

### 6.1.3. Einzeltropfenreakivextraktion von Phenol

In ähnlicher Weise wie für Dichlorphenol wurden auch hier zur Abdeckung unterschiedlicher hydrodynamischer Randbedingungen Untersuchungen mit 20, 50 und 200 µl Xyloltropfen durchgeführt. Tabelle 5.1. zeigt, daß der relative Widerstand der dispersen Phase in diesem System bereits 24 % beträgt, was fast ausschließlich auf den erheblich kleineren Verteilungs-koeffizienten  $H = 1,3$  zurückzuführen ist. Die vorweggenommenen Ergebnisse sind in Tab.6.16 zusammengestellt, das experimentell gesammelte Datenmaterial in den Abb. 6.17. - 6.19.

$V_T$ (µl)	$k_d$ (cm/s)	$k_c$ (cm/s)	$k_t$ (cm/s) (ohne Reaktion)
20	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
50	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
200	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Tab.6.16: Stoffübergangs- und durchgangskoeffizienten für verschiedene Phenol/Xylol-Tropfen

Dargestellt sind in diesen Abbildungen jeweils der Stoffdurchgangskoeffizient  $k_t$  in durchzogener Linie, sowie der Restanteil Phenol im Tropfen in durchbrochener Linie mit und ohne Reaktion für 20, 50 und 200 µl-Tropfen. Der reaktionsgekoppelte Stoffübergang wurde in allen Fällen mit einer im Vergleich zu den DCP-Untersuchungen höheren NaOH-Konzentration von 0,1 mol/l durchgeführt. Dies entspricht aufgrund der wesentlich höheren Löslichkeit von Phenol im wässrigen Kontinuum im Hinblick auf die Reaktionsbeschleunigung in etwa  $10^{-3}$  mol/l bei den Dichlorphenol-reaktivextraktionen. Nichtsdestoweniger weisen die Verläufe der Stoffdurchgangskoeffizienten als Funktion der Zeit einen anderen Kurvenverlauf auf.

Es fällt zunächst auf, daß alle Stoffdurchgangskoeffizienten, die sich auf den nichtreaktionsgekoppelten Stofftransport beziehen, vergleichsweise lange instationäre Einlaufphasen besitzen. Obwohl diese zeitliche Periode nur etwa 200 sec umfaßt, so erstreckt sie sich doch auf über 90 % Extraktionsgrad. Vereinfacht ausgedrückt erfolgt somit die nichtreaktionsgekoppelte Extraktion fast ausschließlich instationär; die in Tab.6.16. angegebenen Werte für  $k_t$  beziehen sich deshalb auch jeweils auf die Endwerte der Kurvenverläufe. Die experimentell meßbaren Anfangswerte liegen beim 200 µl-Tropfen um den Faktor 6 höher.

In ähnlicher Weise unterscheiden sich die Verläufe der Stoffdurchgangskoeffizienten bei Vorhandensein chemischer Reaktion von den in Abb.6.7. und 6.10. gezeigten Parametervläufen für die Dichlorphenol-Reaktivextraktion. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Phenol im Kontinuum weisen auch die reaktionsgekoppelten Stoffdurchgangskoeffizienten instationäre Anlaufphasen auf, die dann entweder direkt (200 µl-Tropfen) oder nach Durchlaufen eines schwach ausgeprägten Miniums (20 und 50 µl-Tropfen) in den Endwert einlaufen.

Anzumerken bleibt, daß im Falle der Reaktionskopplung der Stoffübergang während des Zeitintervalls vom Beginn der Tropfenbildung bis zum Einlaufen in die Meßposition enorm hoch ist. So beträgt der Phenolrestanteil im 20 µl-Tropfen nach Erreichen der Meßposition nur noch 40 % des Anfangswertes ! In diesem kurzen Zeitabschnitt sind folglich die Stoffdurchgangskoeffizienten extrem hoch. Der Stoffübergang während der Tropfenbildung und des Einlaufens in die Meßposition wurde experimentell nicht erfaßt, da sich einerseits der Tropfen bei seiner Bildung außerhalb des Sichtbereichs der Photomultiplier befand und andererseits die Position des Tropfens als Funktion der Aufstiegszeit nicht exakt definiert werden kann.

