

6.1.5. Einzeltropfenreaktivextraktion von Salicylsäure mit und ohne Amberlite LA-2

Die Extraktion aus einem wässrigen Kontinuum in eine disperse organische Phase hinein ist zweifellos die technisch am häufigsten angewandte Variante aller denkbaren Stoffaustauschrichtungen in Flüssig/Flüssig-Mehrphasensystemen. Im Hinblick auf eine Vergleichsmöglichkeit mit den bereits diskutierten Ergebnissen zur Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol und Dichlorphenol wurden deshalb Messungen zur Reaktivextraktion von Salicylsäure aus einem wässrigen Kontinuum unter Verwendung des flüssigen Ionenaustauschers Amberlite LA-2 durchgeführt.

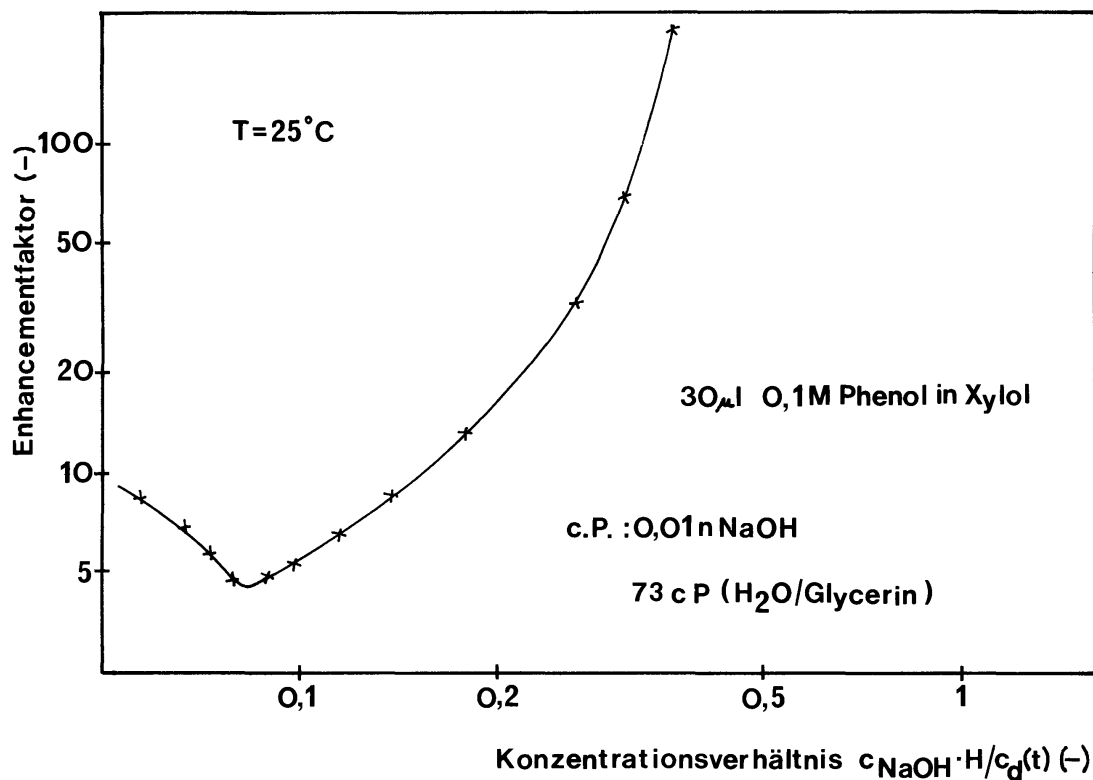


Abb.6.24: Enhancement-Faktor für die Phenol-Reaktivextraktion im laminaren Strömungsbereich

Die Extraktion von Carbonsäuren mit dem sekundären Amin LA-2 erfolgt durch Salzbildung in der organischen Phase. Säureanionen können nur in Gegenwart von Protonen extrahiert werden. Daher wird der Gesamtprozeß auch als Ionenpaarextraktion bezeichnet. Weitere Details zum Stoffsystem Salicylsäure/LA-2 wurden bereits in Abschnitt 5.1.1.1 besprochen. Salicylsäure wurde deshalb als Übergangskomponente gewählt, weil einerseits der Verteilungskoeffizient für das System Xylol/Wasser in der Nähe von 1 liegt und zum anderen die Säurestärke von Salicylsäure etwa um den Faktor 50 größer ist als die gewöhnlicher Carbonsäuren (z.B. Essigsäure oder Propionsäure). Hieraus resultiert eine wesentlich vergrößerte Gleichgewichtskonstante und es wird sichergestellt, daß die Komplexbildung zwischen dem sekundären Amin LA-2 und Salicylsäure immer quantitativ erfolgt; d.h. freies Amin und freie Salicylsäure können in der organischen Phase nicht neben-einander vorliegen, sondern reagieren momentan unter Salzbildung bis eine der beiden Komponenten vollständig umgesetzt ist.

In Tabelle 6.25 sind alle Parametervariationen aufgeführt, die zur Untersuchung der Ionenpaarextraktion von Salicylsäure (SS) eingestellt wurden.

