

7. Numerische Simulationen

Die bimolekular irreversible Einzeltropfen-Reaktivextraktion von Dichlorphenol aus Xylol mit NaOH hat gezeigt, daß die Ergebnisse sich dahingehend interpretieren lassen, daß die Reaktionskomponenten sich in einer mit Richtung auf die Phasengrenze wandernden Reaktionsfront umsetzen; innerhalb der hydrodynamischen Grenzschicht, außerhalb des Einflußbereichs des turbulent strömenden Kontinuums.

Die instationären Konzentrationsprofile in der Diffusionsgrenzschicht sind somit im Hinblick auf das Übergangsverhalten des Reaktivextraktionsprozesses von grundlegender Bedeutung, bislang jedoch noch nicht direkt meßbar. Aus diesem Grunde wurden numerische Simulationen durchgeführt, die einen Einblick in den Bereich des Prozeßablaufs verschaffen, der experimentell nur indirekt durch Messung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs im Kontinuum oder der dispersen Phase zugänglich ist. Da eine exakte mathematische Beschreibung des fluiddynamischen Zusammenwirkens von turbulent strömendem Phasenkern und laminar strömender Unterschicht bei gleichzeitig bewegter Phasengrenze Tropfen/Kontinuum für hohe Reynolds-Zahlen bislang nicht zugänglich ist, gehen alle Simulationen von einem stationären Grenzfilm definierter Schichtdicke δ aus.

7.1. Instationäre Konzentrationsprofile

Das Einlaufen der Konzentrationsprofile im Grenzfilm sei ein Prozeß, der allein durch Diffusion und Reaktion der Edukte kontrolliert wird, die Diffusion gehorche dem 2. Fick'sehen Gesetz. Dann erhält man folgendes Simulationsmodell:

$$\frac{\partial c_{C,A}}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 c_{C,A}}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial c_{C,A}}{\partial x} \right) - k_r \cdot c_{C,A} \cdot c_B \quad (7.1.1.a)$$

$$\frac{\partial c_{C,B}}{\partial t} = D_B \left(\frac{\partial^2 c_{C,B}}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial c_{C,B}}{\partial x} \right) - k_r \cdot c_{C,A} \cdot c_B \quad (7.1.1.b)$$

Für den Transport der Übergangskomponenten A aus dem Tropfeninneren bis hin zur Phasengrenze und mithin für den Abbau der mittleren Konzentration $c_{d,A}$ - im Tropfen gelte:

$$\frac{dc_{d,A}}{dt} = k_d (c_{d,A} - c_{C,A} \cdot H) \quad ; \quad x < r_T \quad (7.1.1.c)$$

Die Randbedingungen für den gesamten Reaktivextraktionsprozeß sind

$$\begin{aligned} t = 0 : \quad c_{d,A} &= c_{O,A} \quad , \quad x < r_T \\ c_{C,A} &= 0 \quad , \quad x \geq r_T \\ c_{C,B} &= c_{O,B} \quad , \quad x \geq r_T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t > 0 : \quad c_{C,B} &= c_{O,B} \quad , \quad x \geq r_T + \delta \\ c_{C,A} &= 0 \quad , \quad x \geq r_T + \delta \end{aligned}$$

Somit verschwindet die Konzentration der Übergangskomponenten außerhalb der Diffusionsgrenzschicht im Kontinuum. Die Konzentrationen von A und B an der Phasengrenze verändern sich im Laufe des Reaktiv-extraktionsvorgangs. Die Ergebnisse des Modellgleichungssystems 7.1.1. sind auf den folgenden Seiten in den Abbildungen 7.2. bis 7.9. dargestellt. Diesbezügliche Parameter sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Abb.	Zeit (s)	k_d (cm/s)	δ (cm)	k_r ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
7.2.	10	0,1	0,01	0
7.3.	10	0,1	0,01	10^4
7.4.	10	0,1	0,01	10^7
7.5.	10	0,01	0,1	0
7.6.	10	0,01	0,1	10^4
7.7.	200	0,01	0,1	10^4
7.8.	200	0,01	0,1	10^7
7.9.	100	0,03	0,01	10^4