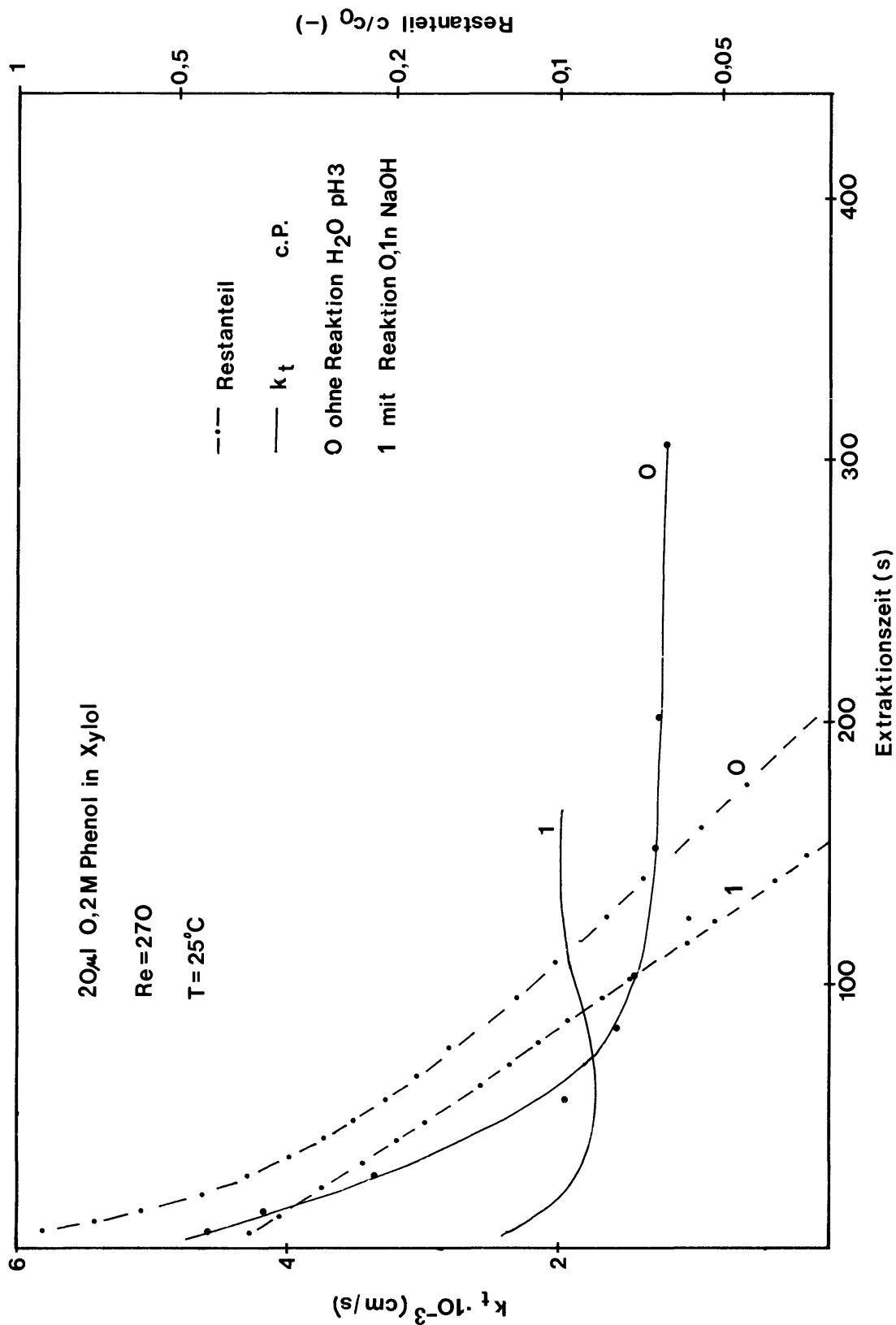


Abb.6.17.: Vergleich der Einzeltropfenextraktionen von Phenol mit und ohne chemische Reaktion; instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten (linke Ordinate) und Restanteil (rechte Ordinate)

