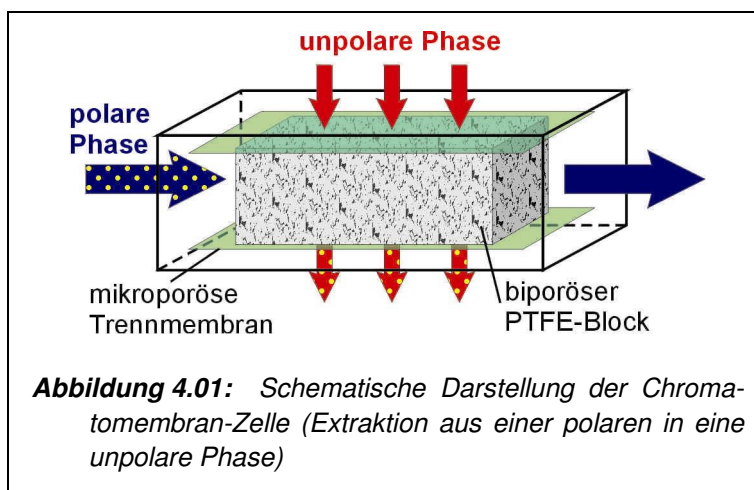


4 Die Chromatomembran-Methode

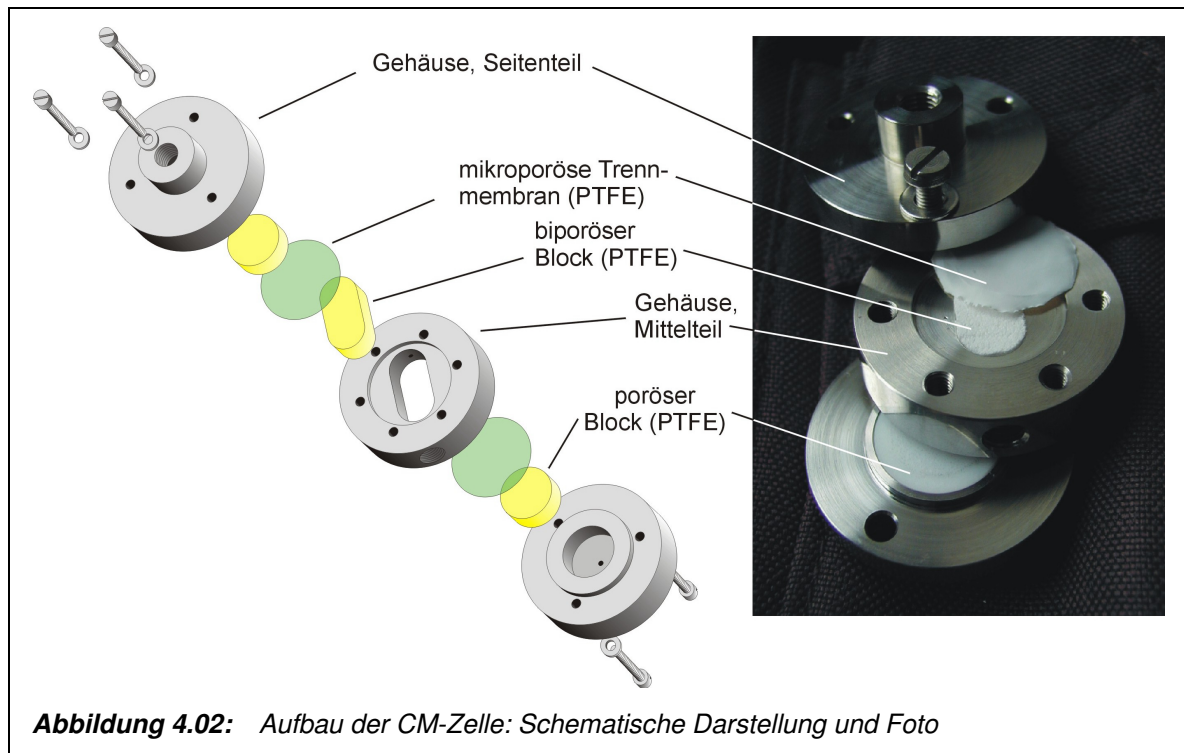
Die Chromatomembran(CM)-Methode basiert auf Versuchen von L. N. Moskvín [1], eine Chromatographie mit stationärer Gasphase zu erhalten. Als festes Trägermaterial diente ihm ein Block aus porösem Polytetrafluorethylen (PTFE). Das mit Poren in unterschiedlichen Größenordnungen durchzogene Material ermöglichte einen Austausch zwischen einer zuvor entgasten Wasserphase und dem in den als Mikroporen bezeichneten engeren Poren befindlichen Gas. Aufgrund der hydrophoben Natur des PTFE kann eine polare Flüssigkeit wie Wasser das in den Porenräumen befindliche Gas nicht restlos aus dem Block verdrängen, da ihre Ober- bzw. Grenzflächenspannung ihrem Eindringen in die schmalere Poren entgegenwirkt. Bleibt der Druck der polaren Flüssigkeit unterhalb der Summe des in den Poren befindlichen Gases und dem zum Eindringen in die Mikroporen erforderlichen Druck, ihrem Kapillardruck, kann sie lediglich die größeren Hohlräume, Makroporen genannt, ausfüllen. Unter Einhaltung dieser Bedingung kann auch die Gasphase durch den Block bewegt werden, ohne dass der Fluss der polaren Phase beeinflusst wird. Erst wenn der Druck der Gasphase den der wässrigen übersteigt, wird diese aus den Makroporen verdrängt und ihr Fluss gestört. Solange jedoch die Drücke beider Phasen in der angegebenen Weise geführt werden, können sich beide unabhängig voneinander durch den Block bewegen, während an ihrer Kontaktfläche Austauschprozesse stattfinden können.

4.1 Aufbau und Funktionsweise der Chromatomembran-Zelle

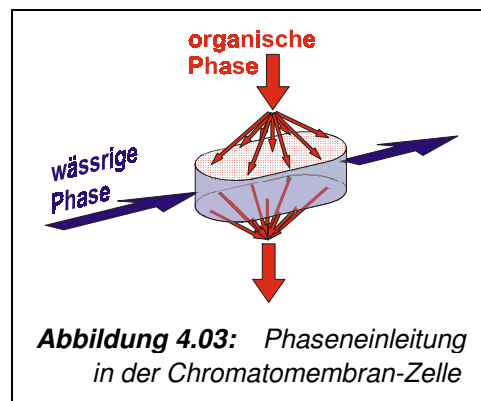
Durch Ummantelung des Blocks mit einer inerten, mit vier Öffnungen zum Ein- und Ableiten der Phasen versehenen Hülle wird eine Extraktionszelle erhalten, die CM-Zelle (s. Abbildung 4.01 und 4.02). Ein- und Auslassöffnung der unpolaren Phase sind mit einer mikroporösen PTFE-Trennmembran gegen das Austreten der wässrigen Phase gesichert. Die Phasen passieren das Zellmodul mit um 90°



versetzten Flussrichtungen. Als Grenzparameter bestimmen Ein- und Ausgangsdruck der beiden Phasen das System. Als poröser Austauschkörper hat sich das im St. Petersburger Arbeitskreis von Prof. Moskvín in Handarbeit gefertigte PTFE-Material bewährt [41]. Die zwei Varianten des Materials sind mit Makroporen bis 500 bzw. bis 250 µm Durchmesser ausgestattet. Die Durchmesser der Mikroporen beider Qualitäten wie der Poren der mikroporösen Trennmembran betragen etwa 1 µm.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit fanden Zellgehäuse aus PTFE und Edelstahl Verwendung. Wie in Abbildung 4.03 besaß der Austauschraum im Zellmittelteil eine quaderförmige Geometrie mit abgerundeten Seitenbereichen an Zu- und Ablauf der polaren Phase. Die Gesamtlänge des Innenraums betrug 17 mm inklusive Rundung. Bei einer Breite des Zellraums von 10 mm im mittleren, nicht gerundeten Bereich und einer Höhe von 8 mm ergibt sich hieraus ein Extraktionsraum von knapp 1,2 ml. Während die Rundung vor allem Totvolumina an den näherungsweise punktförmigen Ein- und Auslauföffnungen der Wasserphase vermeiden sollten, erlaubte der Abschluss der gesamten Seitenflächen mit der mikroporösen Membran den Zu- und Ablauf der unpolaren Phase über die komplette Fläche. Diese Maßnahmen gewährleisteten eine restlose Durchströmung des Zellblocks und eine optimale Durchmischung beider Phasen.