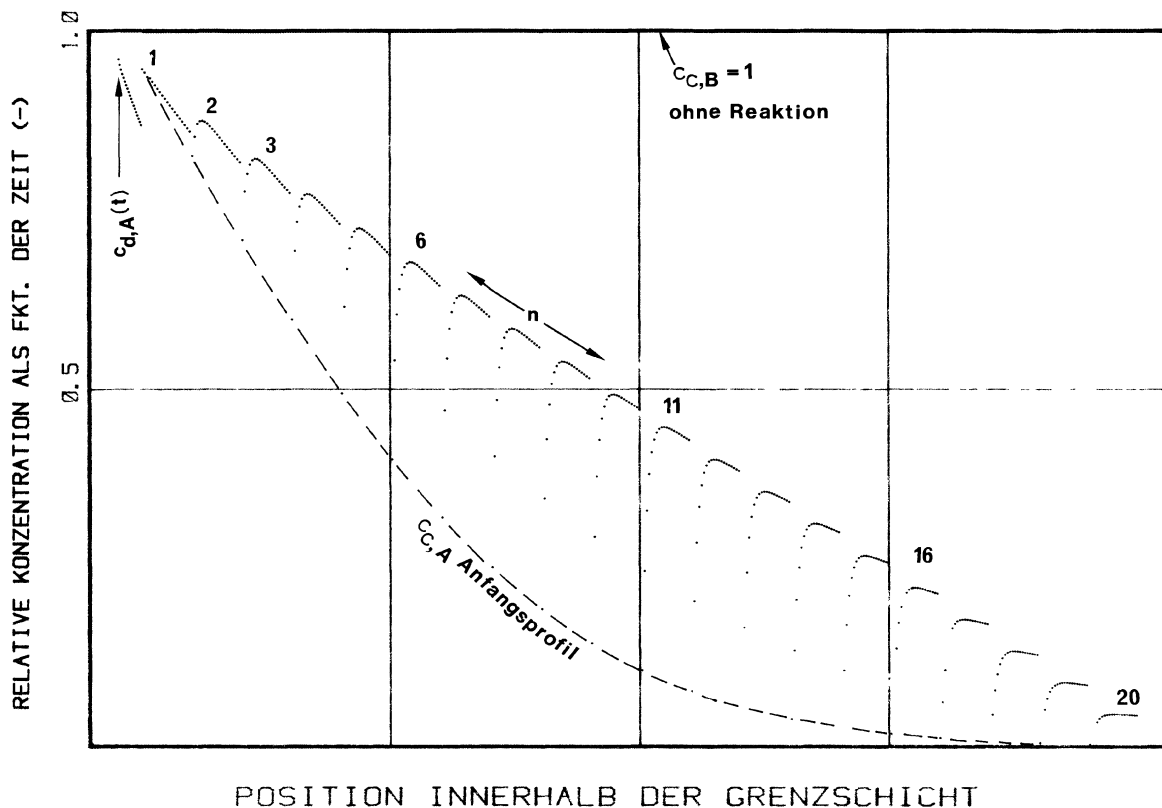
$$c_{OA} = c_{OB} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

$$D_A = D_B = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$V_T = 100 \text{ } \mu\text{l}; r_T = 0,288 \text{ cm}; H = 1$$

Tab.7.1.: Parameterübersicht zu den Ergebnissen der numerischen Simulation von Gl.7.1.1.

Abb.7.2.



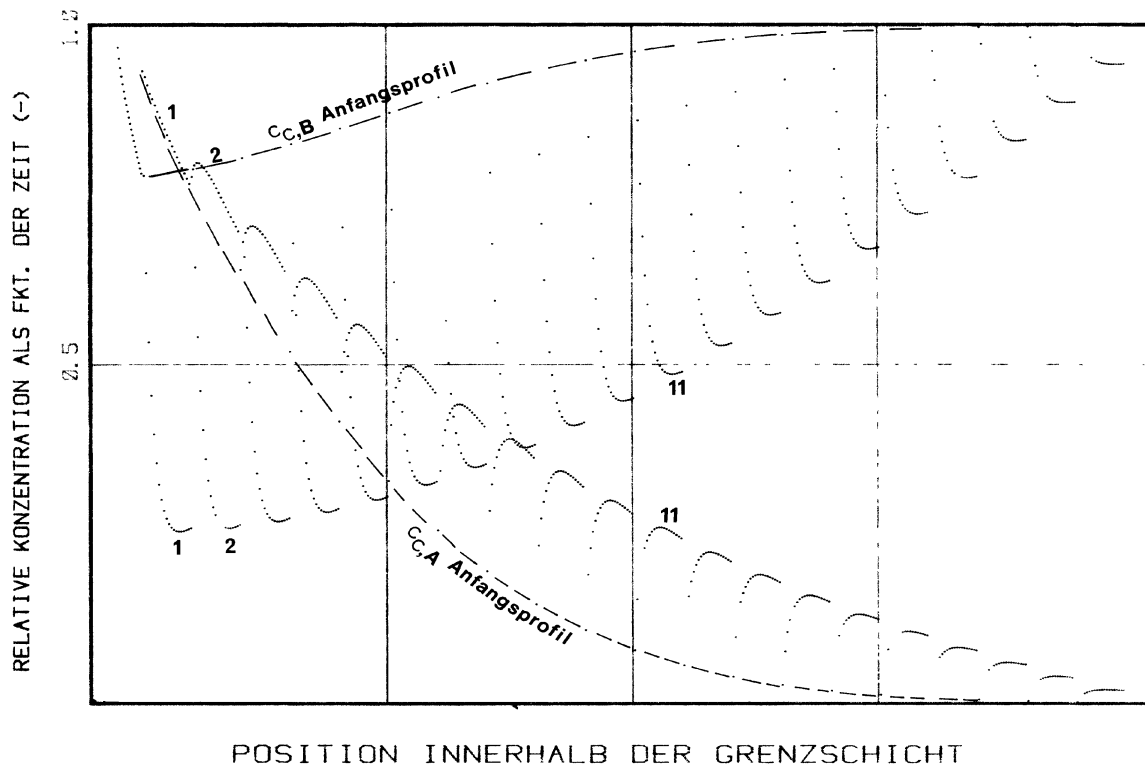


Abb.7.3.