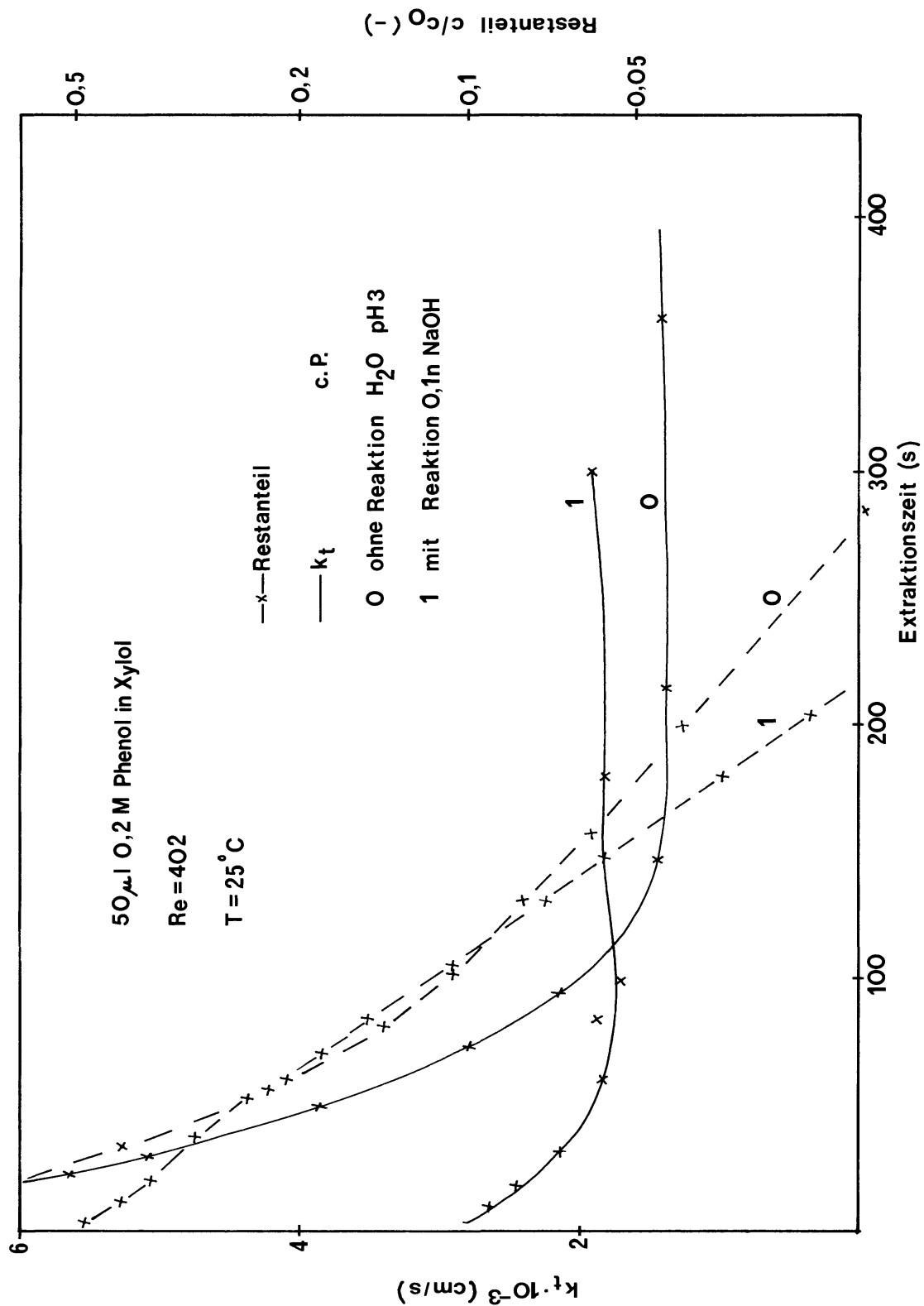


Abb.6.18.: Vergleich der Einzeltropfenextraktionen von Phenol mit und ohne chemische Reaktion; instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten (linke Ordinate) und Restanteil (rechte Ordinate)

