}} c_d \quad (3.2.51.)$$

Für langsame bimolekulare Reaktionen bei hohem Überschuß von Reaktionskomponente B wird k_r ersetzt durch $k_r \cdot c_B$.

Nach dem Widerstandskonzept baut sich somit der Gesamtwiderstand bei Reaktivextraktionen mit gekoppelter langsamer Reaktion additiv aus den Einzelwiderständen der zwei Transportvorgänge sowie der chemischen Reaktion auf. Gl. 3.2.51. besitzt ebenfalls Gültigkeit für kurze Diffusionswege.

3.2.3.4. Extrem langsame Reaktionen

Reaktivextraktionen in diesem Geschwindigkeitsbereich sind dadurch gekennzeichnet, daß an den Phasengrenzen kein Konzentrationsgradient auftritt, also in den beiden Kernphasen eine sehr intensive Vermischung vorausgesetzt wird bzw. Vermischung und Diffusion im Vergleich zur chemischen Reaktion sehr schnell erfolgt.

In Abb.3.2.15. findet sich eine Skizze eines Zweiphasensystems in dem ein langsamer Reaktivextraktionsprozeß stattfindet. Die beiden Phasen sind hier mit den Ziffern 1 und 2 indiziert.

Zu Beginn der Reaktivextraktion ist die Übergangskomponente nur in der Phase 1 vorhanden, die Anfangskonzentration wird mit c bezeichnet. Die Abreaktion der übergegangenen Stoffmenge in Phase 2 erfolgt gemäß einer irreversiblen chemischen Reaktion 1. Ordnung, so daß sich für die Konzentrationsänderungen der transportierten Komponente in beiden Phasen folgende Ausdrücke ergeben:

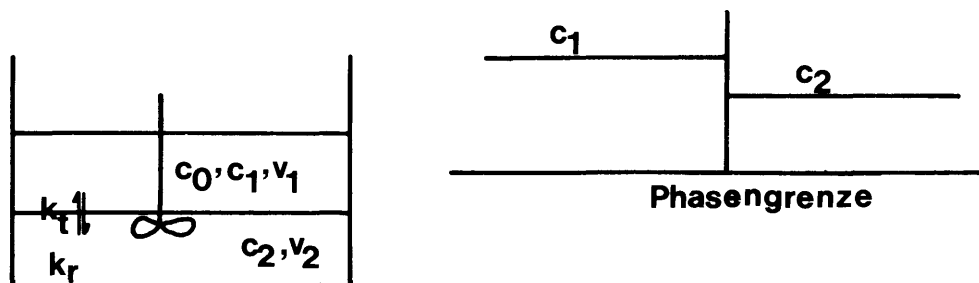


Abb.3.2.15.: Extraktion bei extrem langsamer Reaktion

$$c_1' = -k_t a_1 (c_1 - c_2/H) \quad (3.2.52a)$$

$$c_2' = k_t a_1 (c_1 - c_2/H) - k_r \cdot c_2 \quad (3.2.52b)$$

Mit k_t ist hier der totale Stoffübergangskoeffizient bezeichnet. Es wird nicht näher bezeichnet, wie die Transportwiderstände verteilt sind. Weiterhin gelten folgende Anfangsbedingungen und Zusammenhänge:

$$t = 0, \quad c_1 = c_0, \quad c_2 = 0$$

V_1, V_2 beliebig

$$a_1 = F/V_1, \quad a_2 = F/V_2$$

$$H = (c_2/c_1) \text{ Gleichgew.}$$

Gl. 3.2.52. ist ein lineares DGL-System und kann elegant mit Hilfe der Laplace-Transformation gelöst werden; die gestrichenen Größen bezeichnen Differentialquotienten. Die Rücktransformation der Lösung in den Echtzeitbereich gelingt unter Zuhilfenahme geeigneter Transformations- tafeln (21). Als Ergebnis werden die Konzentrations/Zeit-Verläufe der Übergangskomponenten in beiden Phasen erhalten.