4.1.1 Druckbedingungen für den Betrieb der Extraktionszelle

Solange der Eingangsdruck der polaren Flüssigkeit $p_{1,1}$ die Summe aus Ausgangsdruck der unpolaren Phase $p_{2,2}$ und Kapillardruck p_c nicht übersteigt, kann sie nicht in die mikroporösen Bereiche vordringen [42].

$$p_{1,1} < p_{2,2} + |p_c|$$

4.01

Entsprechend muss, um die polare Phase nicht aus den Makroporen zu verdrängen, der Eingangsdruck der unpolaren Phase $p_{2,1}$ geringer gehalten werden als der Ausgangsdruck der polaren $p_{1,2}$.

$$p_{2,1} > p_{1,2} \quad 4.02$$

Für den Druckabfall bei der Passage des Extraktionskörpers gilt:

$$\Delta p_{polar} = p_{1,1} - p_{1,2} \quad 4.03$$

und

$$\Delta p_{unpolar} = p_{2,1} - p_{2,2} \quad 4.04$$

Aus der Kombination der Bedingungen ergibt sich:

$$\Delta p_{polar} + \Delta p_{unpolar} < |p_c| \quad 4.05$$

Die Summe der zum Fluss beider Phasen aufzubringenden Drücke darf also den zum Eindringen der polaren Phase in die mikroporösen Kanäle aufzubringenden Druck nicht erreichen.

4.1.2 Modellvorstellungen zum Verhalten der Phasen im Zellblock

4.1.2.1 Der Kapillardruck

Der kapillare Krümmungsdruck p_c bezeichnet die senkrecht zu einer gekrümmten Grenzfläche nach innen gerichtete Kraft, die aus dem Minimierungsbestreben der Grenzfläche entsteht [31]. Der Betrag des Kapillardrucks hängt entscheidend von der Größe dieses Bestrebens und somit von der Grenzflächenspannung γ und den Krümmungsradien r ab. Entsprechend der *Laplaceschen Gleichung* gilt:

$$p_{konkav} - p_{konvex} = p_c = \gamma_{12} \cdot \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad 4.06$$

Die Radien r_a und r_b bezeichnen die Krümmungsradien der Grenzfläche zwischen den Phasen (1) und (2). Im Falle einer kugelförmigen Grenzfläche ($r_a = r_b = r$) vereinfacht sich der Begriff zu:

$$p_c = \frac{2 \cdot \gamma_{12}}{r} \quad 4.07$$

Für ebene Grenzflächen entfällt der Kapillardruck.

Für eine Flüssigkeit in einer genügend engen Kapillare ergibt sich der Krümmungsradius r aus dem Quotienten des Kapillarradius r_K und Kosinus des Kontakt- oder Randwinkels Θ der Benetzung der Kapillaroberfläche durch die Flüssigkeit.

$$r = \frac{r_K}{\cos \Theta} \quad 4.08$$

Der Kapillardruck ergibt sich damit zu

$$p_c = \frac{2 \cdot \gamma_{12} \cdot \cos \Theta}{r_K} \quad 4.09$$

bei einer Kapillare mit kreisförmigem Querschnitt bzw.

$$p_c = \gamma_{12} \left(\frac{\cos \Theta}{r_{K1}} + \frac{\cos \Theta}{r_{K2}} \right) = \gamma_{12} \cdot \cos \Theta \cdot \left(\frac{1}{r_{K1}} + \frac{1}{r_{K2}} \right) \quad 4.10$$

für eine elliptische Kapillaröffnung.

Der Kontaktwinkel oder Randwinkel der Benetzung ist eine systemspezifische Größe und gibt aus der *Youngschen Gleichung* (4.11) die Zusammenhänge des Kontaktes dreier Phasen wieder. Für einen Flüssigkeitstropfen (L) auf einer festen Oberfläche (S) in einem umgebenden Gas (G) gilt demnach:

$$\sigma_S = \sigma_L \cdot \cos \Theta + \gamma_{SL} \quad 4.11$$

Bei Kontakt zweier Flüssigphasen an einer Festphase werden die Oberflächenspannungen σ durch die entsprechenden Grenzflächenspannungen γ ersetzt.

Beim Durchleiten einer wässrigen gegen eine gasförmige Phase ergeben sich im PTFE-Austauschkörper der CM-Zelle folgende Druckverhältnisse:

$$p_c = \frac{2 \cdot \sigma_{Wasser} \cdot \cos \Theta_{Wasser / PTFE}}{r_{Pore}} \quad 4.12$$

Da die Angaben für den Benetzungs- oder Randwinkel von Wasser auf einer PTFE-Oberfläche stark variieren, wird sein Wert anhand der Youngschen Gleichung aus Ober- bzw. Grenzflächendaten ermittelt:

$$p_c = \frac{2 \cdot (\sigma_{PTFE} - \gamma_{PTFE / Wasser})}{r_{Pore}} \quad 4.13$$

Die errechneten Werte sind in Tab. 4.01 aufgeführt.

Tabelle 4.01: Kapillardrücke verschiedener Fluide in verschieden dimensionierten Kreisporen im Polymerblock

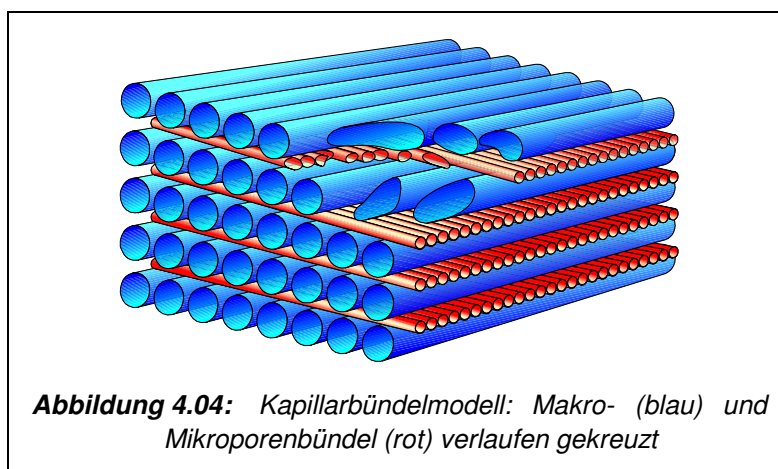
Porendurchmesser [μm]	Kapillardruck von Fluid (1) in Poren des Polymers (3) in einer Umgebung aus Fluid (2) [Pa]						
	Wasser(1) Luft (2) PTFE (3)	Hexan (1) Luft (2) PTFE (3)	Wasser(1) Hexan (2) PTFE (3)	Chloroform (1) Luft (2) PTFE (3)	Wasser(1) Chloroform (2) PTFE (3)	Wasser(1) Luft (2) PE (3)	Wasser(1) Hexan (2) PE (3)
	500	-256	120	-376	-126	-130	-126
250	-512	240	-752	-251	-261	-251	-728
80	-1.600	750	-2.350	-785	-815	-785	-2.280
50	-2.560	1.200	-3.760	-1.260	-1.300	-1.260	-3.640
8	-16.000	7.500	-23.500	-7.850	-8.150	-7.850	-22.800
1	-128.000	60.000	-188.000	-62.800	-65.200	-62.800	-182.000
0,5	-256.000	120.000	-376.000	-126.000	-130.000	-126.000	-364.000

Berechnung der Grenzflächenenergien nach Wu [43]

Die Tabelle verdeutlicht die Bandbreite der auftretenden Drücke je nach Kapillarweite und verwendeten Materialien. Der Kapillardruck der polaren Phase in den Poren ist neben dem Blockmaterial in nicht unerheblichem Maße vom zweiten fluiden Medium abhängig. Je größer die Differenz der Grenzflächenspannungen zwischen Polymer und den Fluiden ist, desto größer ist auch der Kapillardruck bei gegebener Porengröße.

4.1.3 Das Modell der gekreuzten Kapillarbündel

Der Fluss zweier fluider Phasen durch einen Block des Zellkörpers wird von Moskvina [42] als Fluss durch Bündel von senkrecht ausgerichteten, kreisförmigen Kapillaren jeweils einheitlicher Durchmesser beschrieben (s. Abbildung 4.04). Die Druckminderung Δp bei der Passage wird hierbei durch die Hagen - Poiseuillesche Gleichung [44] ermittelt.



$$\dot{V}_{Kapillare} = \frac{\pi \cdot r_{Kapillare}^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta_{Phase} \cdot l_{Kapillare}} \tag{4.14}$$

Wenn der Volumenfluss $\dot{V}_{Kapillare}$ durch eine Kapillare durch die Differenz des Gesamtflusses \dot{V}_{Phase} der Phase durch die Anzahl z der Kapillaren gegeben ist und die Durchtrittsfläche A_{Phase} der Phase der Summe der Querschnittsflächen $z \cdot (\pi \cdot r^2)$ entspricht, lässt sich der Gesamtfluss einer Phase durch

$$\dot{V}_{Phase} = \dot{V}_{Kapillare} \cdot z = \frac{z \cdot \pi \cdot r_{Kapillare}^2 \cdot r_{Kapillare}^2 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta_{Phase} \cdot l_{Kapillare}} = \frac{A_{Phase} \cdot r_{Kapillare}^2 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta_{Phase} \cdot l_{Kapillare}} \tag{4.15}$$

ausdrücken. Der Druckgradient ergibt sich danach aus

$$\Delta p_{Phase} = \frac{8 \cdot \eta_{Phase} \cdot l_{Kapillare} \cdot \dot{V}_{Phase}}{A_{Phase} \cdot r_{Kapillare}^2} \tag{4.16}$$

Die Kapillarlänge $l_{Kapillare}$ ist entsprechend dem Modell mit der Blocklänge gleichzusetzen.