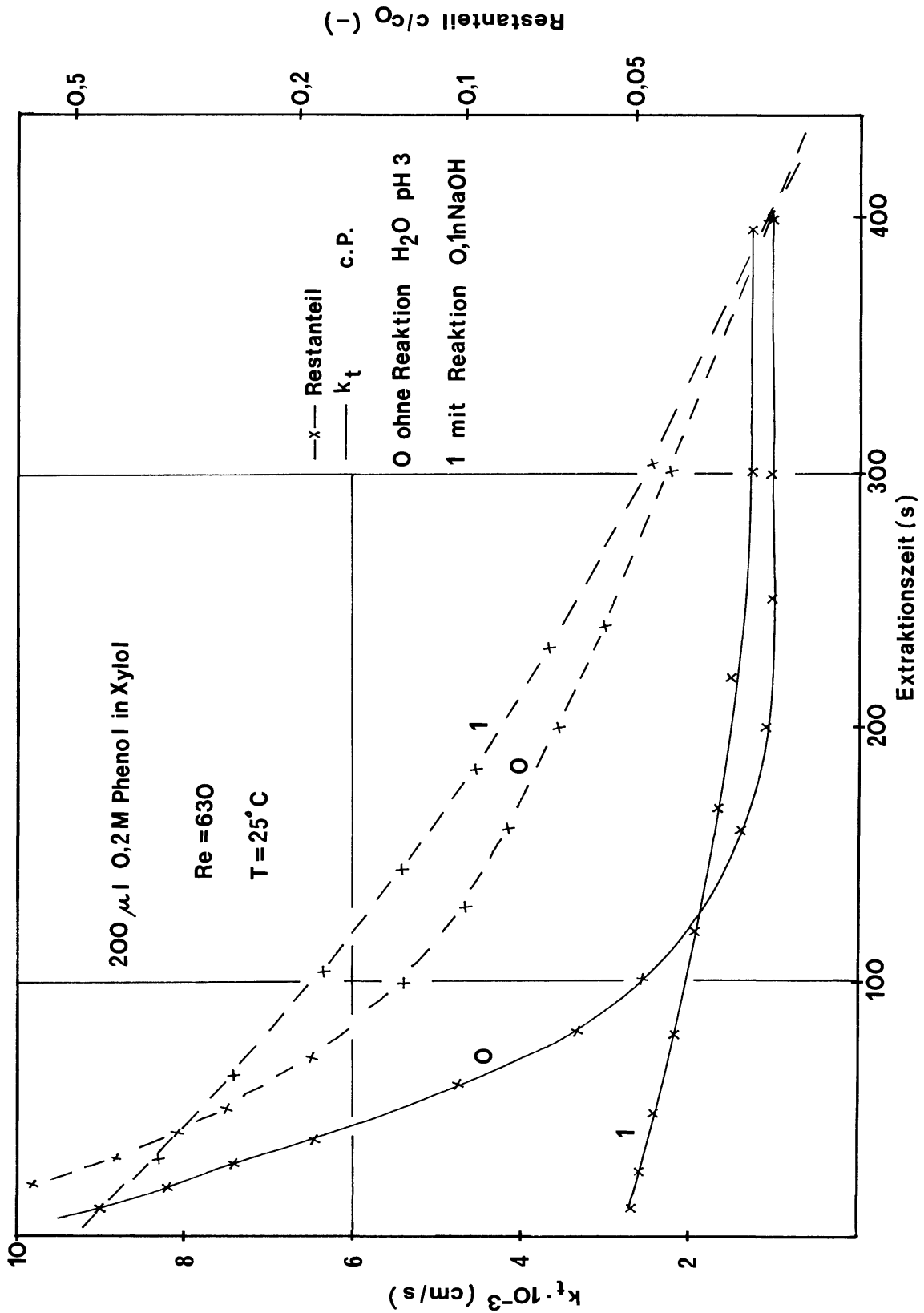


Abb.6.19.: Vergleich der Einzeltropfenextraktionen von Phenol mit und ohne chemische Reaktion; instationäre Stoffdurchgangskoeffizienten (linke Ordinate) und Restanteil (rechte Ordinate)