$$c_1(t) = \frac{c_0}{w_2 - w_1} \left[(w_3 - w_1) \exp(-w_1 t) - (w_3 - w_2) \exp(-w_2 t) \right] \quad (3.2.53a)$$

$$c_2(t) = \frac{k_t a_2 c_0}{w_2 - w_1} \left[\exp(-w_1 t) - \exp(-w_2 t) \right] \quad (3.2.53b)$$

$$\text{mit } w_{1,2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{k_t a_2}{H} + k_t a_1 + k_r \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{k_t a_2}{H} + k_t a_1 + k_r \right)^2 - k_t a_1 k_r}$$

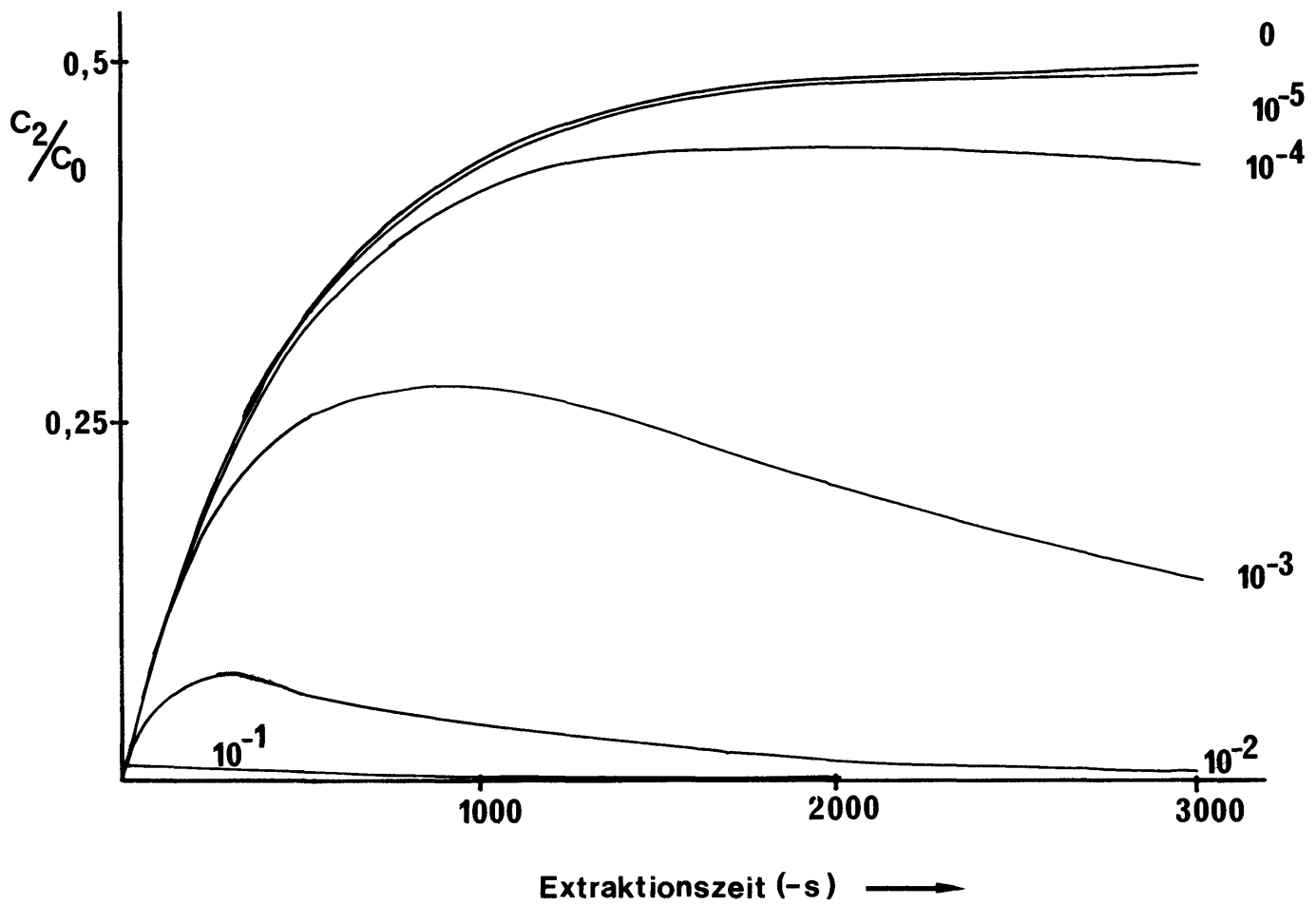
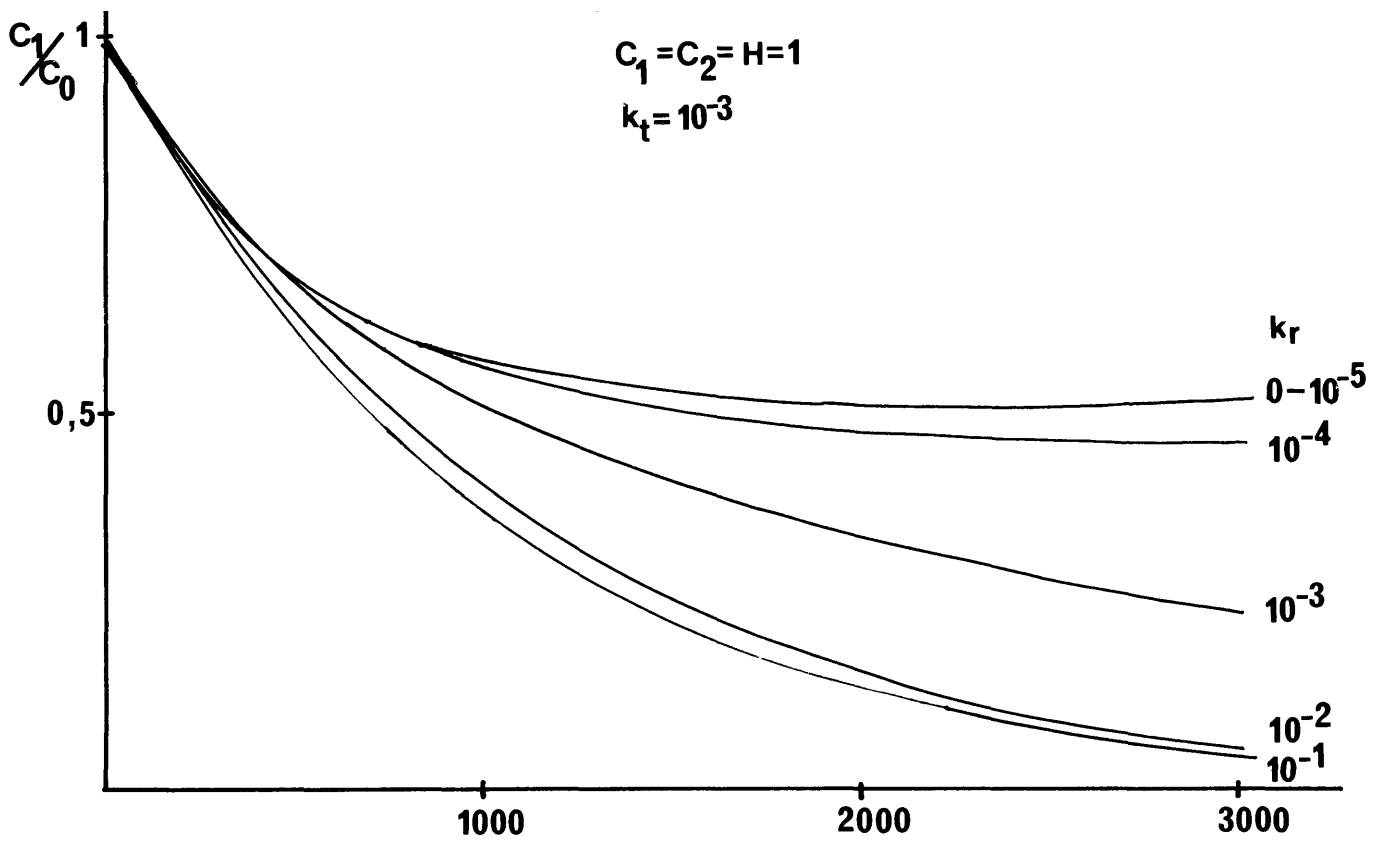
$$w_3 = \frac{k_t a_2}{H} + k_r$$

