

## 2. Ziele der Extraktionsforschung

### 2.1. Problemstellung

Die Bemühungen der Extraktionsforschung sind durch zwei verschiedene Richtungen gekennzeichnet. Von Seiten der Ingenieure konzentriert man sich auf die Maximierung der Stoffaustauschrate der zu extrahierenden Komponente sowie fluiddynamische Untersuchungen der Extraktionsapparate als Funktion der Belastung. Die chemische Forschung auf dem Sektor Extraktion befaßt sich vornehmlich mit der Kopplung von chemischen Reaktionen mit Stofftransportvorgängen in flüssig/flüssig Systemen und der hieraus resultierenden Vergrößerungen der Stoffübergangskoeffizienten. Im Mittelpunkt steht ferner die Neuentwicklung von hochselektiven Reagentien. Zwecks Auslegung eines Extraktionsapparates ist die Kenntnis der Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  unerlässlich. Wünschenswert sind Möglichkeiten zur Berechnung dieser für die Extraktion fundamentalen Größe aus grundlegenden physikalisch-chemischen Stoffdaten oder Wege zur experimentellen Ermittlung unter minimalem Aufwand.

Zwei prinzipielle Vorgänge beeinflussen den Wert des Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$ :

- " Hydrodynamik
- " chemische Reaktion.

Der Einfluß der Hydrodynamik auf die Stoffübergangskoeffizienten wird durch Ähnlichkeitsbeziehungen erfaßt, die empirische Korrelationen zwischen  $k_t$  und fluiddynamischen Parametern beinhalten. In diesen ist die gesammelte experimentelle Erfahrung zusammengefaßt. Der Einfluß chemischer Reaktionen auf den Wert der Stoffübergangskoeffizienten wird durch prozeßdynamische Modelle beschrieben, in denen im allgemeinen chemische Reaktionskinetik und Materialbilanz in geeigneter Weise so verknüpft sind, daß sich als Zielgröße die Molenstromdichte durch eine Phasengrenze unter dem Einfluß chemischer Reaktion ergibt.

Es existiert eine Vielzahl von technisch-chemisch interessanten und auch wichtigen Reaktionen, die in flüssigen Zweiphasensystemen durchgeführt werden; z.B. die Oximierung von Cyclohexanon als Teilschritt der Perlon synthese oder die nachfolgende säurekatalytische Beckmann-Umlagerung des Oxims zum Lac-tam oder die schon erwähnten Extraktionen von Metallionen wie Kupfer, Nickel und anderen mit Hilfe von organischen Komplexbildnern. Zur Auslegung von Reaktionsapparaten (Extraktionsapparaten) müssen die Parameter, die den Stoffübergang der Komponenten (Stoffübergangskoeffizienten) sowie die Reaktion (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Gleichgewichtskonstanten) bestimmen, bekannt oder berechenbar sein. Dies ist in Wirklichkeit recht selten der Fall. Können Stoffübergangszahlen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als bekannt vorausgesetzt werden, so resultieren für die Reaktivextraktion folgende Fragestellungen:

1. *Wie wird der Einfluß von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten des reaktionsgekoppelten Stofftransportprozesses auf den Wert des Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_t$  zahlenmäßig erfaßt?*
2. *Welcher Modelle bedient man sich zweckmäßigerweise?*
3. *Wie groß sind die bei Reaktionskopplung erzielbaren Molenströme der durch die Phasengrenze transportierten Reaktionskomponenten? (Aus diesen resultiert nach Integration über der Extraktorlänge oder der Kontaktzeit der Extraktionsgrad.)*

Erst die quantitative Klärung dieser Fragen erlaubt eine gezielte Reaktor/Extraktor-Entwicklung. Die Problematik der Reaktivextraktion zeigt große Parallelen zur reaktionsgekoppelten Absorption (Gas-flüssig-Reaktions-systeme) sowohl in theoretischer als auch praktischer Hinsicht. Es sei deshalb an dieser auch auf die sehr detaillierten Darstellungen von Astarita (1) und Danckwerts (2) verwiesen. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Prozessen besteht darin, daß bei der

Reaktivextraktion die chemische Reaktion sowohl im Raffinat als auch im Extrakt als auch in beiden Phasen gleichzeitig ablaufen kann und daß der raffinatseitige Reaktions/Transport-Widerstand (bei der Absorption die Gasphase) nur selten vernachlässigt werden kann. Somit sind bei der Reaktivextraktion im Gegensatz zur reaktionsgekoppelten Absorption die hydrodynamischen Randbedingungen zweier flüssiger Phasen zu beachten. Soweit das in Frage kommende Stoff System aus berechtigten Gründen die Vernachlässigung des Transport/Reaktionswiderstandes einer Phase sowie die spezielle Hydromechanik von Einzeltropfen und Tropfenschwärmen zuläßt, kann die Ermittlung der gesuchten Stoffübergangskoeffizienten und Molenströme auch nach den Methoden und Lösungen erfolgen, die bei der reaktionsgekoppelten Absorption beschrieben werden.

Die Extraktion ohne gekoppelte chemische Reaktion ist in sehr ausführlicher Weise von Treybal dargestellt worden (3). Dies gilt auch im Hinblick auf die apparative Auslegung von Prozessen sowie Kostenüberlegungen.