Durch Verändern der Meßposition der Tropfenbildungsdüse läßt sich jedoch auch der Stoffübergang während der Tropfenbildung verfolgen. Hierauf wird jedoch hier bewußt verzichtet, da die Untersuchungen auf freischwebende Einzeltropfen konzentriert werden sollen. Hierzu wird an anderer Stelle berichtet.

Die hohe Extraktionsgeschwindigkeit während der Tropfenaufstiegsphase und die Nichtmeßbarkeit der Durchgangskoeffizienten  $k_t$  während dieser Zeit mit der hier gewählten Position der Photomultiplier ist die Ursache dafür, daß die Kurvenverläufe für die reaktionsgekoppelten Durchgangskoeffizienten in der Anfangsphase einen geringeren Wert aufweisen als die entsprechenden nichtreaktiven Durchgangskoeffizienten. Die zu Beginn des Extraktionsprozesses vorliegenden reaktivextraktionsbezogenen Werte von  $k_t$  dürften die für den rein physikalischen Transport gefundenen Daten um ein vielfaches übersteigen.

Ein Vergleich der in Tabelle 6.16. aufgelisteten Stofftransportparameter für die Phenolreaktivextraktion mit entsprechenden Daten der Dichlorphenolreaktivextraktion (Tab.6.13.) zeigt erstaunlich gute Übereinstimmungen. Insbesondere weisen die Stoffübergangskoeffizienten  $k_d$  für die disperse Phase fast identische Werte auf, nur im Falle des 200 µl-Tropfens werden geringe Abweichungen gefunden. Dies deutet neben einer außergewöhnlich guten Reproduzierbarkeit der Meßmethode als solcher vor allem auf den allein bestimmenden Einfluß der Fluidynamik (starrer Tropfen oder Zirkulation) im Tropfen hin, sofern die Reaktion ausschließlich im Kontinuum stattfindet. Es erscheint offenbar mit ausreichender Genauigkeit gerechtfertigt, beide Teilprozesse des Stoffdurchgangs unabhängig voneinander betrachten zu dürfen; zumindest im Hinblick auf die Berechnung des Stofftransportparameters der dispersen Phase.

Ein Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten  $k_c$  für die kontinuierliche Phase zeigt weniger gute Übereinstimmungen. Die im DCP-System noch sehr ähnlichen Koeffizienten verlaufen im Falle der Phenolreaktivextraktion eindeutig durch ein Maximum; offenbar eine Folge komplexer Überlagerung von Fluidynamik und Reaktion im Kontinuum sowie der Kopplung beider Transportteilschritte. Eine Gegenüberstellung der Meßwerte mit den wichtigsten Extraktionsmodellen wird in Tabelle 6.20 gegeben.

Messungen		Vorhersage						
		$k_d \cdot 10^{-3}$ (cm/s)						
Tropfen größe	$k_d$ $k_c$ $\cdot 10^{-3}$	Newman	Kronig Brink	La	Handlos Baron	Higbie $k_c$	Lewis $\delta$	
µl	(cm/s)					(cm/s)	(µ)	
20	2	0,50	1,36	1,5	16,0	-	129	
50	1,92	0,37	1,01	1,9	18,7	-	134	
200	1,33	0,23	0,63	2,1	18,1	-	194	
20	6,6					8,6	14	
50	6,2	optimaler Fit durch				8,0	15	
200	6,2	Turbulenzverstärkung des				6,25	15	
		molekularen Diffusionskoeff.						