Die Lösungsfunktionen für den reaktiven Transport bei extrem langsamer überlagerter chemischer Reaktion weisen große strukturelle Ähnlichkeiten mit den Konzentrations/Zeitfunktionen bei Folgereaktionen auf.

Dies wird auch in Abb. 3.2.16 deutlich, in der im oberen Teil der Konzentrationsverlauf der Raffinatphase und im unteren Teil entsprechend der Konzentrationsverlauf für Übergangskomponenten in der Extraktphase als Funktion der Zeit aufgetragen ist. Der totale Stoffdurchgangskoeffizient $k_t = 1 \cdot 10^{-3}$ cm/s ist für alle Kurven identisch. Variiert wurde die Reaktionsgeschwindigkeit k . Diese kann, wie bereits in vorhergehenden Abschnitten geschehen, bei Vorliegen einer bimolekularen Reaktion durch das Produkt $k_r \cdot c_B$ ersetzt werden, ohne daß an der Lösungsfunktion Änderungen anzubringen sind. Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieser Substitution ist jedoch ein hoher Überschuß der Reaktionskomponenten B in der Extraktphase, so daß sich deren Konzentration im Verlauf der Reaktivextraktion als Funktion der Zeit nicht ändert.

Analoge Kurvenverläufe wie die hier für $k_t = 1 \cdot 10^{-3}$ cm/s ermittelten Werte können auch für andere k_t ermittelt werden. Entscheidend ist das Verhältnis von k_r zu k_t . Erst bei Verhältnissen von k_r zu $k_t > 1\%$ tritt ein signifikanter Einfluß auf die Extraktion ein, erkenntlich am Konzentrations/Zeit-Verlauf der Raffinatphase. Für alle Werte von $k_r > 0$ verlaufen die Konzentrations/Zeit-Verläufe der Extraktphase durch ein Maximum, da die Substanz im Extrakt durch Abreaktion verschwindet. Dieses Maximum wird mit zunehmendem k_r zu geringeren Zeiten hin verschoben.

Abb.3.2.16.: Extrem langsame irreversible Reaktion 1. Ordnung;
Konzentrationsverlauf in Raffinat (c_1) und Extrakt (c_2)



Die hier skizzierten Konzentrationsverläufe bei einer Reaktivextraktion der extrem langsamen Reaktionen überlagert sind, entspricht somit eine Reaktion 1. Ordnung, der eine Gleichgewichtsreaktion vorgelagert ist. Bei Verschwinden von k resultieren die folgenden Ausdrücke für den Stoffübergang ohne Reaktion:

$$c_1(t) = c_0 \left[\frac{a_2}{a_2 + a_1 H} + \frac{a_1 H}{a_2 + a_1 H} \exp \left[- \left(\frac{a_2}{H} + a_1 \right) k_t t \right] \right] \quad (3.2.54a)$$

$$c_2(t) = \frac{c_0 a_2 H}{a_2 + a_1 H} \left[1 - \exp \left[- \left(\frac{a_2}{H} + a_1 \right) k_t t \right] \right] \quad (3.2.54b)$$

Im Einzelfall muß durch experimentelle Untersuchungen geklärt werden, welchem Geschwindigkeitsbereich die Reaktivextraktion zuzuordnen ist, welche modelltheoretischen Ansätze folglich für die Auslegung des Reaktionsapparates herangezogen werden sollten.