## 2.2. Zielsetzung dieser Arbeit

In der hier vorliegenden Arbeit wird in erster Linie der Einfluß chemischer Reaktionen auf den Stofftransport bei Solventextraktionsprozessen erörtert. In geringerem Umfang wird jedoch auch auf den instationären Stofftransport ohne Reaktion in flüssigen Mehrphasensystemen eingegangen, da dieser als Bezugsgröße und Vergleichskriterium für den reaktionsgekoppelten Stoffübergang benötigt wird. Zu beiden Fragestellungen lag bis dato nur sehr wenig zuverlässiges, experimentell gewonnenes Datenmaterial vor. Hieraus resultierten die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit:

- " **Ermittlung experimenteller Unterlagen als Basis zur Beurteilung der Signifikanz verschiedener Reaktivextraktionsmodelle anhand geeigneter Reaktionen.**
- " **Die Untersuchungen wurden an freischwebenden Einzeltropfen durchgeführt, die auch in technischen Extraktionskolonnen vorliegen.**

Der Stoffaustausch am Tropfen erfolgt immer instationär, sofern die übergangskomponente nicht das Solvens selbst ist (z.B. Auflösung eines Benzoltropfens in Wasser), da die Übergangskomponente in der dispersen Phase (Tropfen) in nur vergleichsweise geringer Menge gelöst vorliegen kann. Häufig werden jedoch zur Vereinfachung der Berechnungen stationäre Transportmodelle herangezogen, die einfacher zu handhaben sind und teilweise sogar analytische Lösungen liefern. Es bleibt zu klären, welche Lösungen solche stationären Transportmodelle für die Reaktivreaktion an freischwebenden Einzeltropfen liefern.

Instationäre Transportmodelle sind dagegen vergleichsweise kompliziert, da in ihnen versucht wird, Stofftransport, chemische Reaktion und Bewegung des Tropfens im Kontinuum sowie des Tropfens selbst (also fluiddynamische Aspekte) gleichzeitig nebeneinander in zeitlicher Abhängigkeit zu erfassen. Die hierfür aufgestellten Modelle beschreiben die fundamentalen Einflußgrößen gewissermaßen in additiver Form. Es existieren jedoch (natürlich) keine geschlossenen analytischen Lösungen für derartig komplizierte Wechselwirkungen zwischen Fluidodynamik, chemischer Reaktion und Stoffaustausch. Allerdings liegen in der Literatur eine Reihe von Berechnungsmodellen vor, die, von stark vereinfachten Annahmen ausgehend, versuchen, dem Ideal einer geschlossenen Beschreibung aller auftretenden Phänomene näherzukommen. Da man sich dort meistens mehrerer Parameter bedient, ist die Signifikanz der entwickelten Modelle nur sehr schwer nachprüfbar, und die Autoren überlassen es meistens anderen, ihre Theorien in geeigneten Versuchsanlagen mit experimentellem Datenmaterial zu verifizieren.

Zwecks Messung des instationären, reaktionsgekoppelten Stoffaustausches an freischwebenden Einzeltropfen wird eine Kreislaufapparatur aufgebaut, die es gestattet, in ein quasi-unendliches Kontinuum hinein (oder aus diesem heraus) zu extrahieren sowie den Stoffübergang unter den gewünschten chemischen Randbedingungen ablaufen zu lassen. Zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Extraktion wurde eine Methode entwickelt, die eine

" ***berührungslose und quantitative Messung der mittleren Konzentration im Einzeltropfen mit hoher zeitlicher Auflösung***

ermöglicht. Erst hierdurch wird es möglich, instationäre Extraktionsvorgänge mit und ohne gekoppelte chemische Reaktionen experimentell zeitlich aufzulösen und das so gewonnene Datenmaterial verschiedenen vergleichenden Modellanalysen zu unterwerfen.

Diese Methode besitzt Analogien zu einem von Mensing und Schügerl (4) vor einigen Jahren entwickelten Verfahren, vermeidet jedoch die Verwendung offener Radioaktivität und ist somit allgemein und gefahrlos einsetzbar. Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen sollen numerische Simulationen verschiedener Reaktivextraktionsmodelle zeigen, welchen Einfluß chemische Reaktionen auf den Verlauf des Extraktionsgrades der Stoffübergangskoeffizienten bzw. Stoffdurchgangskoeffizienten und der Molenstromdichte als Funktion der Zeit nehmen. Abschließend soll gewissermaßen als Gebrauchsanweisung

" ***die Vorgehensweise bei der Auslegung und Berechnung von Reaktivextraktionen in Kolonnenextraktoren***

erläutert werden. Hierzu wurden zur Übermauerung Untersuchungen zur Entfernung von wasserlöslichen Farbstoffen aus verdünnten wässrigen Medien (Abwasserproblematik) in einer Kolonne mit pulsierten Einbauten durchgeführt.

Literatur

1. Astarita, G.: Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier Publishing Corp. (1967)
2. Danckwerts, P.V.: Gas-Liquid Reactions, McGraw Hill (1970)
3. Treybal, R.E.: Liquid Extraction, 2nd ed., McGraw Hill (1963)
4. Mensing, W.; Schügerl, K.: Stoffaustauschmessungen an schwebenden Tropfen. Teil I.: Meßmethodik, Chem. Ing. Tech., 12, 837 (1970)