Tabelle 4.02: Druckabfall bei der Passage von Luft, Hexan und Wasser durch einen Zellblock mit einer Kantenlänge von 1 cm bei unterschiedlichen Kapillardurchmessern und Fließgeschwindigkeiten bei einer Temperatur von 20°C (jede Phase beansprucht ein Drittel des Blockvolumens)

fluides Medium und seine Geschwindigkeit	Druckgradient* beim Durchleiten eines Fluids durch ein Bündel Kapillaren des angegebenen Durchmessers (1 cm Länge bei einem Gesamtporenvolumen von 0,333 ml) [Pa]							
	[ml min ⁻¹]	500 µm	250 µm	80 µm	50 µm	8 µm	1 µm	0,5 µm
Luft	0,04	4,71 10 ⁻⁶	1,88 10 ⁻⁵	1,84 10 ⁻⁴	4,71 10 ⁻⁴	1,84 10 ⁻²	1,18	4,71
	6,00	7,07 10 ⁻⁴	2,83 10 ⁻³	2,76 10 ⁻²	7,07 10 ⁻²	2,76	1,77 10 ²	7,07 10 ²
	300,00	3,53 10 ⁻²	1,41 10 ⁻¹	1,38	3,53	1,38 10 ²	8,83 10 ³	3,53 10 ⁴
Hexan	0,04	8,19 10 ⁻⁵	3,28 10 ⁻⁴	3,20 10 ⁻³	8,19 10 ⁻¹	3,20 10 ⁻¹	20,5	81,9
	6,00	1,23 10 ⁻²	4,92	4,80 10 ⁻¹	1,23	48,0	3,07 10 ³	1,23 10 ⁴
	300,00	6,14 10 ⁻¹	2,46	24,0	61,4	2,40 10 ³	1,54 10 ⁵	6,14 10 ⁵
Wasser	0,04	2,57 10 ⁻⁴	1,03 10 ⁻³	1,00 10 ⁻²	2,57 10 ⁻²	1,00	64,2	2,57 10 ²
	6,00	3,85 10 ⁻²	1,54 10 ⁻¹	1,50	3,85	1,50 10 ²	9,63 10 ³	3,85 10 ⁴
	300,00	1,93	7,70	75,2	1,93 10 ²	7,52 10 ³	4,81 10 ⁵	1,93 10 ⁶

* für die Rechnungen wurden die Viskositätswerte der reinen Fluide bei 20°C und 1.013hPa verwendet

Tabelle 4.02 verdeutlicht die Spannweite des Gradienten. Für einen Würfel von 1 cm Kantenlänge des St. Petersburger Materials der Qualität mit Makroporen von bis zu 250 µm und Mikroporen von

1 µm Durchmesser ließe sich demnach entsprechend Gleichung 4.05 ein Gasfluss von mehr als 1 L min⁻¹ verwirklichen. Dem Fluss der wässrigen Phase kommt in diesem Zusammenhang kaum Bedeutung zu, da der Druckverlust beim Durchfluss durch die weiten Poren auch bei sehr hohen Fließgeschwindigkeiten um Größenordnungen unterhalb des Kapillardrucks bleibt. Der unpolaren Flüssigphase Hexan ist in dem gleichen Zellblock trotz des höheren Kapillardrucks lediglich eine Fließgeschwindigkeit von etwa 320 mL min⁻¹ erlaubt. Für den verwendeten Zellkörper mit seiner langgestreckten Geometrie errechnet sich aufgrund der Abhängigkeiten von Phasenvolumen und Durchtrittsfläche etwa eine Verdopplung der möglichen Maximalgeschwindigkeiten der unpolaren Phase. Der Druckverlust der polaren Phase beim (Längs-)Durchgang durch den Block verdoppelt sich, bleibt jedoch weiterhin weit unter den für die Passage der unpolaren Phase notwendigen Drücke.

4.1.3.1 Kapillaren mit langgestreckt elliptischem Querschnitt

Bei Ansicht elektronenmikroskopischer Aufnahmen des in St. Petersburg in Handarbeit hergestellten PTFE-Materials zeigen sich im Gegensatz zur Modellannahme sehr unregelmäßige Porenöffnungen (s. Abb. A1.01 und A1.02 im Anhang). Nicht nur die Unterschiede der Porenweite nehmen beträchtliche Werte an, vor allem scheint die Annahme kreisförmiger Porenöffnungen nur in geringem Maße zutreffend zu sein. Die locker verbundenen Granulatkörner weisen nur selten eine kugelförmige Gestalt auf, mehr oder minder abgeflachte Ellipsoide mit stark vergrößerter Oberfläche bilden vielmehr ein dreidimensionales Netzwerk mit teilweise recht langgezogenen Zwischenräumen.

Für elliptische Porenöffnungen mit sehr stark unterschiedlichen Durchmessern ist die Betrachtung als Spaltöffnung zweckmäßig. Gegenüber der Kreiskapillare gleichen Durchmessers bzw. Weite sinkt der Einfluss von Reibungskräften auf ein Minimum. Der Druckgradient im Zellkörper bewegt sich demnach zwischen dem einer Spaltströmung und dem bei Durchströmen einer Kapillare. Der Fluss einer fluiden Phase in einem Spalt lässt sich analog zur *Hagen-Poiseuilleschen Gleichung* (Gl. 4.14) mit

$$\dot{V}_{Spalt} = \frac{b_{Spalt} \cdot h_{Spalt}^3 \cdot \Delta p}{12 \cdot \eta_{Phase} \cdot l_{Spalt}} \quad 4.17$$

beschreiben [44]. Hierbei wird die Ausdehnung des Spalts durch seine Höhe h , seine Breite b und seine Länge l wiedergegeben. Bei Bündelung mehrerer Spaltöffnungen erhält man analog zu Gleichung 4.16 für den Druckgradienten:

$$\Delta p_{Phase} = \frac{12 \cdot \eta_{Phase} \cdot l_{Spalt} \cdot \dot{V}_{Phase}}{A_{Phase} \cdot h_{Spalt}^2} \quad 4.18$$

Gegenüber einer Kreiskapillare erhält man für einen Spalt mit dem Kreisdurchmesser entsprechender Weite einen auf ein Drittel reduzierten Wert.

Auch der Kapillardruck, der dem Eindringen der polaren Phase in die Mikroporen entgegen wirkt, wurde bisher immer unter Annahme kreisförmiger Porenöffnungen ermittelt. Während dies für das Modell der sich berührenden Kreiskapillaren sinnvoll ist, können bei spaltartigen Poren auch gestreckte Kontaktstellen existieren. Die an einer solchen, gestreckten Porenöffnung auftretenden Kapillarkräfte verringern sich entsprechend Gleichung 4.10 mit zunehmender Länge der Öffnung bis zu einem Minimalwert von

$$p_c = \gamma_{12} \frac{\cos \Theta}{r_{K1}} \quad 4.19$$

wenn

$$r_{K2} \gg r_{K1} \quad 4.20$$

und damit

$$\left(\frac{1}{r_{K1}} + \frac{1}{r_{K2}} \right) \rightarrow \frac{1}{r_{K1}} \quad 4.21$$

Trotz dieser Einschränkung des Arbeitsbereiches zeigt eine Vielzahl von Anwendungen die Funktionsfähigkeit der CM-Zelle.

4.1.3.2 Die Phasenkontaktfläche im Modell der gekreuzten Kapillaren

Anhand von Oberflächenreaktionen gewonnene Daten über die Kontaktfläche der Phasen innerhalb des PTFE-Blocks [6] bescheinigen einen mit 64 cm^2 pro Kubikzentimeter des Materials ausgesprochen hohen Wert. Bei Phasen-(Poren-)Volumina von ca. 260 mm^3 für die der polaren Phase zugänglichen Makroporen und etwa 370 mm^3 an unpolare Phase pro Kubikzentimeter des porösen Materials der Varietät mit Makroporen bis $250 \text{ }\mu\text{m}$ [45] erhält man eine spezifische Kontaktfläche a

$$a_{\text{Phase}} = \frac{A_{\text{kontakt}}}{V_{\text{Phase}}} \quad 4.22$$

von $a_{\text{polar}} = 24,6 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$ für die polare und $a_{\text{unpolar}} = 17,3 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$ für die unpolare Phase.

Ausgehend vom Kapillarmodell werden in einem Würfel der Kantenlänge $l_{\text{Würfel}} = 1 \text{ cm} = l_{\text{Kapillare}}$ für ein Phasenvolumen von 260 mm^3 etwa 530 Kapillaren eines Durchmessers d von $250 \text{ }\mu\text{m}$ benötigt. Die gesamte Mantelfläche dieser Kapillaren fällt mit $A_{\text{Grenzfläche polare Phase}} = 41,6 \text{ cm}^2$ deutlich geringer aus, als die zum Erhalt der experimentell bestimmten Kontaktfläche mindestens benötigte Randfläche von 64 cm^2 .