LA-2 (Vol.-%)	SS (mM)	V _T (μl)	k _t · 10 ⁻³ (cm/s)	Higbie k _c (cm/s)
-	5	20	2,2	
		50	3,2	
		200	2,9	
-	17	20	2,6	
		50	2,8	
1	1	20	4,8	
		50	4,9	
1	5	20	3,5	13
		50	4,2	11,7
		200	9,0	9,2
1	17	20	3,6	13
		50	4,1	11,7
		200	11,0	9,2
5	17	20	5,0	
		50	3,5	

Tab.6.25: Eingestellte Parameter zur Untersuchung der Reaktivextraktion von Salicylsäure mit Amberlite LA-2 und ermittelte Stoffdurchgangskoeffizienten.

Ein Vol.-% LA-2 entspricht einer Konzentration von 22,1 mmol/l. Die in Tab.6.25. verzeichneten Stoff durchgangskoeffizienten k_t sind aus den Anfangsextraktionsgeschwindigkeiten berechnet worden und werden am Schluß dieses Abschnitts im Zusammenhang diskutiert. Die experimentellen Untersuchungen erbrachten, daß sich das Salicylsäure-LA-2-System in vielfacher Hinsicht selbst im Falle der nichtreaktionsgekoppelten Extraktion ungewöhnlich verhält. So resultieren bei der Aufnahme des Gleichgewichtsextraktionsgrades als Funktion der Extraktionszeit für unterschiedliche Tropfengrößen deutlich verschiedene Meßkurven in Abhängigkeit der Salicylsäurekonzentration im Kontinuum. Obwohl der Verteilungskoeffizient im Falle der höheren Salicylsäurekonzentration von 17 mM größer ist als bei 5 mM steigt im letzteren Fall der Gleichgewichtsextraktionsgrad schneller an; s. hierzu Abb.6.26.

In einem idealen Extraktionssystem sollten die Kurven 1 und 4 bzw. 2 und 5 nahezu identische Verläufe aufweisen! Die geringere Extraktionsgeschwindigkeit bei der höheren Salicylsäurekonzentration im Kontinuum, die in der Nähe der Löslichkeitsgrenze liegt, könnte verursacht werden durch Dimerisation der Salicylsäure in der organischen Phase aufgrund der hohen Konzentration (wie dies von kurzkettigen aliphatischen Carbonsäuren her bekannt ist). Dimerisation bedeutet Erhöhung des Molekulargewichts und damit verbunden eine Verminderung des diffusiven Transports im Tropfen.

Abb.6.27 zeigt eine Gegenüberstellung von physikalisch bedingter Extraktion und dem reaktionsgekoppelten Stofftransport unter Verwendung von 5 Vol.-% LA-2 (110 mM). Auch hier treten wiederum ungewöhnliche Ergebnisse auf, die eine Interpretation der Daten erschweren. Im Falle der Reaktivextraktionskurven tritt bei 110 mM ein deutlicher Knick in den Reaktivextraktionskurven auf. Dieser Knick markiert den vollständigen Verbrauch des Flüssigionsenaustauschers LA-2.