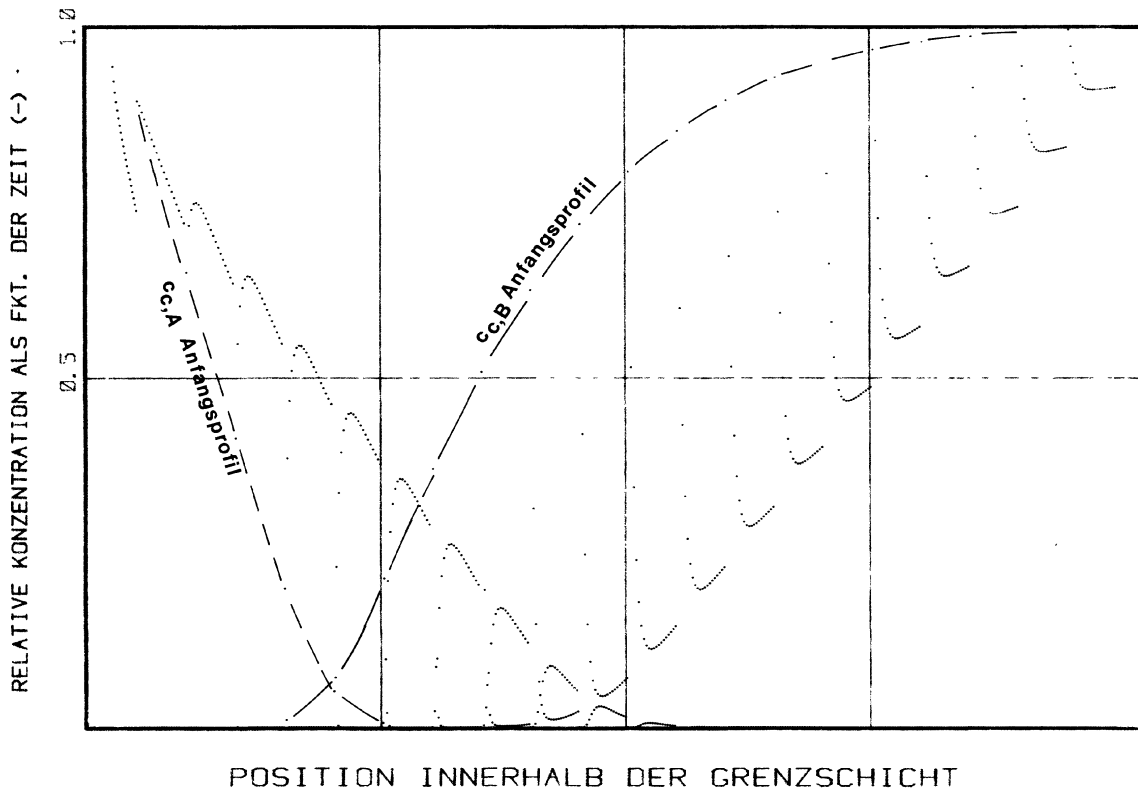


Abb.7.4.