Unter der Annahme, dass die gesamte Kapillarwandung dem Austausch zur Verfügung stehe, ist die Phasengrenzfläche mit der bestimmten Phasenkontaktfläche A_{kontakt} gleichzusetzen. Als minimale

Phasengrenzfläche erhält man entsprechend dem Modell die Summe der Mantelflächen von z geraden Kapillaren mit Kreisquerschnitt

$$A_{\text{Kontakt}} \leq A_{\text{Kapillarmantel}} \cdot z = 2 \cdot \pi \cdot r_{\text{Kapillare}} \cdot l_{\text{Kapillare}} \cdot z \quad 4.23$$

Für ein Phasenvolumen V_{Phase} von 260 mm^3 errechnet sich nach

$$d_{\text{max}} = 2 \cdot r_{\text{max}} = \frac{4 \cdot V_{\text{Phase}}}{A_{\text{Kontakt}}} \quad 4.24$$

mit

$$V_{\text{Phase}} = \pi \cdot r^2 \cdot l_{\text{Kapillare}} \cdot z \quad 4.25$$

ein maximaler Durchmesser d_{max} von etwa $160 \mu\text{m}$ bei einer Anzahl von etwa 1.290 Kapillaren. In analoger Weise lassen sich durch Varianzrechnung Maximalradien für Kapillaren mit elliptischem Querschnitt ermitteln. Für die maximale Spaltweite h (langgezogene Ellipse mit $r_{K2} \ll r_{K1}$) erhält man danach $80 \mu\text{m}$ bei etwa 50 durchgehenden Spaltöffnungen.

Die Kapillarquerschnittsflächen addieren sich nach

$$A_{\text{Phasenquerschnitt}} = A_{\text{Kapillarquerschnitt}} \cdot z = \pi \cdot r_{\text{Kapillare}}^2 \cdot z \quad 4.26$$

bzw.

$$A_{\text{Phasenquerschnitt}} = A_{\text{Kapillarquerschnitt}} \cdot z = \pi \cdot (r_1 \cdot r_2) \cdot z \quad 4.27$$

zu etwa $0,26 \text{ cm}^2$, was bezogen auf den zugrundegelegten Würfel der Kantenlänge 1 cm mit 26% bis 27% der Seitenfläche etwas weniger als ein Drittel und exakt den experimentell bestimmten Volumenanteil der Phase widerspiegelt.

Die Beispiele in Tabelle 4.03 veranschaulichen die Druckverhältnisse im Fließbetrieb unter Berücksichtigung der für die Makroporen ermittelten Kreisdurchmesser bzw. Spaltweiten.

Auch mit einem langgezogenen elliptischen Porenquerschnitt ist ein kontinuierlicher Fließbetrieb möglich. Die nach den errechneten niedrigen Druckgradienten der polaren Phase in den Makroporen zu erwartenden Strömungsgeschwindigkeiten einer wässrigen Phase durch den Block sind in der Praxis allerdings nicht zu erreichen (s. auch Kap.5). Der hohe Druckgradient des unpolaren Fluids in den Mikroporen lässt seinen notwendigen Eingangsdruck schon bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten zur Überschreitung des Ausgangsdruck der polaren Phase führen, was nach Gleichung 4.02 ein Herausdrängen der polaren Phase aus den Makroporen erwarten lässt. Tatsächlich ist ein derartiges Verhalten allerdings nur selten und bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten zu beobachten.

Tabelle 4.03: Druckverhältnisse* im Zellmodul mit Füllkörper aus St. Petersburg Material mit Makroporen bis 250 μm (Annahme eines mittleren Porendurchmessers von 160 μm bzw. einer mittleren Spalthöhe von 80 μm) und Mikroporen von 1 μm Durchmesser bzw. Spaltweite

Flussraten	polare Phase unpolare Phase	Beispiel 1		Beispiel 2	
		10 mL min ⁻¹ 0,04 mL min ⁻¹		0,20 mL min ⁻¹ 100 mL min ⁻¹	
Porenform		Kreiskapillaren	Spaltöffnungen	Kreiskapillaren	Spaltöffnungen
unpolare Fluidphase		Luft			
Kapillardruck ⁺ der Wasserphase in den Mikroporen [Pa]		-128.000	-64.000	-128.000	-64.000
Druckgradient bei Fluss der polaren Phase durch die Makroporen* [Pa]		147	880	3	18
Druckgradient bei Fluss der unpolaren Phase durch die Mikroporen* [Pa]		63	24	159.000	59.458
unpolare Fluidphase		Hexan			
Kapillardruck ⁺ der Wasserphase in den Mikroporen [Pa]		-188.000	-94.000	-188.000	-94.000
Druckgradient bei Fluss der polaren Phase durch die Makroporen* [Pa]		147	880	3	18
Druckgradient bei Fluss der unpolaren Phase durch die Mikroporen* [Pa]		1.100	414	2.760.000	1.034.066

* für die Berechnung wurden die Viskositätswerte der reinen Fluide bei 20°C und 1.013hPa verwendet

+ berechnet für eine reine Wasserphase

Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten der unpolaren Phase oder bei Verwendung höher viskoser Fluide übersteigt der erforderliche Druckgradient die in Gleichung 4.05 formulierte Bedingung. Größere Strömungsgeschwindigkeiten lassen sich mit größeren Mikroporen erreichen. Berechnet auf einen Mikroporendurchmesser von 2 μm halbiert sich zwar der Kapillardruck, der erforderliche Druckgradient für die Passage der Mikroporen sinkt um den Faktor vier. Die erlaubte Fließgeschwindigkeit der unpolaren verdoppelt sich. Trotz geringeren Kapillardrucks bewirkt eine Vergrößerung der Mikroporen also zunächst eine Erweiterung des Arbeitsbereichs des Moduls. Die Form der Poren spielt hierbei eine untergeordnete Bedeutung, die Druckverhältnisse im realen System bewegen sich zwischen den für Kapillaren mit Kreisquerschnitt und den für Spaltöffnungen berechneten Werten.

Unter Verwendung des Modells der sich kreuzenden Kapillarbündel lässt sich ein weiter Arbeitsbereich für Druck- bzw. Flussverhältnisse ermitteln, der eine kontinuierliche Extraktion im Zellmodul ermöglicht. Das Modell lässt sich auch auf elliptische Kapillaren anwenden. Durch Anheben des Ausgangsdrucks der polaren Phase lässt sich der mögliche Flussratenbereich zusätzlich erweitern. Dennoch bleibt das Modell mit der Vorstellung glatter, unverzweigter Kapillaren eine grobe Näherung. Vor allem die Gleichsetzung der Kontaktfläche mit der minimalen Phasen-

grenzfläche ist nur unzureichend mit dem Modell der gekreuzten Kapillarbündel vereinbar. Selbst bei Annahme ovaler Kapillaren kann nur ein deutlich geringerer Teil der Mantelfläche als Kontaktfläche genutzt werden. Die tatsächlichen Kapillarradien müssen also deutlich geringer sein. Zudem ist die reale Porenstruktur durch ein wesentlich komplexeres Aussehen gekennzeichnet. Da das Material keine Vorzugsrichtungen aufweist, müssen die Kapillaren ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Eine Anpassung des Modells auf ein System verknüpfter Kapillaren wird im Folgenden beschrieben.

4.1.4 Dreidimensionales Netz orthogonal verknüpfter Kapillaren für den Fluss der polaren Phase

Um dem Flussverhalten im Zellblock Rechnung zu tragen, werden Kapillaren in allen drei Raumrichtungen benötigt, die über Knotenpunkte verknüpft sind.

Da das Material in den verwendeten Zelldimensionen (etwa 1 bis 2 cm³) einheitliches Verhalten zeigt, wird eine große Anzahl solcher Vernetzungsknoten pro Kubikzentimeter des Materials benötigt. Die Oberfläche der verknüpften Kapillaren ist bei gleichem Volumen also kleiner als die Oberfläche nicht verbundener Kapillaren. Um die minimale Phasengrenzfläche zu erreichen, muss der Durchschnittsradius verringert werden.