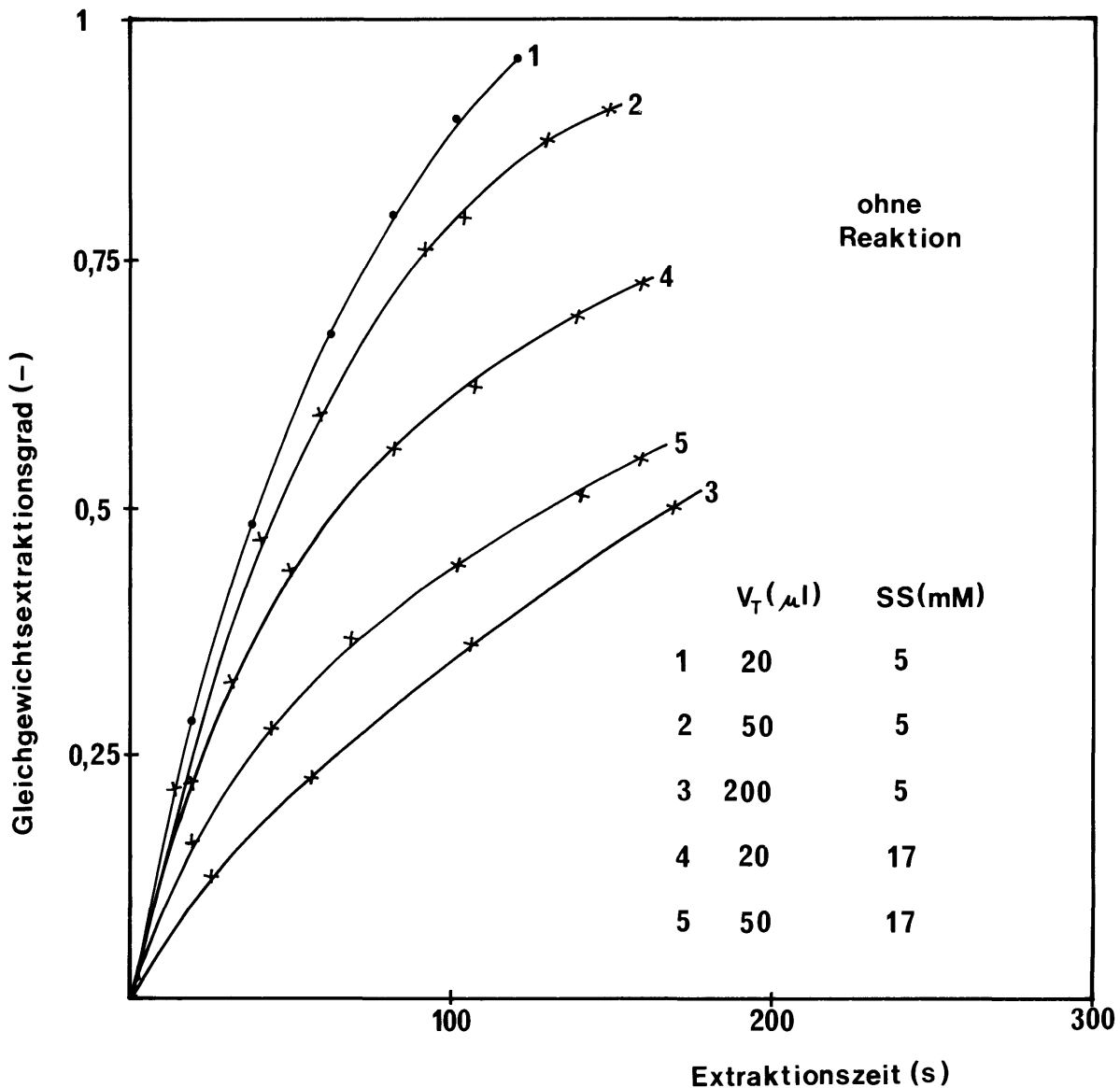


Abb.6.26: Salicylsäureextraktion mit reinem Xylol

Vom Beginn der reaktionsgekoppelten Extraktion bis zum Zeitpunkt des vollständigen Umsatzes von LA-2 tritt eine stetige Vergrößerung der Extraktionsgeschwindigkeit auf, die zwar gering, jedoch signifikant ist. Die Ursache hierfür muß darin gesehen werden, daß die Gleichgewichtskonstante des Komplexbildungsvorgangs mit zunehmendem LA-2-Überschuß abnimmt, oder andersherum ausgedrückt, im Verlaufe einer Extraktion zunimmt (2). Als Folge der Reaktionskopplung im Tropfen und der hierdurch bedingten Aufrechterhaltung eines hohen Konzentrationsgradienten erfolgt die Extraktion in der Anfangsphase effektiv gemäß einer Kinetik 0.Ordnung.

Selbst nach vollständiger Komplexierung des LA-2 in der dispersen Phase (oberhalb von 110 mM) erfolgt die Extraktion nicht wie in einem herkömmlichen System. Extraktionskurven gewöhnlicher Systeme ergeben sich durch Hintereinanderschalten der Kurven 3 und 4 bis zur Stöchiometrie mit den Kurven 1 und 2. Im vorliegenden Fall findet somit eindeutig eine "überstöchiometrische"

Extraktion statt. Diese ist mit Sicherheit bedingt durch die Bildung höherer Komplexe, in denen pro Amin 2 und mehr Salicylsäuremoleküle gebunden werden. Ein deutliches Indiz hierfür ist das Anwachsen der überstöchiometrischen Extraktion mit der Salicylsäurekonzentration im Kontinuum.

In Abb.6.28 sind alle Ergebnisse zusammengefaßt, die mit 1 Vol.-% LA-2 im Tropfen erhalten wurden. Auch hier werden wiederum für 1 bzw. 17 mM Salicylsäure im Kontinuum deutliche "Knicke" im Verlauf der Extraktionskurven erhalten; bei einer Konzentration von 5 mM Salicylsäure hingegen resultiert an der Stelle vollständigen Umsatzes von LA-2 im Tropfen ein Wendepunkt. Die in Tabelle 6.25 aufgeführten Stoffdurchgangskoeffizienten k_t beziehen sich auf die Anfangsextraktionsgeschwindigkeiten. Auf der Basis der Zweifilmtheorie resultiert k_t aus einer Gleichsetzung der Molenstromdichten in der kontinuierlichen Phase j_c und der dispersen Phase j_d .

Gl. 3 . 2 . 50a und 3 . 2 . 50b gelten analog mit umgekehrten Vorzeichen aufgrund der entgegengesetzten Richtung des Stofftransports:

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_c} + \frac{1}{H \cdot k_d}} \quad (6.1.6.)$$

Obiger Ausdruck resultiert für den nichtreaktionsgekoppelten Transport, bei dem die Stoffübergangskoeffizienten lediglich fluiddynamisch beeinflußt sind. Für den Reaktivextraktionsfall ist k_d zusätzlich eine Funktion der Konzentrationen der Reaktionskomponenten Salicylsäure und LA-2 und somit zeitabhängig, wie dies bereits für k_c im Falle der Dichlorphenol-Reaktivextraktion ausführlich diskutiert worden ist; die Verhältnisse liegen hier also genau umgekehrt.