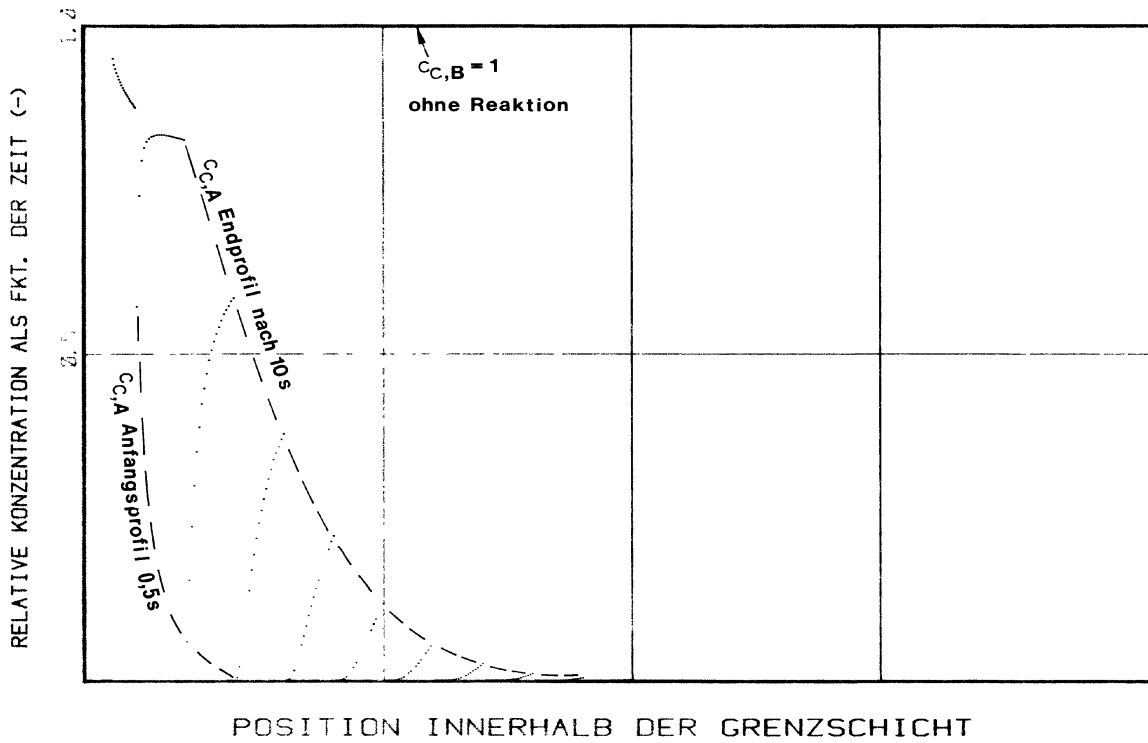


Abb.7.5.