In einem erweiterten Modell sollen die im Zellkörper auftretenden Bedingungen genauer betrachtet werden. Ohne auf das der unpolaren Phase vorbehaltene mikroporöse Netzwerk einzugehen, werden zunächst Bündel in gleichmäßigem Abstand orthogonal verlaufender Kapillaren zu einem der polaren Phase zugänglichen Makroporengitter verknüpft. Wie

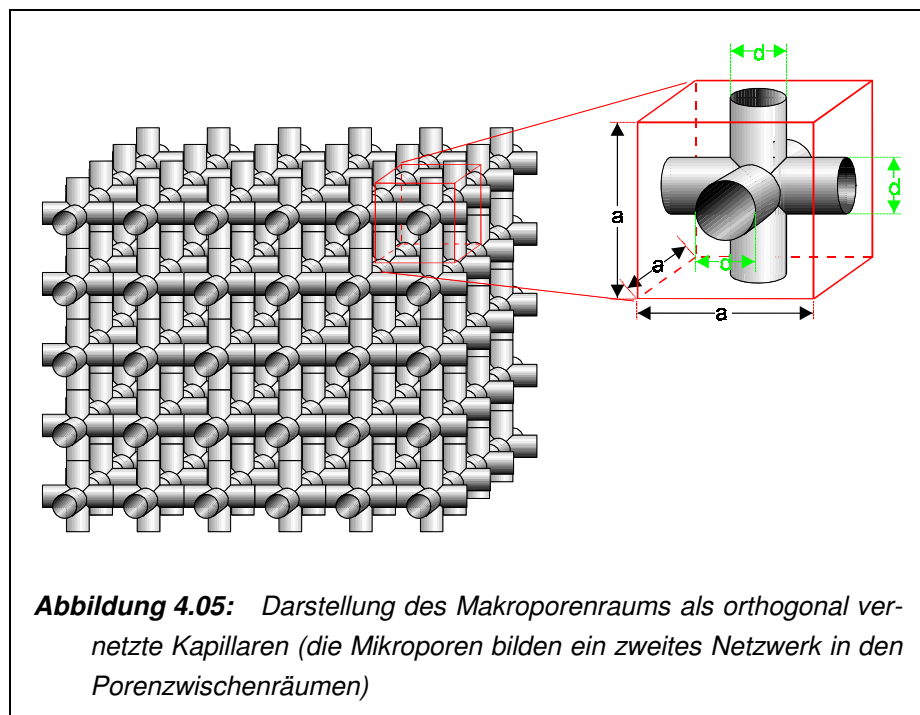


Abbildung 4.05 verdeutlicht, ist jeder Knotenpunkt oktaedrisch von sechs weiteren Knoten umgeben, mit welchen er durch sechs Kapillarstücke verbunden wird. Der sich so ergebende Block lässt sich in jeweils einen Verknüpfungsknoten umgebende Würfel einheitlicher Kantenlänge $a_{\text{Einheitswürfel}}$ zerlegen.

Die Würfel weisen jeweils den gleichen Phasenanteil auf wie der gesamte Block. Auch das Verhältnis von Phasenvolumen und Phasengrenzfläche entspricht den empirisch für das Material ermittelten Werten.

Das Volumen der Makroporenräume im Einheitswürfel ergibt sich aus der Summe des Volumens der sechs Kapillarendstücke zuzüglich dem Volumen eines, den Verknüpfungsknoten bildenden Kugelrumpfs.

$$V_{\text{Knoteneinheit}} = V_{\text{Kugel}} - 6 \cdot V_{\text{Kugelkappe}} + 6 \cdot V_{\text{Kapillarendstück}} \quad 4.28$$

In entsprechender Weise lässt sich auch die Oberfläche der betrachteten Knoteneinheit beschreiben:

$$A_{\text{Knoteneinheit}} = A_{\text{Kugel}} - 6 \cdot A_{\text{Kugelkappe}} + 6 \cdot A_{\text{MantelflächeKapillarendstück}} \quad 4.29$$

Unter Verwendung der oben ausgeführten Grenzwertbedingung wird auch hier die minimale Phasengrenzfläche der polaren Phase gleich der ermittelten Phasenkontaktfläche gesetzt. Da sich Volumen- und Kontaktflächenverhältnis im Würfel nicht von den für den gesamten Block ermittelten unterscheiden, erhält man

$$\frac{A_{\text{Kontakt}}}{V_{\text{Phasenvolumen}}} = \frac{z \cdot A_{\text{Knoteneinheit}}}{z \cdot V_{\text{Knoteneinheit}}} = \frac{A_{\text{Knoteneinheit}}}{V_{\text{Knoteneinheit}}} \quad 4.30$$

und

$$\frac{V_{\text{Phasenvolumen}}}{V_{\text{Block}}} = \frac{z \cdot V_{\text{Knoteneinheit}}}{z \cdot V_{\text{Würfel}}} = \frac{V_{\text{Knoteneinheit}}}{V_{\text{Würfel}}} \quad 4.31$$

Für ein Netzwerk aus drei sich orthogonal kreuzenden Kapillarbündel ergibt sich danach ein einheitlicher maximaler Kapillarradius von knapp 70 µm. Mit einer Kantenlänge einer Würfeinheit von gut 360 µm werden für einen Kubikzentimeter des Materials 21.000 Würfel ermittelt. Der Flussquerschnitt der Phase ist mit 11% der Blockfläche deutlich geringer als der über das einfachere Modell ermittelte.

Der Druckverlust des polaren Fluids bei Passage des Blocks muss also nach oben korrigiert werden. Zur Aufrechterhaltung eines Volumenstroms von 10 mL min⁻¹ durch die verwendete Zelle wird hiernach ein Druckgradient von etwa 450 Pa benötigt.

Wird nur die Hälfte der Grenzfläche zum Austausch genutzt, muss der als Phasengrenzfläche angenommene Wert verdoppelt werden. Damit halbiert sich der Durchschnittsradius, der zum Durchfluss nötige Druckgradient vervierfacht sich. Die Abhängigkeit veranschaulicht die Notwendigkeit eines hohen Bedeckungsgrades der Oberfläche der polaren Phase mit der zweiten Fluidphase.

4.1.4.1 Phasenverteilung im Modell

Die Aufnahmen des verwendeten PTFE zeigen die Oberfläche der Makroporen als weitgehend zerklüftete Oberfläche (s. Abb. 4.07). Runde, etwa 6 μm hohe „Noppen“ bedecken die innere Oberfläche der Makroporen in Abständen von etwa 2 bis 8 μm . Zwischen ihnen ergibt sich ein gewölbtes, zweidimensionales Netz an zum Poreninnenraum offenen Kanälen von etwa 4 bis 8 μm Breite. Die Poren selber weisen große Unterschiede in Gestalt und Größe auf und lassen nur selten weiterführende Verbindungen erkennen. Die Mikroporen von etwa 1 μm Durchmesser sind auf den Aufnahmen nicht eindeutig zu erkennen, jedoch fällt eine feine Unterstruktur der PTFE-Oberfläche zwischen und teilweise auch auf den Noppen auf, bei der es sich um Porenöffnungen handeln könnte.

Die beobachtete Unterstruktur erlaubt zwei gegensätzliche Annahmen:

1. Die die Makroporen durchströmende polare Flüssigphase dringt in die Kanäle zwischen den Noppen vor und vergrößert somit die Phasenoberfläche gegenüber der glatten Kapillare um ein Vielfaches. Auch bei nur teilweiser Ausnutzung der Phasengrenze zum Stoffaustausch ist das Erreichen der experimentell ermittelten Kontaktfläche möglich. Das unpolare Fluid, ob Gas oder Flüssigkeit, durchströmt das mit Mikroporen durchzogene PTFE wobei unpolare Phase wie PTFE jeweils 37% des Volumens betragen. Bei gleichmäßiger Verteilung der Poren sollte die Kontaktfläche zwischen den Phasen etwa 50% der Makroporenoberfläche ausmachen.

Anders als bei der glattwandigen Kapillare ist das Strömungsverhalten der polaren Phase nicht mehr durch die *Hagen - Poisseuillesche Gleichung* zu beschreiben. Neben dem freien Strömungsraum im Poreninneren ergeben sich zwischen den Noppen Randbereiche, in denen die Reibungskräfte verstärkt zum Tragen kommen. Der zum Durchleiten einer Fluidphase benötigte Druck steigt gegenüber dem in der freien Kapillare benötigten an. Der Druckgradient bewegt sich zwischen dem zum Passieren einer glattwandigen Kapillare gleichen Durchmessers und dem zur Passage einer glattwandigen Kapillaren mit um die Noppenhöhe vermindertem Radius benötigten.

Bezogen auf einen Wasserfluss von 10 mL min^{-1} durch das verwendete Zellmodul erhält man einen Druckabfall zwischen 450 und 540 Pa. Dem notwendigen Eingangsdruck der polaren Phase ist der zum Eindringen in die Noppenzwischenräume erforderliche Kapillardruck hinzu zu rechnen. Für den relativ weiten Noppenabstand von 8 μm erhält man etwa 165 hPa in einem System mit gasförmigem Fluid als unpolare Phase und 245 hPa mit einer Hexanphase als unpolares Fluid. Die maximalen Fließgeschwindigkeiten der unpolaren Phase sind entsprechend Gl. 4.05 nach unten zu korrigieren.

Der Fluss des unpolaren Fluids durch die Mikroporen ist mit dieser Vorstellung nur unter Schwierigkeiten zu erklären. Um auch die Kontaktstellen an den Noppenenden erreichen zu können, muss die unpolare Phase auch diese komplett durchfließen, ohne dass es zur

Bildung merklicher Totvolumina kommt, die im Gebrauch der Zelle zu Verschleppungen führen würde.

2. Ein gänzlich anderes Bild ergibt sich, wenn der Druck der polaren Phase zu gering bleibt, den Kapillardruck zum Eindringen in das Kanalnetz zwischen den PTFE-Noppen zu überwinden. Sie bleiben dann einer unpolaren Phase vorbehalten. Der Kapillardurchmesser verringert sich um die doppelte Noppenhöhe. Die Phasengrenzfläche der polaren Phase entspricht nahezu der Kontaktfläche zwischen den Phasen. Neben den eigentlichen Mikroporen füllt die unpolare Phase auch die zwischen den PTFE-Noppen aufgespannten Kanäle.