Wiederum eröffnen auch hier die Reaktivextraktionsergebnisse die Möglichkeit zur Separation des Stoffdurchgangskoeffizienten k_t in die aussagekräftigeren Stoffübergangskoeffizienten k_c und k_d . Aufgrund der entgegengesetzten Stoffübergangsrichtung weist Gl.6.1.6. einen etwas anderen Bau auf als Gleichung 5.4. Für den Fall hohen LA-2-Überschusses im Tropfen verschwindet der Widerstand in der dispersen Phase und k_t geht über in k_c . Dieser Grenzfall eröffnet wiederum die Möglichkeit zur Ermittlung von k_t für den rein physikalischen Transport. Er steht im vollständigen Einklang mit dem in Abschnitt 3.2.4.1. abgeleiteten bimolekularen Grenzflächenreaktionsmodell für den Fall hohen Komplexbildnerüberschusses; s.hierzu Gl.3.2.59.

Die experimentell erhaltenen Stoffdurchgangskoeffizienten sind in den Abbildungen 3.2.29-3.2.31 als Funktion der Salicylsäurekonzentration im Kontinuum, des Tropfenvolumens und der LA-2-Konzentration im Tropfen dargestellt. Offenbar unter dem Einfluß der intensivsten Zirkulationsbewegung, die der Phasengrenze über lange Zeiten nicht komplexiertes LA-2 zuführt, ergeben sich für den 200 µl-Tropfen bei hohen Salicylsäurekonzentrationen die größten Stoffdurchgangskoeffizienten.

Leider ist für das Salicylsäure-LA-2-System auf experimentellem Wege nicht eindeutig zu klären, ob die Komplexbildnerkonzentration tatsächlich hoch genug war um den Stoffübergangswiderstand der dispersen Phase vollständig abzubauen, da bei LA-2-Konzentrationen über 5 Vol.-% die Fluiddynamik im Tropfeninneren aufgrund wachsender Viskosität zu stark beeinflußt wird und somit eine Vergleichbarkeit mit kleinen LA-2-Konzentrationen nicht mehr gegeben ist (der Tropfen wird zunehmend "starrer"). Die experimentell ermittelten Stoffdurchgangskoeffizienten weisen allerdings in ihrer Quantität im Falle des 200 µl-Tropfens darauf hin, daß ein solcher vollständiger Abbau des Widerstandes innerhalb der dispersen Phase stattgefunden hat. Berechnet man den Stoffübergangskoeffizienten k_c nach Higbie, so ergibt sich selbst bei Anrechnung der gesamten Tropfenoberfläche als Austausch-fläche mit $9,2 \cdot 10^{-3}$ cm/s ein geringerer Wert als der experimentell ermittelte Stoffübergangskoeffizient von $11,0 \cdot 10^{-3}$ cm/s für den 200 µl-Tropfen.