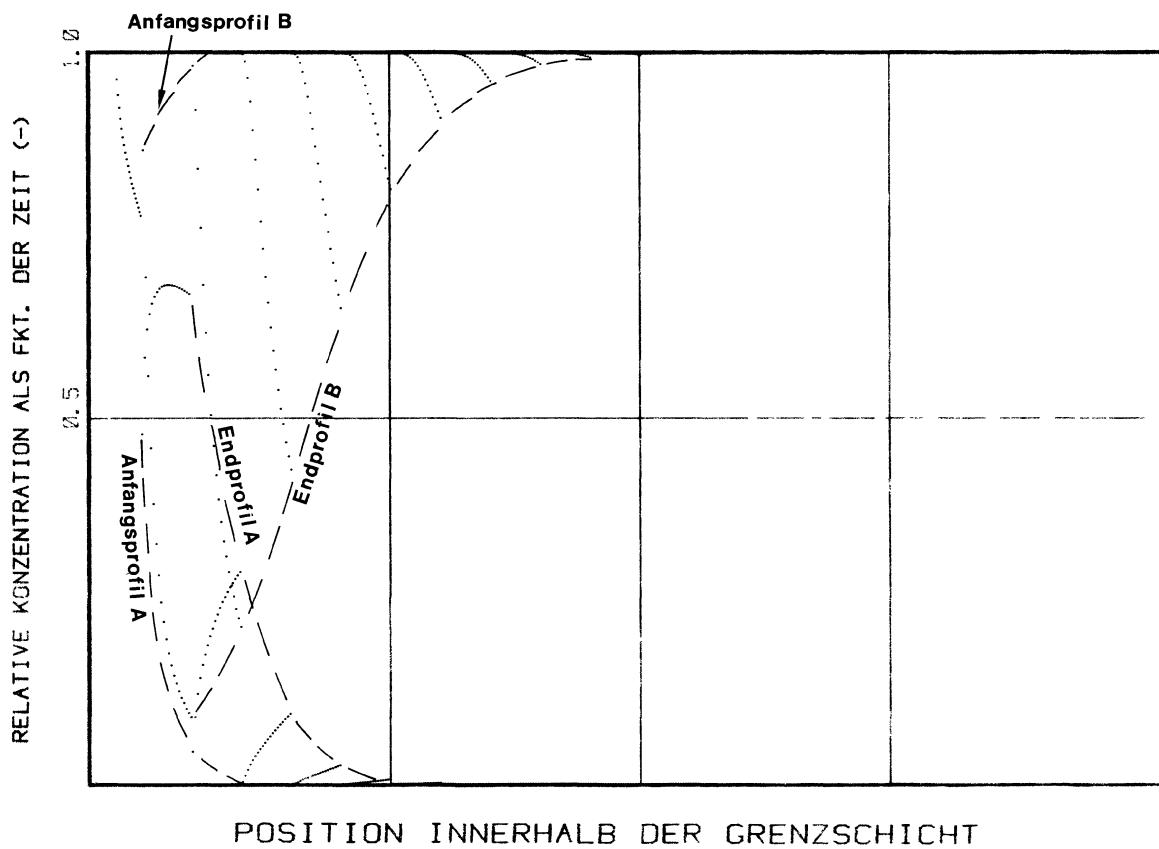
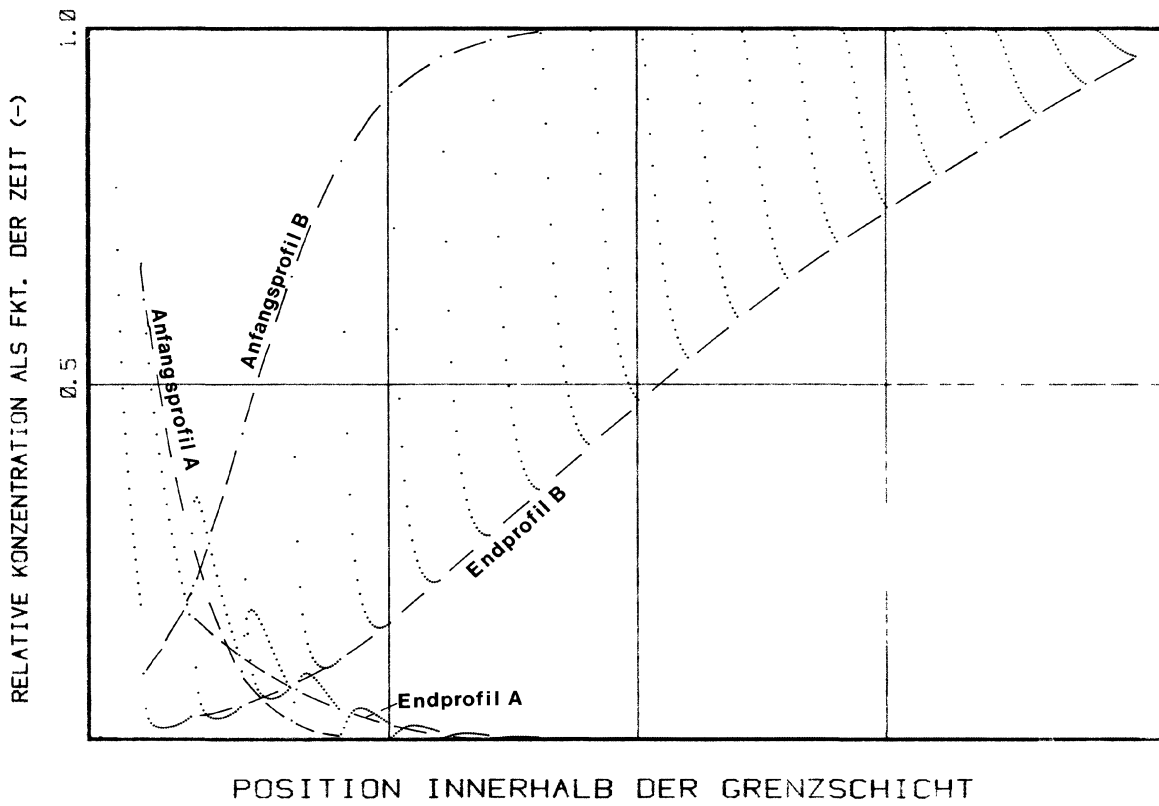
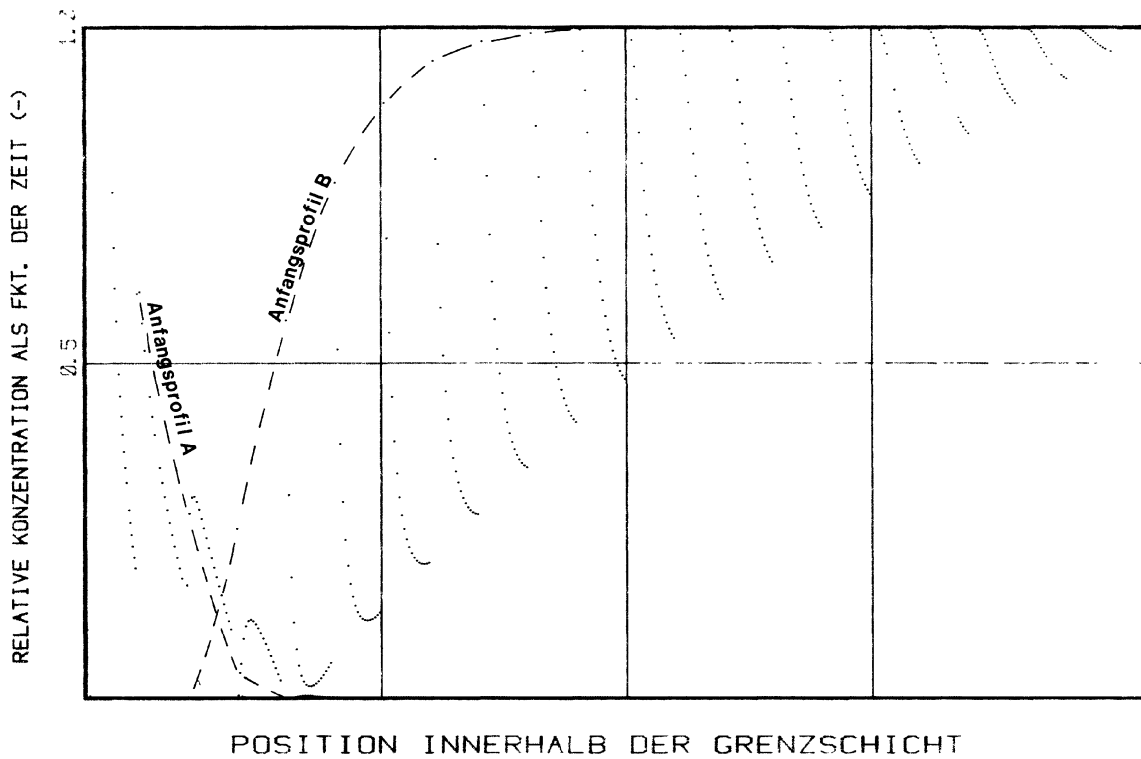


Abb.7.6.