Der Druck der Wasserphase darf in diesem Fall den der unpolaren um nicht mehr als 160 hPa (Luft als 2. Phase) bzw. etwa 240 hPa (Hexan als 2. Phase) übersteigen, da sie sonst in die Noppenzwischenräume eindringen würde. Auch ohne eine zweite – unpolare – Phase können in einem solchen System Wasserströme von 3 mL min^{-1} erzielt werden, ohne dass das polare Fluid die in den Noppenzwischenräumen befindliche Luft verdrängt. Die Gleichsetzung der Oberfläche der polaren Phase mit der dem Austausch zur Verfügung stehenden Kontaktfläche entspricht diesem Fall. Der hohe Volumenanteil der unpolaren Phase von etwa 37% des Blockvolumens ist mit der Ausfüllung dieser Noppenzwischenräume allein kaum zu erklären. Vielmehr setzt sich der Phasenraum aus den eigentlichen Mikroporen mit etwa $1 \mu\text{m}$ Durchmesser, den größeren Freivolumina im Zellblock, die jedoch nur durch Zugänge im Mikromaßstab passierbar sind und den nur der unpolaren Phase zugänglichen Randbereichen der Makroporen zusammen. Eine klare Zuordnung der Volumenanteile kann mit den durch Auswage der gefüllten Zelle gewonnenen Daten nicht getroffen werden.

Auch die Vorstellung eines orthogonalen Gitters kann die Fließverhältnisse in einem ungeordneten System aus miteinander verbundenen, unterschiedlich großen und geformten Aggregaten nur in grober Näherung wiedergeben. Obwohl das Modell das Makroporennetz im Zellblock qualitativ besser beschreibt als das der Kapillarbündel, bleibt die Verteilung der unpolaren Phase im Zellblock unklar. Dennoch erweisen sich die Überlegungen zur Verteilung der unpolaren Phase im porösen Material und zur Kontaktfläche der Phasen als äußerst hilfreich, dass erstaunlich effektive Extraktionsverhalten im CM-Block zu verstehen.

Im Folgenden soll mit einem praxisorientierten Flussmodell versucht werden, Verhalten und Druckgradienten der polaren Phase im Block realistischer darzustellen. Die Phasenverteilung der unpolaren Phase wird anhand der oben formulierten Vorstellungen überprüft.

4.1.5 Modell der dichten Schüttung für das Fließverhalten des polaren Fluids

Eine bessere Annäherung an die tatsächlichen Flussverhältnisse wird durch Vergleich mit einer Sickerströmung durch eine Schüttung eines körnigen Mediums erreicht. Der Austauschkörper aus miteinander verbundenen mikroporösen PTFE-Aggregaten entspricht in seinem Aufbau einer solchen Schüttung, durchsetzt mit unterschiedlich großen und ausgerichteten Spalten.

Wie zuvor wird zunächst nur die Strömung der polaren Phase durch die Makroporen betrachtet.

Eine Strömung durch eine Schüttung gleichartiger Körper, wie beispielsweise ein Sandfließbett oder eine Füllkörperkolonne, lässt sich in Analogie zur reibungsfreien oder idealen Strömung beschreiben [46]. Zur Bestimmung des Flussverhaltens erweist sich die Porosität ε der Schüttung, oder hier des Austauschkörpers, als sinnvoll, die als Verhältnis von Poren- und Spaltenvolumen und dem Gesamtvolumen der Schüttung oder des porösen Körpers definiert ist.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Spalten / Poren}}}{V_{\text{gesamt}}} = \frac{V_{\text{Phase}}}{V_{\text{gesamt}}} \quad 4.32$$

Bei gleichmäßigem Aufbau des Materials gilt für genügend dünne Schichten:

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{Spalten / Poren}}}{A_{\text{Querschnitt}}} \quad 4.33$$

Dem gemessenen Volumenstrom steht als Strömungsquerschnitt die Querschnittsfläche der Spaltöffnungen zur Verfügung, so dass sich aus dem obigen Zusammenhang für die Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} durch den Block schreiben lässt:

$$\dot{V} = A_{\text{Spalten / Poren}} \cdot \bar{u} = \varepsilon \cdot A_{\text{Blockquerschnitt}} \cdot \bar{u} = A_{\text{Blockquerschnitt}} \cdot \bar{u}_{\text{frei}} \quad 4.34$$

wenn \bar{u}_{frei} die Geschwindigkeit im schüttutfreien Querschnitt bezeichnet. Für den Druckverlust erhält man so eine der einfachen Spaltströmung (s. Gl. 4.18) analoge Beziehung:

$$\Delta p_{\text{Phase}} = \frac{12 \cdot \eta_{\text{Phase}} \cdot l_{\text{Schüttung / Block}} \cdot \dot{V}_{\text{Phase}}}{\varepsilon \cdot h_{\text{Spalt}}^2 \cdot A_{\text{Schüttung / Block}}} \quad 4.35$$

Die Spalthöhe h_{Spalt} ist durch die Definition des mittleren gleichwertigen Spaltdurchmessers \bar{d}_{gl}

$$\bar{d}_{\text{gl}} = 2 \cdot h_{\text{Spalt}} = 4 \cdot \frac{V_{\text{Spalten / Poren}}}{A_{\text{Spaltoberfläche}}} \quad 4.36$$

mit den empirisch bestimmbaren Parametern Spaltvolumen und Spaltoberfläche verknüpft. Auch der mittlere Korndurchmesser d_k ist aus dem Verhältnis von Porenvolumen und –oberfläche zugänglich. Für kugelförmiges Schüttgut erhält man:

$$\bar{d}_k = \frac{1}{6} \frac{\pi \cdot d^3}{\pi \cdot d^2} = 6 \cdot \frac{V_{\text{Korn}}}{A_{\text{Korn}}} = 6 \frac{(1 - \varepsilon) \cdot V_{\text{Schüttung / Block}}}{A_{\text{Spaltoberfläche}}} \quad 4.37$$

Mit Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung unterschiedlicher Korngrößen und –formen erhält man für eine dichte Schüttung nach Barth [46]:

$$\frac{\Delta p_{\text{Phase}}}{l_{\text{Block}}} = \frac{4}{75} \frac{\lambda \cdot \rho_{\text{Phase}}}{\varepsilon^4 \cdot \bar{d}_k \cdot \Phi} \left(\frac{\dot{V}_{\text{Phase}}}{A_{\text{Schüttung / Block}}} \right)^2 \quad 4.38$$

Der Formfaktor Φ ist für Körner ungleichmäßiger Form und Größe mit 0,77 zu setzen; ρ bezeichnet die Dichte der fließenden Phase. Der Widerstandsbeiwert λ errechnet sich aus dem Formfaktor α , der im vorliegenden Fall ungleichmäßiger Formgebung und geringer Reynoldszahlen auf 210 festzusetzen ist, und einer effektiven Reynoldszahl Re' :

$$\lambda = \frac{\alpha}{(Re')^{0,16}} \quad 4.39$$

mit

$$Re' = \frac{0,6 \cdot \bar{d}_k \cdot \Phi \cdot \rho_{\text{Phase}}}{(1 - \varepsilon) \cdot \eta_{\text{Phase}}} \left(\frac{\dot{V}_{\text{Phase}}}{A_{\text{Schüttung / Block}}} \right) \quad 4.40$$

Die Reynoldszahl, die das für die Strömung charakteristische Verhältnis aus Trägheits- und Reibungskräften widerspiegelt, wird über den gesamten Schüttungsbereich ermittelt. Die effektive Reynoldszahl berücksichtigt Form- und Größenverteilung der Schüttkörner sowie die Porosität der Schüttung. Für die Druckverlustgleichung erhält man:

$$\frac{\Delta p_{\text{Phase}}}{l_{\text{Block}}} = \frac{4}{405} \cdot \frac{\alpha \cdot \rho_{\text{Phase}} \cdot A_{\text{Spaltoberfläche}}}{(Re')^{0,16} \cdot \varepsilon^4 \cdot \Phi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot V_{\text{Schüttung / Block}}} \cdot \left(\frac{\dot{V}_{\text{Phase}}}{A_{\text{Schüttung / Block}}} \right)^2 \quad 4.41$$

Wird die Spalt- oder Porenoberfläche $A_{\text{Spaltoberfläche}}$, im Falle des Austauschkörpers also die Phasenoberfläche der polaren Phase, wie zuvor mit der Phasenkontakfläche gleichgesetzt, errechnet sich für die verwendete Zelle bei einem Volumenstrom von 10 mL min^{-1} ein Druckgradient von etwa 300 Pa. Der mittlere gleichmäßige Durchmesser der Makroporen liegt wie bei dem Modell der Kapillarbündel bei ca. 160 μm .