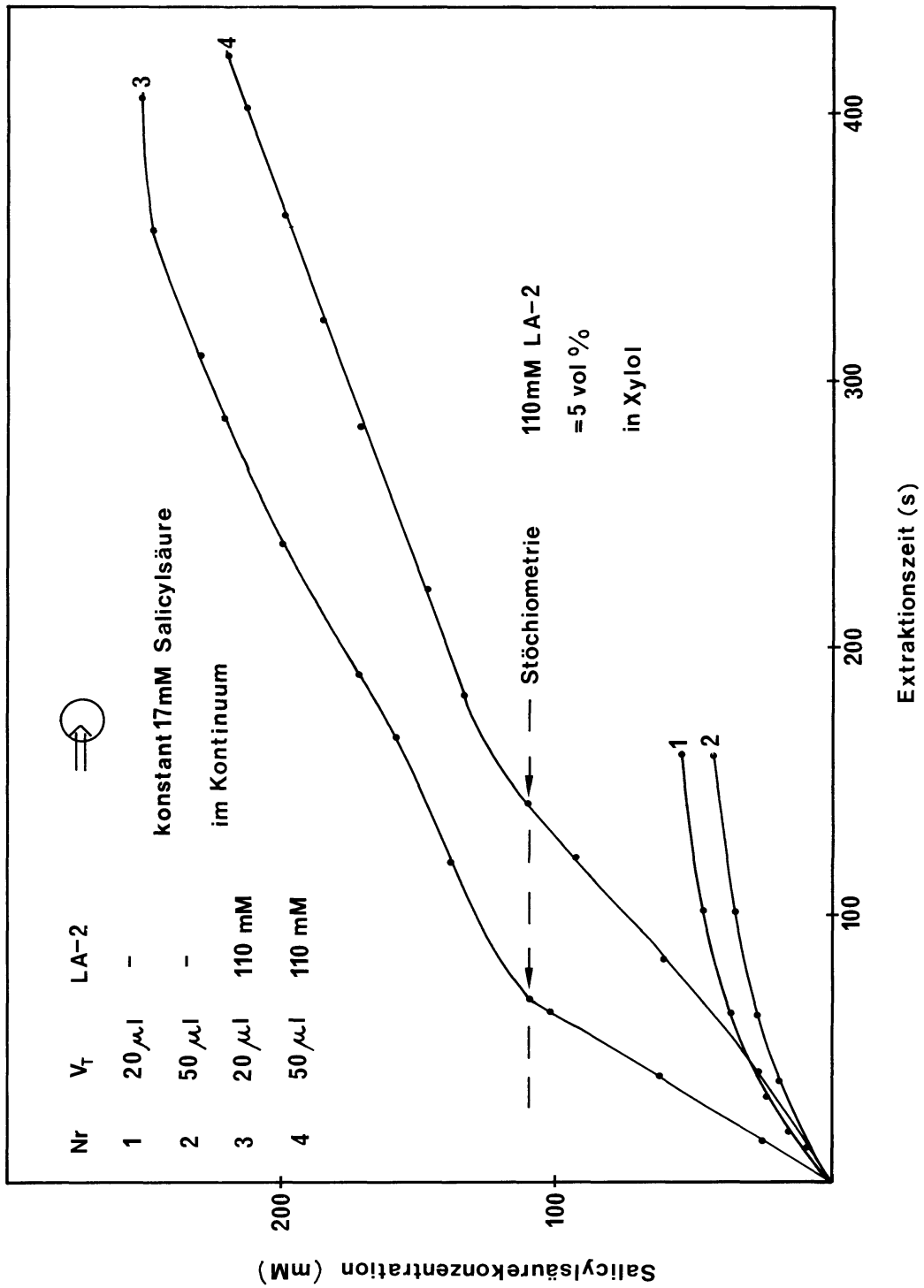


Abb.6.27.: Einzeltropfenextraktion von Salicylsäure mit und ohne LA-2 in Xylol

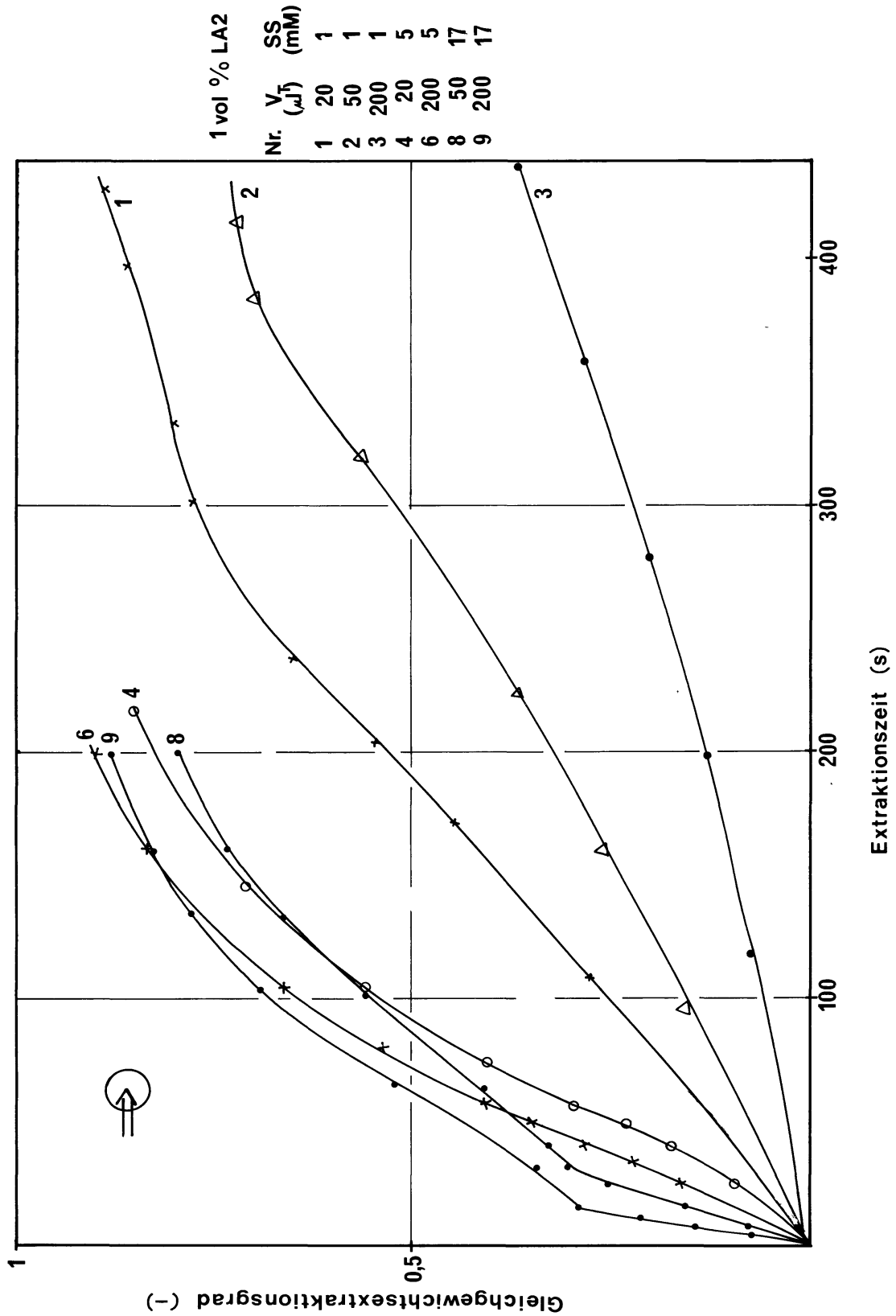


Abb.6.28.: Einzeltropfenreaktivextraktion von Salicylsäure mit 1 Vol.-% LA-2 in Xylol