POSITION INNERHALB DER GRENZSCHICHT

Abb.7.7.



POSITION INNERHALB DER GRENZSCHICHT

Abb.7.8.

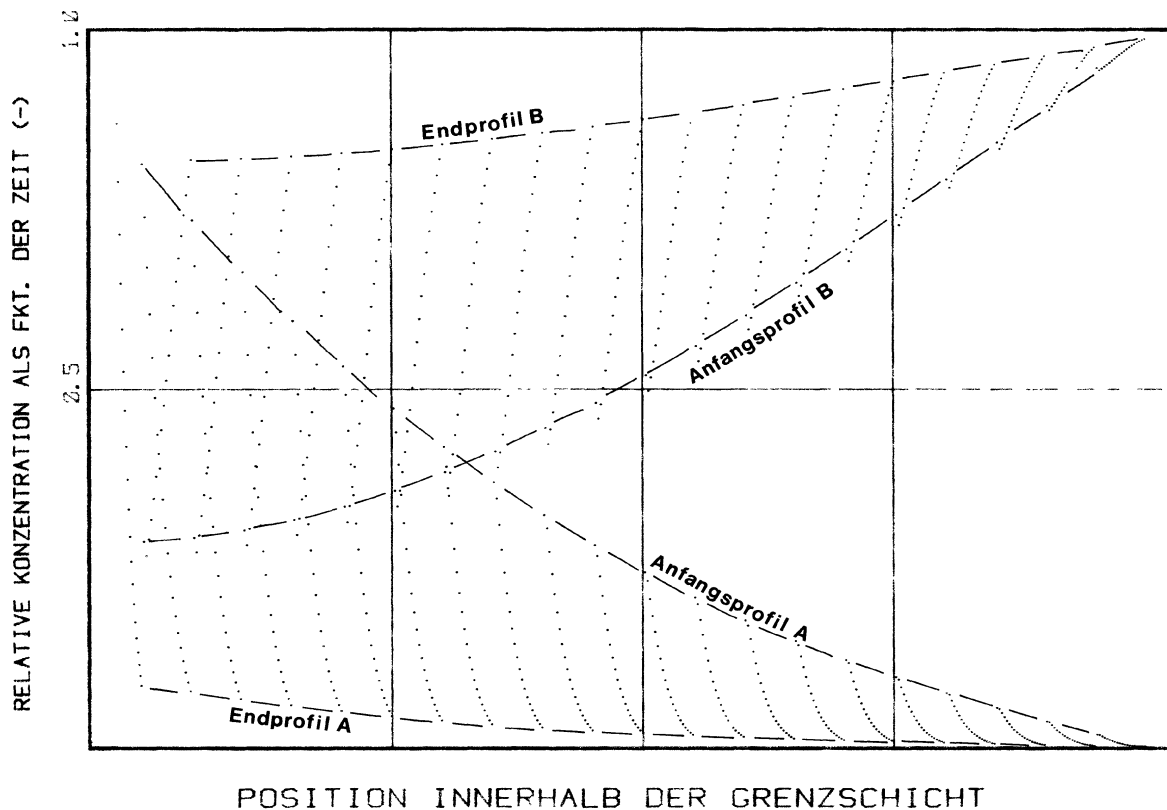


Abb.7.9.

Die Abbildungen 7.2. bis 7.9. enthalten die relative Konzentration der Übergangskomponenten (unter Bezug auf die Anfangskonzentration in der dispersen Phase) als Funktion der Zeit und des Ortes innerhalb der Diffusionsgrenzschicht. Die Grenzschicht ist hierzu in 20 sequentielle Kugelschichten aufgeteilt worden, die gesamte Extraktionszeit in 20 äquidistante Zeitabschnitte.

Die ersten 20 Punkte auf jedem Bild geben den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Übergangskomponenten in der dispersen Phase wieder. Die danachfolgenden Konzentrations-Zeit-Funktionen sind für die Reaktionskomponenten A und B jeweils übereinander geschrieben und entsprechen den Grenzschichtpositionen $r_T + \delta \cdot (2n-1)/40$.