Im Modell der Schüttung wurde das anschauliche Kapillarbündel-Modell dem realen Flussverhalten der polaren Phase angepasst. Auf eine klare Porenstruktur wird bewusst verzichtet. Mit Hilfe von

Korrekturfaktoren wird eine praxisnahe Beschreibung des Strömungsverhaltens erreicht, die den variablen Einsatzmöglichkeiten des Materials gerecht wird. Der Druckgradient zum Durchfluss einer Fluidphase durch das als Kornzwischenräume in einer Schüttung beschriebene Makroporennetz liegt in der Größenordnung der für ein Bündel Kreiskapillaren erhaltenen Werte, berücksichtigt aber wie das Modell orthogonal verknüpfter Kapillaren das von der Raumrichtung unabhängige Strömungsverhalten im Block.

Für die Verteilung der unpolaren Fluidphase ergeben sich die bereits unter Punkt 4.1.4.1 beschriebenen Möglichkeiten, die im Folgenden genauer betrachtet werden sollen.

4.1.6 Phasenverteilung des unpolaren Fluids

Wie die Strömung der polaren Phase kann auch der Fluss einer unpolaren Phase durch die Mikroporen mit dem Schüttungsmodell beschrieben werden. Mit dem aus Gleichung 4.37 erhaltenen Zusammenhang der mittlerem Korn- und Spaltendurchmesser

$$\bar{d}_k = \frac{3}{2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \bar{d}_{gl} \quad 4.42$$

lässt sich der Gradient eines durch die Mikroporen des Zellkörpers strömenden Fluids berechnen. Während eine Gasphase selbst bei Fließgeschwindigkeiten von mehr als 1 L min^{-1} durch $1 \mu\text{m}$ weite Poren keine Beschränkungen erfährt, erlaubt die in Gleichung 4.01 formulierte Begrenzung einer unpolaren Hexanphase in den gleichen Mikroporen nur eine Geschwindigkeit von etwa 10 mL min^{-1} .

Höhere Fließgeschwindigkeiten sind unter der Annahme möglich, dass die Noppenzwischenräume als Flusskanäle für die unpolare Phase zur Verfügung stehen. Bei gleichbleibend 10 mL min^{-1} für die polare Phase, lässt sich für eine unpolare Hexanphase eine maximale Flussgeschwindigkeit von etwa 90 mL min^{-1} errechnen.

Da die absoluten Drücke der beiden fließenden Medien im Austauschkörper nicht zugänglich sind, ist eine eindeutige Zuordnung der Flussverhältnisse nach wie vor nicht möglich. Die in der Praxis erzielbaren Flussraten legen jedoch eine Ausfüllung der Noppenzwischenräume durch die unpolare Phase nahe.

4.1.6.1 Grenzflächenspannungen und Benetzungsverhalten im Zellkörper

Eine Betrachtung der Benetzungsspannungen $\sigma_{\text{Benetzung}}$ der PTFE-Oberfläche, gegeben aus der Differenz der Oberflächenspannung des Festkörpers σ_s und der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit γ_{sl} zeigt nach [47]

$$\sigma_{\text{Benetzung}} = \sigma_s - \gamma_{sl} \quad 4.43$$

für die Benetzung einer glatten PTFE-Oberfläche mit einer Wasserphase sowohl gegenüber Luft als auch gegenüber Hexan als zweiter Flüssigphase negative Werte (vgl. auch Kapillardrücke in Tab. 4.01). Das Wasser benetzt die Oberfläche nur in geringem Maße. Während zwischen Gas und PTFE faktisch keine Wechselwirkungen auftreten, bewirkt die Adhäsion bei der Hexanphase die Ausbildung eines Benetzungsfilms, was die Gleichsetzung von Makroporenfläche und Kontaktfläche im Modellansatz stützt. Die Ausbildung von Flusskanälen der unpolaren Phase zwischen den Noppen entlang der Makroporenwandung unter Bildung glattwandiger, unregelmäßig verzweigter Durchlässe wechselnder Durchmesser, wie es das Modell der Sickerströmung voraussetzt, wird bestärkt.

Berücksichtigt man die Oberflächenstruktur in den Makroporen des PTFE-Blocks, wird deutlich, dass die Benetzung des Materials mit einer polaren Flüssigkeit zusätzlich erschwert wird.

Die PTFE-Oberfläche gleicht in ihrem Aussehen einem Blatt der für ihr ausgeprägt wasser- und schmutzabweisendes Verhalten bekannten Lotusblume (*Nelumbo nucifera*). Die mit hydrophobem Wachs bedeckten Noppen an der Oberfläche des Blattes verhindern effektiv eine Benetzung. Wassertropfen, die auf das Blatt treffen, rollen über die Noppenspitzen ab, wobei sie aufliegende Schmutzpartikel mit sich nehmen. Dieser nach der Pflanze benannte Selbstreinigungseffekt findet zunehmende Anwendung bei der Oberflächenbehandlung [49].

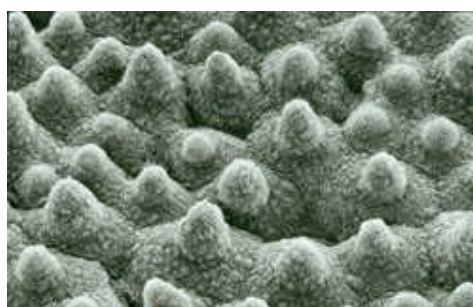


Abbildung 4.06: Noppen auf der Oberfläche eines Lotusblattes [48]

Der Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen eines Lotusblattes (Abbildung 4.06) und des St. Petersburger PTFE-Materials mit Makroporen bis 500 μm (Abbildung 4.07) verdeutlicht die Ähnlichkeit.

Wie die Aufnahme des PTFE-Austauschkörpers (s. auch Anhang A1) zeigt, ist das poröse Material aus unregelmäßigen, zumeist ellipsoiden Körnern mit durch Besatz mit „Noppen“ oder „Zotten“ stark vergrößerter Oberfläche aufgebaut. Zwischen ihnen ergibt sich ein unregelmäßiges Netz aus bis zu 300 μm großen Zwischenräumen mit ungleichmäßig rauer Oberfläche. Wesentlich kleinere Spalte ohne klar definierbare Durchmesser durchziehen die Körner in ebenfalls unregelmäßiger Weise. Da die raue Struktur der Korn-

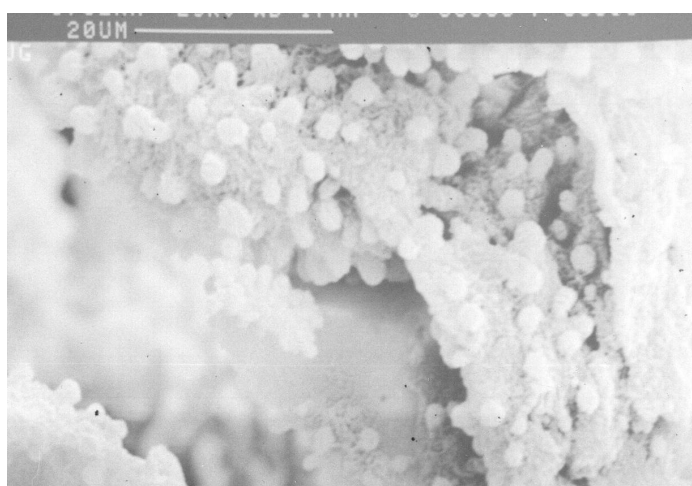
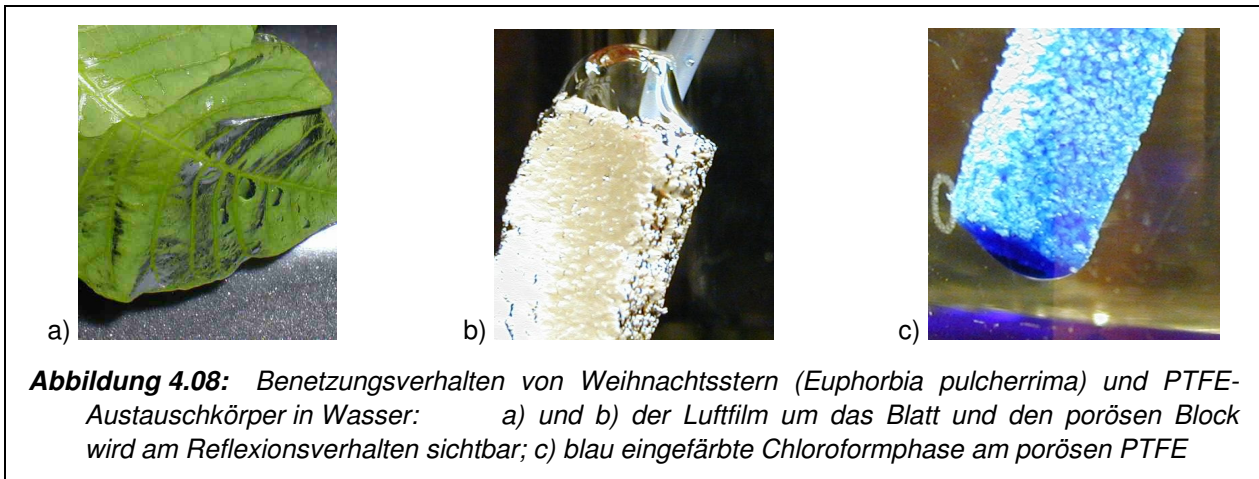


Abbildung 4.07: Oberfläche der Makroporen des St. Petersburger PTFE-Materials mit Poren bis 500 μm Durchmesser in 1.320facher Vergrößerung

oberfläche keine großflächigen Kontaktstellen zulässt, ergeben sich durchlässige Zwischenräume mit Durchmessern mehrerer Mikrometer.