Abb.6.29.: Stoffdurchgangskoeffizient als Funktion der Salicyl-säurekonzentration

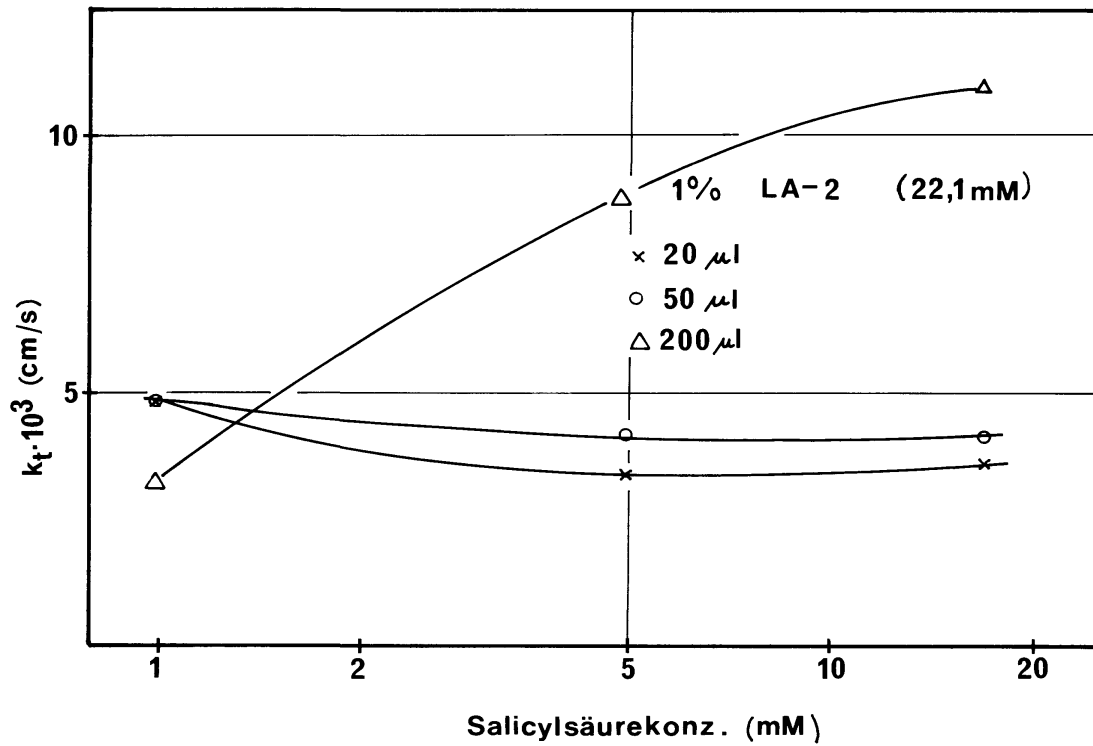
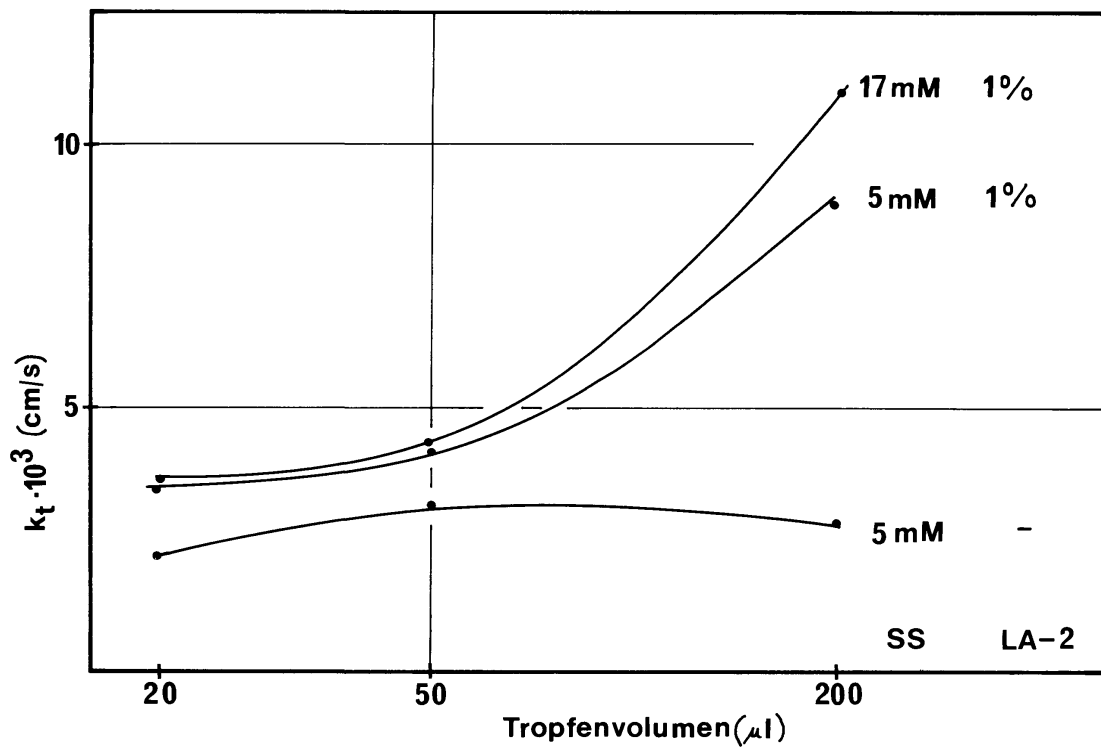