Tab. 6.20.: Vergleich experimenteller Stofftransportkoeffizienten mit den wichtigsten Extraktionsmodellen

Die Zweifilmtheorie von Lewis ist im vorliegenden Fall nicht in der Lage, eine Vorhersage für  $k_c$  zu treffen, da der effektive Diffusionsweg in der Diffusionsgrenzschicht  $\delta$  unbekannt ist. Andererseits läßt sich jedoch der effektive Diffusionsweg gemäß Zweifilmtheorie im Anschluß an die experimentelle Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten bei bekannten Diffusionskoeffizienten berechnen. Die auf diese Weise zustande gekommenen Werte sind ebenfalls mit in die Tabelle aufgenommen, da sie sehr anschaulich sind und eine Vorstellung von den Entfernungen vermitteln, in denen Stofftransportprozesse ablaufen.

Für die Modelle von Newman, Kronig/Brink und Handlos/Baron, die eine Vorhersage des Stoffübergangskoeffizienten  $k_d$  in Einzeltropfen erlauben, wurden von Treybal (1) die nachfolgend aufgeführten vereinfachten Lösungen angegeben:

$$\text{Newman} \quad k_d = \frac{\pi^2 D_d}{3r_T} \quad (6.1.1.)$$

$$\text{Kronig/Brink} \quad k_d = \frac{8,95 \cdot D_d}{r_T} \quad (6.1.2.)$$

$$\text{Handlos/Baron} \quad k_d = \frac{0,00375 \cdot u_t}{1 + \mu_d / \mu_c} \quad (6.1.3a)$$

$$= 0,00375 \cdot Pe_d \cdot \frac{D_d}{2r_T} \quad (6.1.3b)$$

Die notwendigen Stoffdaten zur Berechnung der in Tab.6.20. aufgeführten Werte für  $k_d$  aus den Modellgleichungen (6.1.1.) bis (6.1.3.) werden in Abschn.11.1. gegeben. Aus einem Vergleich von Messungen und Modellvorhersagen für  $k_d$  resultiert augenscheinlich, daß der Stoffübergangsprozeß an freischwebenden Einzeltropfen dem Modell von Kronig und Brink (laminare Zirkulation im Tropfen) erheblich näherkommt als dem Modell von Handlos und Baron (turbulente Zirkulation); letztere Vorhersagen sind erheblich zu hoch. Hierfür spricht auch der Trend in  $k_d$ , bei Tropfenvergrößerung von 20  $\mu\text{l}$  über 50  $\mu\text{l}$  auf 200  $\mu\text{l}$ ; Messungen und das Kronig/Brink-Modell weisen hier erhebliche Parallelitäten auf, wohingegen die nach Handlos und Baron berechneten Stoffübergangskoeffizienten fast als konstant zu betrachten sind und damit unabhängig von der Tropfengröße.

Die wohl geeignetste Approximation, die den experimentellen Daten am ehesten gerecht wird, ist wohl das Kronig/Brink-Modell unter Verwendung eines Diffusionskoeffizienten, der durch ein gewisses Ausmaß an Turbulenz erhöht ist. Dieses liegt in der gleichen Größenordnung wie der molekulare Diffusionskoeffizient selbst. Die Lagrange-Zahl  $La$ , die das Verhältnis eines durch Turbulenz vergrößerten Diffusionskoeffizienten zum molekularen Diffusionskoeffizienten ausdrückt, beträgt im Falle des 50  $\mu\text{l}$ -Tropfens 1,9; d.h. der molekulare Diffusionskoeffizient ist um 90 % erhöht. Zum Kronig/Brink-Modell mit Turbulenzanteil paßt auch sehr schön die Erhöhung der Lagrange-Zahl mit der Tropfengröße, da die Turbulenz im Tropfen in der gleichen Richtung steigt.