Die schlechte Benetzbarkeit ist auch bei Eintauchen des strukturierten, hydrophoben Materials in ein mit Wasser gefülltes Gefäß zu beobachten. Wie bei dem Blatt des ebenfalls einen Lotus-Effekt aufweisenden Weihnachtssterns (*Euphorbia pulcherrima*, Abb. 4.08 a) wird um den eingetauchten PTFE-Block ein Gasfilm erkennbar (Abb. 4.08 b). An der Luft-Wasser-Grenzschicht tritt Totalreflexion auf. Auch die blau eingefärbte unpolare Flüssigphase bildet im Wasser einen den Block komplett bedeckenden Film.



Mit Hilfe des Ansatzes der Sickerströmung konnte ein Modell erhalten werden, das das Fließverhalten der polaren Phase in den Makroporen in guter Näherung beschreibt. Obwohl Kapillardrücke und Druckgradienten keine eindeutige Zuordnung der Phasen zulassen, legen die Betrachtung der Adhäsionskräfte und der Vergleich mit dem Lotus-Effekt eine voll ausgebildete Filmphase des unpolaren Fluids entlang der Makroporenwandungen nahe [50].

Abbildung 4.09 zeigt eine schematische Darstellung der Phasenverteilung im Block. Während die größeren Poren von einer polaren Phase durchströmt werden können, bleiben kleinere Durchgänge frei, da der Druck der polaren Phase nicht zur Überwindung des Kapillardrucks ausreicht. Die Wandfläche wird nicht benetzt. Die Noppenzwischenräume im Randbereich sowie in den Kontaktbereichen zwischen den Körnern stehen dem Fluss eines unpolaren Fluids offen. Ein Benetzungs-

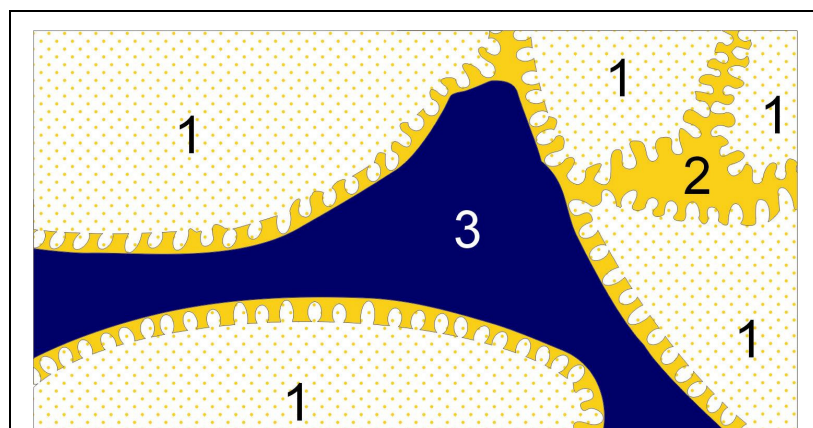


Abbildung 4.09: Schematische Darstellung der Phasenverteilung im Austauschkörper: (1) PTFE-Korn mit Mikroporen des Durchmessers 0,5-1 µm durchzogen, (2) nur der unpolaren Flussphase zugängliche Zwischenkorn- und Kornrandbereiche, (3) Fließbereich der polaren Phase (Makroporenraum)

film bedeckt die Noppenkuppen. An dieser geglätteten Makroporenoberfläche stehen beide Phasen in Kontakt, Austauschprozesse können stattfinden. Die Bewegung der Phasen durch den PTFE-Block wird als Sickerströmung durch eine körnige Schüttung von Teilchen ungleichmäßiger Größe und Form beschrieben.

4.2 Extraktionsführung durch Steuerung der Phasenflüsse

Der Vergleich der in der CM-Zelle ablaufenden Prozesse mit einer chromatographischen Trennung lässt einige Gemeinsamkeiten erkennen. So entsprechen die Zellverhältnisse bei stopped-flow-Betrieb weitgehend denen einer chromatographischen Säule. Die Wanderungsgeschwindigkeit U einer in der Fließphase gelösten Komponente i lässt sich mit

$$U_i = \frac{u_{\text{mobilePhase}}}{1 + k_i \cdot \left(\frac{V_{\text{stationärePhase}}}{V_{\text{mobilePhase}}} \right)} \quad 4.44$$

beschreiben [51]. Neben der linearen Fließgeschwindigkeit u der mobilen Phase sind das Phasenverhältnis von mobiler und stationärer Phase sowie der Verteilungskoeffizient k der Komponente i zwischen den beiden Phasen von Bedeutung. Auch beim Fluss beider Phasen bei der Extraktion in der Zelle bleibt Gleichung 4.44 erhalten, wenn das Extraktionsmittel mit der stationären und die zu extrahierende Phase mit der mobilen gleichgesetzt wird. Das Volumen der jeweiligen Phase ist durch das der Phase zur Verfügung stehende Porenvolumen gegeben.

Die zum Durchqueren des Austauschkörpers benötigte Zeit t_{U_i} beträgt für die gelöste Komponente i

$$t_{U_i} = \frac{l}{U_i} \quad 4.45$$

mit der Länge l des Austauschkörpers in Fließrichtung der die gelöste Komponente mitführenden Phase. Die Verweilzeit der Komponente in der Zelle, also die der Extraktion zur Verfügung stehende Zeit, ist demnach von ihrem Verteilungskoeffizienten k_i zwischen den beiden Fluiden abhängig.

In analoger Weise erhält man für die Wanderungsgeschwindigkeit W des Analyten i mit dem Extraktionsmittel:

$$W_i = \frac{u_{\text{Extraktionsmittel}}}{1 + \frac{1}{k_i} \cdot \left(\frac{V_{\text{Lösungsphase}}}{V_{\text{Extraktionsmittel}}} \right)} \quad 4.46$$

Für die zum Durchqueren des Zellkörpers mit der Extraktionsphase benötigte Zeit t_{W_i} gilt:

$$t_{W_i} = \frac{h}{W_i} \quad 5.47$$

mit h für die von der Phase im Austauschkörper zurückgelegte Strecke.

Das Verhältnis dieser Retentionszeiten bestimmt den Verlauf der Extraktion. Ist die zum Passieren der Zelle in seiner ursprünglichen Matrix von einem Analyten benötigte Zeit t_{U_i} größer als die zum Abtransport des extrahierten Analyten benötigte t_{W_i} , erhält man eine vollständige Extraktion.

Anderenfalls ist die der Extraktion zur Verfügung stehende Zeit zu gering, die Gesamtmenge der Komponente i zu extrahieren. Man erhält ein stabiles Flussgleichgewicht, der extrahierte Anteil wird vom Phasenflussverhältnis bestimmt.

Mit den in Gleichung 4.44 bis 4.47 dargestellten Zusammenhängen lassen sich die Retentionszeiten nach

$$t_{U_i} = \frac{(V_{\text{Lösungsphase}} + V_{\text{Extraktionsmittel}} \cdot k_i)}{\dot{V}_{\text{Lösung}}} \quad 4.48$$

und

$$t_{W_i} = \frac{(V_{\text{Lösungsphase}} + V_{\text{Extraktionsmittel}} \cdot k_i)}{k_i \cdot \dot{V}_{\text{Extraktionsmittel}}} \quad 4.49$$

beschreiben [52]. Damit folgt für die vollständige Extraktion (entspricht der vollständigen Isolation der Komponente in der Chromatographie, $t_{U_i} > t_{W_i}$),

$$\frac{\dot{V}_{\text{Lösungsphase}}}{\dot{V}_{\text{Extraktionsmittel}}} < k_i \quad 4.50$$

und für das Fließgleichgewicht bei unvollständiger Extraktion ($t_{U_i} < t_{W_i}$),

$$\frac{\dot{V}_{\text{Lösungsphase}}}{\dot{V}_{\text{Extraktionsmittel}}} > k_i \quad 4.51$$

Bei gegebenem Verteilungskoeffizienten lässt sich die Extraktion also über das Flussratenverhältnis steuern. Hohe Anreicherungsraten werden so möglich, da die Volumenströme um einen Faktor von 100 oder mehr variieren können. Aufgrund dieser hohen Anreicherung sowie der problemlosen Separierung der Fluidphasen am Zellausgang kann das benötigte Lösungsmittelvolumen gegenüber dem Batch-Verfahren beträchtlich reduziert werden. So reichen häufig bereits unter 100 μL für eine erfolgreiche Extraktion aus. Auch das benötigte Probenvolumen kann in vielen Fällen reduziert werden.