Abb.6.30.: Stoffdurchgangskoeffizient als Funktion des Tropfenvolumens



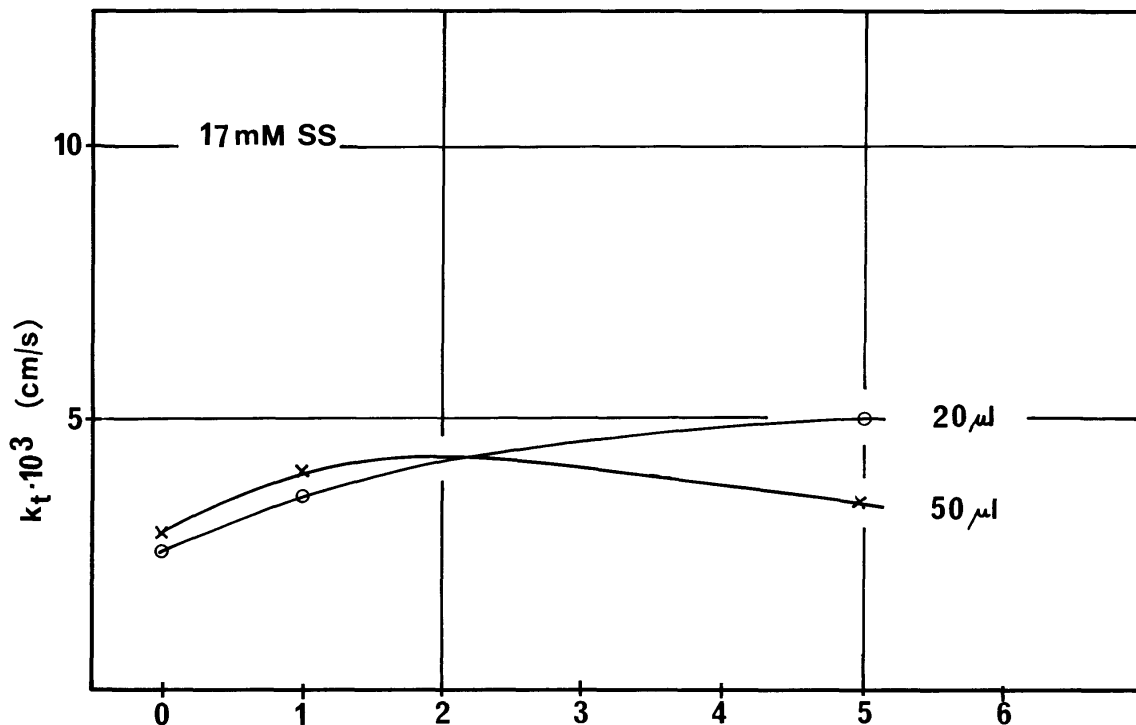


Abb.6.31: Stoffdurchgangskoeffizient als Funktion der LA-2-Konzentration im Tropfen

Die zur Berechnung notwendigen Stoffdaten entnehme man Abschnitt 11.1. Den Stoffübergangskoeffizienten ermittelt man nach folgender Beziehung:

$$k_c = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} dt = \sqrt{\frac{4D}{\pi \tau}} \quad (6.1.7.)$$

τ ist die Zeit, die ein Fluidelement benötigt, um vom vorderen zum hinteren Staupunkt des Tropfens zu gelangen. In diesem Zeitabschnitt findet zwischen Fluidelement und Tropfen ein instationärer Stoffaustausch statt.

Im Gegensatz zur Einzeltropfenreaktivextraktion von Phenol und Dichlorphenol aus dem Tropfen heraus, wo Vergleichsdaten für k_c nach Higbie auf der Basis der halben Tropfenoberfläche als Austauschfläche angegeben wurden, sind die Stoffdurchgangs- und -übergangskoeffizienten für den Transport in den Tropfen hinein unter Anrechnung der gesamten Tropfenoberfläche zustande gekommen. Diese nur scheinbare Inkonsistenz wird in Abschnitt 9 diskutiert.