Die Abb. 7.2 bis 7.4. beschreiben den Konzentrationseinlaufvorgang für die ersten 10 Sekunden Extraktionszeit bei einer Grenzschichtdicke von 0,01 cm, unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und praktisch verschwindendem Widerstand der dispersen Phase. Bei einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k_r = 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ tritt kaum noch eine Überschneidung der Konzentrationsverläufe in der Diffusionsgrenzschicht auf; dieses Konzentrationsprofil kommt somit dem einer Momentanreaktion schon sehr nahe, bei der die Reaktion in einer wandernden Front stattfindet (s.hierzu auch Abb.3.2.9.). Die Wanderung der Reaktionszone ist in Abb.7.4. deutlich zu erkennen.

Bei längeren Diffusionswegen oder kürzeren Zeiten (Abb. 7.5. und 7.6) muß die Instationarität des Stofftransports, die sich in erhöhten Werten des Stoffdurchgangskoeffizienten k_t ausdrückt, besonders stark in Rechnung gestellt werden.

Im Verlaufe eines normalen Reaktivextraktionsvorgangs (s.hierzu Abb.7.7. bis 7.9.) wandert die Reaktionszone bedingt durch den Stofftransport der Übergangskomponenten aus dem Tropfen hinaus, zunächst von der Phasengrenze weg, bewegt sich jedoch bei hohen Zeiten bzw. Extraktionsgraden wieder auf diese zu. Dieses Verhalten macht deutlich, daß der Widerstand

gegen den Stofftransport in der kontinuierlichen Phase für sehr kleine und sehr hohe Zeiten zu vernachlässigen ist, in dem sehr lang andauernden Zwischenbereich jedoch sehr wohl in Rechnung gestellt werden muß.

7.2. Instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten

Wie bereits angedeutet, lassen sich aus dem instationären Konzentrationsprofil einer irreversibel bimolekularen Reaktion in einer Diffusionsgrenzschicht Stoffdurchgangskoeffizienten ableiten, die ebenfalls instationär sind. Abb.7.10. gibt entsprechende numerisch simulierte Werte als Funktion der Extraktionszeit für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r bei verschwindendem Widerstand der dispersen Phase wieder. Für $k_r \leq 10$ liegt praktisch nicht-reaktionsgekoppelte Diffusion in der Grenzschicht vor. Geschwindigkeitskonstanten mit $k_r \geq 10^6$ sind gleichbedeutend mit einer Momentanreaktion.

Zur Verdeutlichung der Instationarität der Stoffdurchgangskoeffizienten sind diese auf entsprechende Übergangskoeffizienten bezogen, die auf der Filmtheorie von Lewis basieren. Somit ergeben sich nach einer kurzen Einlaufphase für den nichtreaktionsgekoppelten Transport Endwerte von $k_t / (D_A / \delta) = 1$.

Für Momentanreaktionen sollte genau der doppelte Wert resultieren; die Werte fallen jedoch höher aus, da die Extraktion des Tropfens schon fortgeschritten ist und somit das Konzentrationsverhältnis von $c_{0,B}$ zu $c_{d,A} > 1$ ist. Bei sehr hohen Extraktionszeiten wächst dieses Verhältnis unbeschränkt und führt zu einem vollständigen Abbau des Stofftransportwiderstandes innerhalb der kontinuierlichen Phase. Ein diesbezügliches Reaktivextraktionsmodell für quasistationäre Verhältnisse wurde bereits in Abschnitt 3.2.2.3. abgeleitet.

Ist der Diffusionskoeffizient der Reaktionskomponenten im Kontinuum größer als der der Übergangskomponenten im Kontinuum, so findet dieser Widerstandsabbau noch erheblich schneller statt als bei ähnlichen Diffusionskoeffizienten: die Reaktionsfront bzw. -zone verschiebt sich noch weiter in Richtung auf die Phasengrenze und erhöht dadurch den Konzentrationsgradienten der Übergangskomponente im Grenzschichtbereich des Kontinuums. Entsprechende Simulationsergebnisse für den bezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten zeigt Abb.7.11. Der hohe Wertzuwachs im Bereich großer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizientenverhältnisse fällt in das Gebiet hohen Extraktionsgrades.