Ein Vergleich der experimentell gewonnenen Werte für den Stoffübergangskoeffizienten  $k_c$  in der kontinuierlichen Phase mit dem Modell von Higbie liefert eine befriedigende Übereinstimmung unter der Annahme, daß der **Stoffübergang am Einzeltropfen nur auf der angeströmten Seite effektiv** ist. Unter diesen Voraussetzungen resultiert aus Gl. (3.2.17.) folgender Ausdruck für  $k_c$ :

$$k_c = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau/2} \sqrt{\frac{D_c}{\pi t}} dt = \sqrt{\frac{2D_c}{\pi \tau}} \quad (6.1.4.)$$

$\tau$  ist hierbei die Zeit, die von einem Volumenelement der Strömung benötigt wird, um vom vorderen zum hinteren Staupunkt zu gelangen. Insbesondere für den 200  $\mu\text{l}$ -Tropfen ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und der modifizierten Higbie-Theorie verblüffend.

Auf der Basis von effektiven Diffusionswegen im Tropfen läßt sich eine einfache Theorie zur Abschätzung von Turbulenzanteilen des Diffusionskoeffizienten entwickeln. Berücksichtigt man, daß im starren Tropfen mit dimensionslosen Kugelkoordinaten  $R = r/r_T$ , der Weg, den ein Molekül der Übergangskomponente bis zur Tropfenoberfläche zurücklegen muß,  $1 - R$  entspricht (siehe Abb.6.21.), so resultiert ein **effektiver Diffusionsweg in der Größe von 1/4**.

$$\frac{\delta}{r_T} = \frac{4\pi \int_0^1 (1-R) R^2 dR}{4\pi \int_0^1 R^2 dR} = \frac{1}{4} \quad (6.1.5.)$$

Hieraus resultiert für den Stoffübergangskoeffizienten der dispersen Phase  $k_d = 4D/r_T$ . Eine Gegenüberstellung dieses Ausdrucks mit den experimentellen Werten aus der Phenolextraktion ist in Tab.6.22. gegeben.

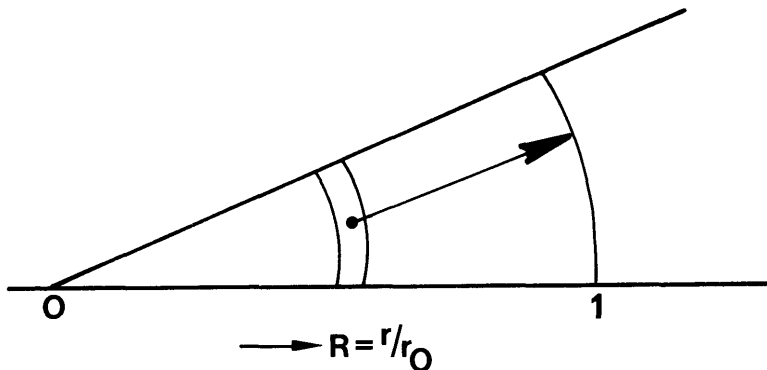


Abb.6.21.: Effektiver Diffusionsweg eines Teilchens im starren Tropfen

Tropfengröße ( $\mu\text{l}$ )	$k_d$ (cm/s)	$\frac{4D}{r_T}$ (cm/s)	La (-)	$\epsilon_D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
20	2	0,61	3,28	$2,29 \cdot 10^{-5}$
50	1,92	0,45	4,27	$3,28 \cdot 10^{-5}$
200	1,33	0,28	4,75	$3,76 \cdot 10^{-6}$

Tab.6.22.: Vergleich von  $k_d$  mit  $4D/r_T$

Da die so berechneten Werte erheblich zu niedrig ausfallen, wird wiederum die Einführung eines turbulenten Diffusionskoeffizienten erforderlich, der durch das Produkt des molekularen Diffusionskoeffizienten mit der Lagrange-Zahl ausgedrückt wird. Der Turbulenzanteil  $\epsilon_D$  ist zwei- bis viermal so groß wie der molekulare Diffusionskoeffizient selbst; auch hier entspricht die Zunahme der Lagrange-Zahl mit der Tropfengröße den Erwartungen. Um Experiment und Theorie in Einklang zu bringen, ist somit im Falle des starren Tropfens ein in etwa doppelt so hoher Turbulenzanteil des Diffusionskoeffizienten erforderlich, wie im Falle des bereits diskutierten modifizierten Kronig/Brink-Modells.