In Abb.6.32 ist der zeitliche Verlauf des außergewöhnlich großen Stoffdurchgangskoeffizienten für den 200 µl-Tropfen bei einer Salicylsäurekonzentration von 17 mM und 1 Vol.-% LA-2 als Funktion der Extraktionszeit neben entsprechenden Daten für kleinere Tropfen und den Fall der nicht-reaktionsgekoppelten Extraktion vergleichend abgebildet. Alle Kurven, die sich auf reaktionsgekoppelte Extraktionen beziehen, verlaufen entsprechend der bereits erörterten Extraktionsbeschleunigung durch ein Maximum.

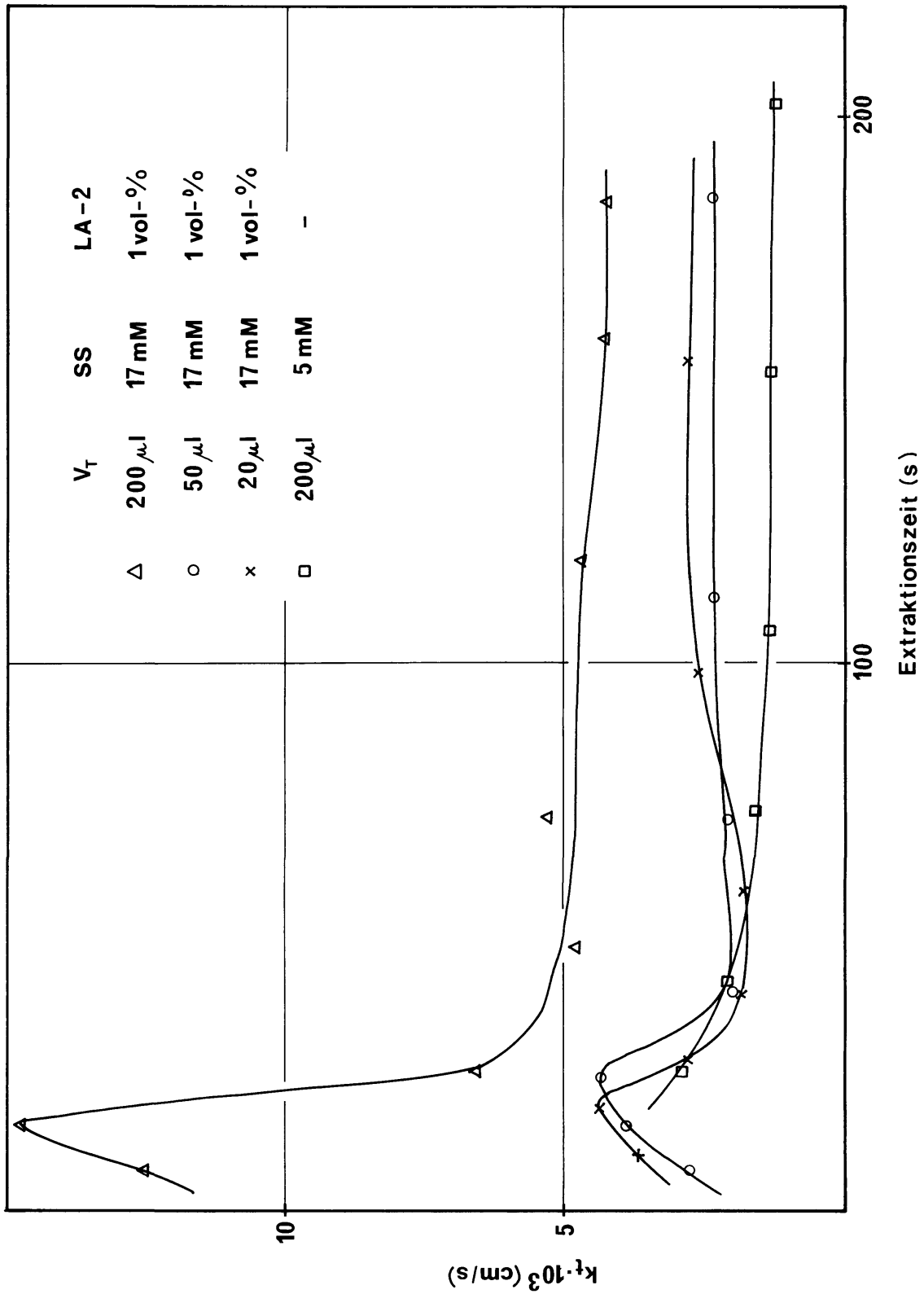


Abb.6.32.: Instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten bei der Einzeltropfenextraktion von Salicylsäure ohne und mit Reaktion (LA-2)

INach vollständigem Verbrauch von LA-2 im Tropfen tritt der Extraktionsprozeß dann in eine "nachreaktive Phase ein". Bei gewöhnlichen Extraktionssystemen sollte k_1 dann wieder auf den Wert zurückfallen, der für rein physikalische Extraktionen erhalten wird. Daß die reaktionsgekoppelten Stoffdurchgangskoeffizienten im hier konkret vorliegenden Salicylsäure/LA-2-System auch für lange Extraktionszeiten höhere Werte aufweisen als bei der rein physikalischen Extraktion ist offenbar auf die Bildung höherer Komplexe und der hierdurch bedingten überstöchiometrischen Extraktion zurückzuführen.