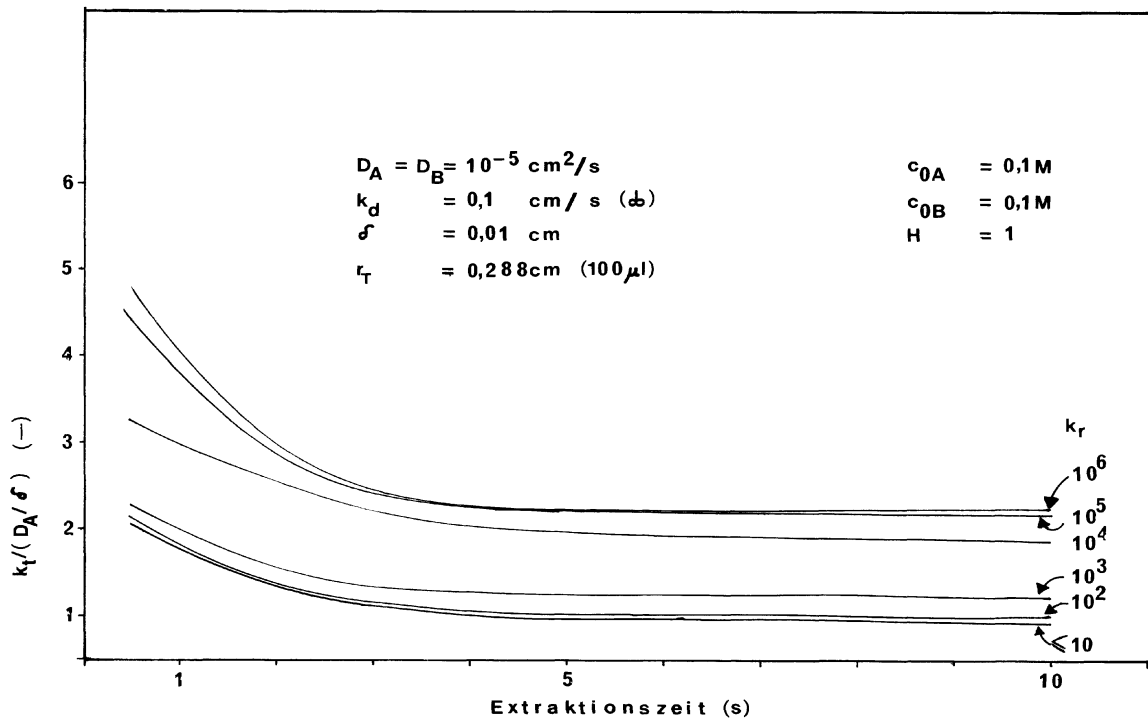


Abb.7.10.: Simulation bezogener instationärer Stoffdurchgangskoeffizienten bei einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung in der Diffusionsgrenzschicht in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r

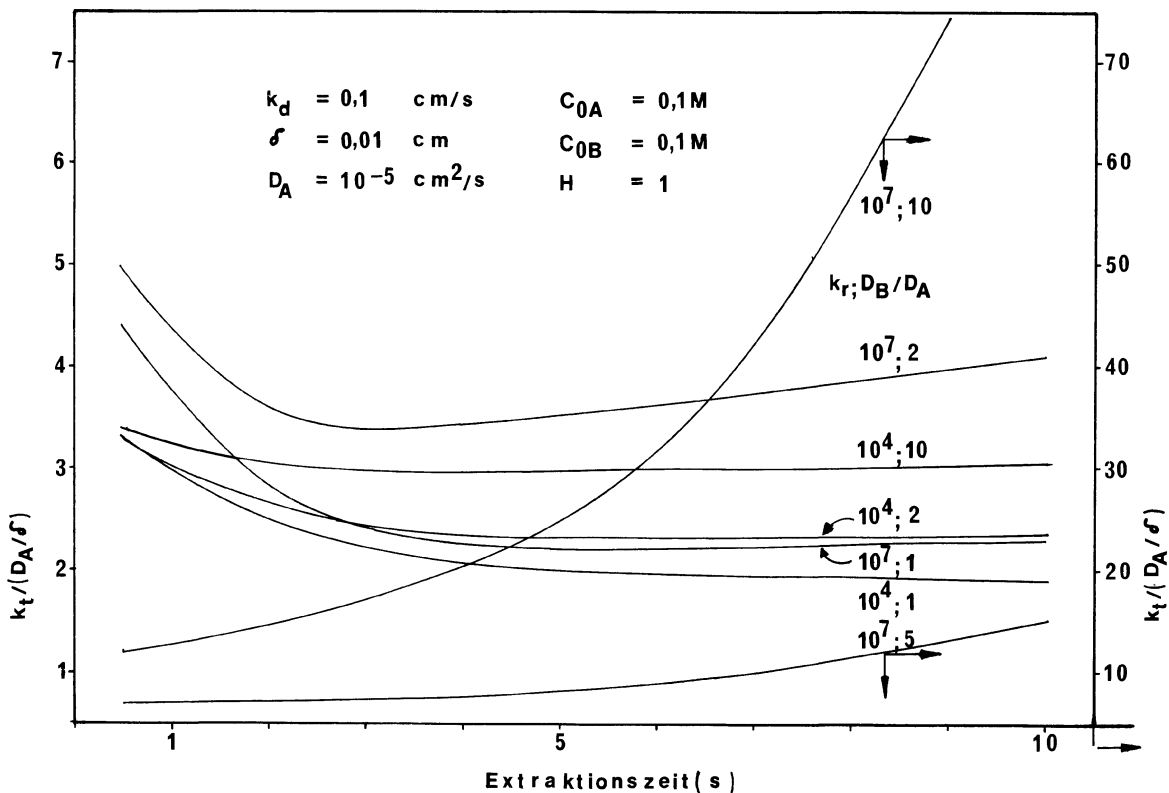


Abb.7.11.: Simulation bezogener instationärer Stoffdurchgangskoeffizienten für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung in einer stationären Diffusionsgrenzschicht bei unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten