

## 4. Experimenteller Teil I - Charakteristische Eigenschaften der Chromatomembran-Zelle

### 4.1 Ermittlung der Phasenkontaktfläche in der Chromatomembran-Zelle

#### 4.1.1 Prinzip

Als Grundlage für die Bestimmung der Phasenkontaktfläche wurde eine Phasengrenzflächenreaktion, die Verseifung von in Chlorbenzol gelöstem Benzoylchlorid mit wäßriger Natriumhydroxid-Lösung, verwendet. Bei dieser Reaktion ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Größe der Phasengrenzfläche.

Die verwendete Verseifung ist eine  $S_N2$ -Reaktion. Dabei ist der nucleophile Angriff des  $\text{OH}^-$ -Ions geschwindigkeitsbestimmend (1.Schritt), bei dem der Sauerstoff des Hydroxidions an den Kohlenstoff des Benzoylchlorids bindet. Gleichzeitig wird die Bindung zwischen dem Chlor und diesem Kohlenstoff gelockert. Der darauffolgende schnelle Schritt besteht in einer Spaltung der Kohlenstoff-Chlor-Bindung (Abb. 4-1).

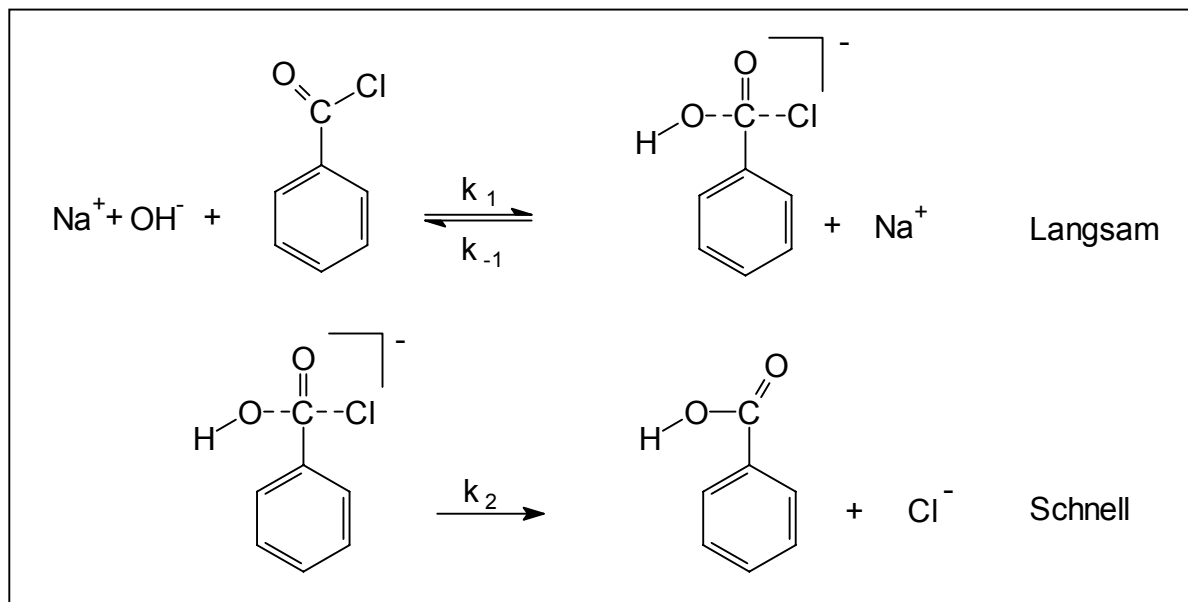


Abb. 4-1. Reaktionsmechanismus der Verseifung von Benzoylchlorid mit Natriumhydroxid.

Bei dieser Reaktion liegt das Edukt Natriumhydroxid in großem Überschuß vor, so daß sich die Konzentration dieses Stoffes während der Reaktion praktisch nicht ändert; die Reaktionsgeschwindigkeit wird allein durch die Konzentration des zweiten Edukts, Benzoylchlorid, bestimmt. Das heißt, die Reaktion kann als **Reaktion pseudo-erster Ordnung** aufgefaßt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser chemischen Reaktion, also die zeitliche Änderung der durch die Reaktion verursachten Stoffmengenkonzentration von Benzoylchlorid, ist abhängig von

- der tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeit,
- der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und
- der Kontaktfläche, an der die Verbindungen miteinander reagieren.

Ziel von **Versuchsteil I** ist es, zunächst die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  der Verseifungsreaktion in der CM-Zelle zu ermitteln. Dies geschieht durch die Bestimmung der Verweilzeit  $\tau$  der Natriumhydroxid-Lösung in den Makroporen der CM-Zelle und des Umsatzes  $x$  des Benzoylchlorids. Es wurden mehrere effektive Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, indem die Flußrate und damit die Verweilzeit des in Trichlormethan gelösten Benzoylchlorids variiert wurde.

$$k_{\text{eff}} = \frac{x}{\tau - x \cdot \tau} \quad (23)$$

$k_{\text{eff}}$  : Effektive Geschwindigkeitskonstante  
 $x$  : Reaktionsumsatz  
 $\tau$  : Verweilzeit

Der Verlauf der an der Phasenkontakfläche stattfindenden Reaktion wurde durch Detektion des Benzoylchlorids am Ausgang der organischen Phase mit einem UV/VIS-Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 319 \text{ nm}$  verfolgt.

Um nun die spezifische Phasengrenzfläche  $a$  zu ermitteln, werden folgende Ableitungen durchgeführt [41]: Bei schnellen Reaktionen an Grenzflächen, wie es bei der verwendeten Verseifung der Fall ist, wird die Geschwindigkeit der Reaktion nicht durch die Reaktion selbst, sondern durch die langsamer verlaufende Diffusion der Teilchen zur Grenzfläche bestimmt. Entsprechend dem Fick'schen Gesetz gilt:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot \frac{A}{V} \quad (24a)$$

$D$  : Diffusionskoeffizient  
 $c$  : Stoffmengenkonzentration  
 $t$  : Zeit  
 $x$  : Strecke  
 $A$  : Phasengrenzfläche  
 $V$  : Volumen der Phase

Löst man die Definition des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  nach dem Diffusionskoeffizienten auf:

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (25)$$

$\beta$  : Stoffübergangskoeffizient  
 $\delta$  : Filmdicke der laminaren Grenzschicht

und ersetzt ihn in der Gleichung (24a), erhält man:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt} = \beta \cdot \delta \cdot \frac{dc}{dx} \cdot \frac{A}{V} \quad (24b)$$

In dem durchzuführenden Experiment reagiert ein Teilchen, nachdem es über die Strecke  $x$  (Filmdicke der laminaren Grenzschicht) diffundiert ist. Um nun das Fick'sche Gesetz auf diese Phasengrenzflächenreaktion anzuwenden, wird der Streckengradient  $dr$  als die Filmdicke der laminaren Grenzschicht angesehen und der Stoffmengenkonzentrationsgradient  $dc$  als die Differenz der Stoffmengenkonzentration  $c$  im Innern der Phase und  $c'$  an der Grenzfläche ausgedrückt:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt} = \beta \cdot (c - c') \cdot \frac{A}{V} \quad (24c)$$

$c$  : Stoffmengenkonzentration im Innern der Phase  
 $c'$  : Stoffmengenkonzentration an der Grenzfläche  
 $\beta$  : Stoffübergangskoeffizient

Bei Reaktionen erster Ordnung bzw. pseudo-erster Ordnung läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch:

$$\frac{dc}{dt} = k_r \cdot c' \quad (26)$$

$k_r$  : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

formulieren.

Da die Stoffmengenkonzentration an der Phasengrenzfläche unbekannt ist, führt man eine beobachtbare effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein:

$$\frac{dc}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot c \quad (27)$$

Werden die Gleichungen (26) und (27) nach der Stoffmengenkonzentration im Innern der Phase  $c$  bzw. nach der Stoffmengenkonzentration an der Grenzfläche  $c'$  aufgelöst, in Gleichung (24c) eingesetzt und das Verhältnis aus der Phasengrenzfläche  $A$  und dem Volumen der Phase  $V$

$$\frac{A}{V} = a \quad (28)$$

$a$  : Spezifische Phasengrenzfläche

durch die spezifische Phasengrenzfläche  $a$  ersetzt, so erhält man [40]:

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{a} + \frac{1}{k_r} \quad (29)$$

Um nun die spezifische Phasengrenzfläche  $a$  zu berechnen, müssen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_r$  und der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  bestimmt werden. Dies geschieht im Versuchsteil II.

Im **Versuchsteil II** wird zunächst durch die Bestimmung des Umsatzes der Verseifungsreaktion in einem Rührkessel die effektive Reaktionsgeschwindigkeit  $k_{\text{eff}}$  nach einer vorgegebenen Zeit  $t$  nach der Gleichung für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung [41]

$$k_{\text{eff}} = \frac{\ln\left(\frac{c_1}{c_0}\right)}{t_1 - t_0} \quad (30)$$

$c_1, c_0$  : Stoffmengenkonzentration zum Zeitpunkt  $t_1$  bzw.  $t_0$

ermittelt.

In dem Rührkessel kommt es zu einer Emulgation, und die spezifische Phasengrenzfläche  $a$  lässt sich wie folgt berechnen [51]

$$a = \frac{6 \cdot \Phi_{\text{org}}}{0,047 \cdot (1 + 2,5 \cdot \Phi_{\text{org}}) \cdot d_r \cdot \text{We}^{-0,6}} \quad (31)$$

$d_r$  : Rührerdurchmesser in m  
 $\Phi_{\text{org}}$  : Volumenanteil der organischen Phase  
 $\text{We}$  : Weber-Zahl

Dabei lässt sich der Volumenanteil der organischen Phase  $\Phi_{\text{org}}$  mit

$$\Phi_{\text{org}} = \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{org}} + V_{\text{wäß}}} \quad (32)$$

$V_{\text{wäß}}$  : Volumen der wäßrigen Phase  
 $V_{\text{org}}$  : Volumen der organischen Phase

und die Weber-Zahl  $\text{We}$  mit

$$\text{We} = \frac{\rho \cdot n^2 \cdot d^3}{\sigma} \quad (33)$$

$\sigma$  : Grenzflächenspannung ( $=1,45 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}^2$ )  
 $n$  : Rührerdrehzahl in  $\text{s}^{-1}$   
 $\rho$  : Mittlere Dichte der Emulsion in  $\text{kg/m}^3$

berechnen.

Es wurden mehrere effektive Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}$  und spezifische Phasengrenzflächen  $a$  ermittelt, indem unterschiedliche Volumen-Verhältnisse der wässrigen Phase und der organischen Phase eingesetzt wurden. Wird nun  $1/k_{\text{eff}}$  über  $1/a$  in einem Diagramm aufgezeichnet, so kann daraus der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  aus der Steigung  $m$  und die reale Geschwindigkeitskonstante  $k_r$  aus dem y-Achsenabschnitt  $b$  bestimmt werden.

Dabei ist die reale Geschwindigkeitskonstante  $k_r$  unabhängig von den Versuchsbedingungen und kann deshalb mit dem Wert der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus Versuchsteil I verrechnet werden.

Wie bereits erwähnt, setzt sich der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  zusammen aus

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (25)$$

$D$  : Diffusionskoeffizient  
 $\delta$  : Filmdicke der laminaren Grenzschicht

Der Stoffübergangskoeffizient ist abhängig von der Dicke der laminaren Grenzschicht, die sich an der Phasengrenzfläche bildet.

Für suspensierte Systeme wurde festgestellt, daß die Dicke der Grenzschicht unabhängig von der Rührleistung über weite Bereiche konstant ist, sobald die mittlere Blasengröße der emulgierten Phase erst einmal einen bestimmten Grenzwert unterschritten hat [52]. Unterhalb eines Tropfendurchmessers von 0,8 mm kann durch stärkeres Rühren die Tropfengröße zwar weiter abnehmen, was aber auf die Diffusionsgrenzschicht bzw. den Stoffübergangskoeffizienten keinen Einfluß mehr hat.

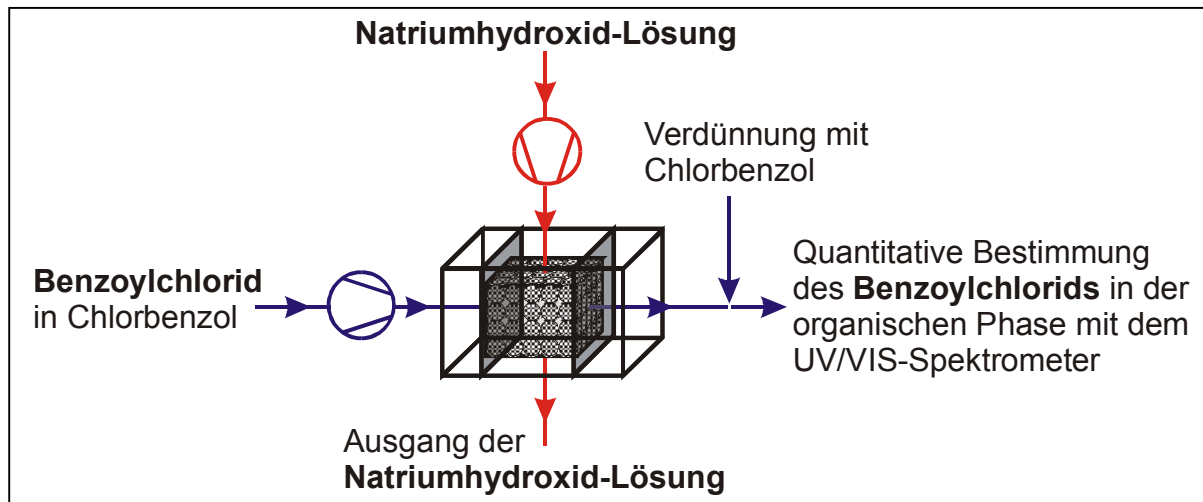
Ob diese Feststellung den Vergleich zwischen den Messungen mit einem Rührkessel und der CM-Zelle erlaubt, ist kritisch zu betrachten. Man darf aber sicher eine Näherung der spezifischen Phasengrenzfläche  $a$  erwarten.

#### 4.1.2 Versuchsdurchführung

##### Versuchsteil I:

Der Aufbau für die Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Verseifungsreaktion mit der CM-Methode ist in Abb. 4-2 dargestellt. Die unpolare organische Lösung, bestehend aus 60 ml Benzoylchlorid und 40 ml Chlorbenzol, und die polare wässrige Natriumhydroxid-Lösung ( $c = 0,12 \text{ mol/l}$ ) wurden gleichzeitig durch die CM-Zelle gepumpt. Die Flußrate der wässrigen Phase betrug 1 ml/min und die der organischen Phase 0,184 ml/min, 0,130 ml/min bzw. 0,092 ml/min. Bei einem angenommenen Volumen der Makroporen von 300  $\mu\text{l}$  in der CM-Zelle erhält man eine Verweilzeit der wässrigen Phase in der CM-Zelle von 18 s.

Die unpolare Lösung wurde anschließend verdünnt und photometrisch mit dem UV/VIS-Spektrophotometer Lambda 2 (siehe Abschnitt 3.3.2, Seite 29) bei 319 nm vermessen. Die Verdünnung war notwendig, um in einem günstigen Extinktionsbereich zu messen.

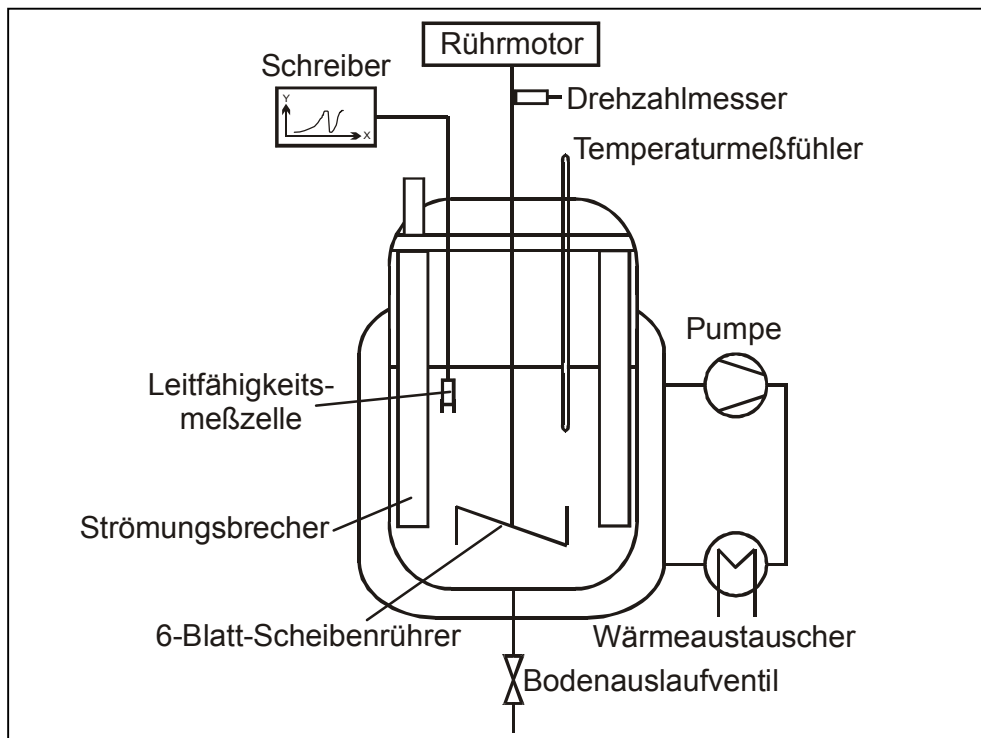


**Abb. 4-2.** Versuchsaufbau für die kontinuierliche Verseifung mit der CM-Zelle.

Aus den hierbei gemessenen Benzoylchlorid-Konzentrationen konnte auf den Umsatz des Benzoylchlorids und des Natriumhydroxides geschlossen werden.

### Versuchsteil II:

Die diskontinuierliche Verseifung erfolgte in einem beheizbaren Doppelmantel-Rührkessel mit vier eingebauten Strömungsbrechern und einem 6-Blatt-Scheibenrührer (siehe Abb. 4-3). Der 6-Blatt-Scheibenrührer hatte einen Durchmesser  $d_r$  von 4 cm. In dem auf 23°C temperierten Rührkessel wurden 0,5 l Natriumhydroxid-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) vorgelegt und bei einer Drehzahl von  $610 \text{ min}^{-1}$  gerührt. Anschließend wurden 5 ml einer Lösung von 60 ml Benzoylchlorid in 40 ml Chlorbenzol hinzugefügt. Bei den weiteren Versuchen wurden 10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml und 50 ml der organischen Lösung zu jeweils 0,5 l der Natriumhydroxid-Lösung gegeben. Als Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion an der Phasengrenzfläche der wäßrigen Bulkphase und der dispergierten organischen Phase bzw. für die Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $k_{\text{eff}}$  mittels Gleichung (29) wurde die Abnahme der Leitfähigkeit gemessen. Ursache der Leitfähigkeits-Abnahme ist die wesentlich höhere Äquivalenzleitfähigkeit der Natriumhydroxid-Lösung im Vergleich zu der entstehenden Natriumchlorid-Lösung. Sobald die Leitfähigkeit sich nicht weiter veränderte, wurde die Reaktion als beendet gedeutet [41].

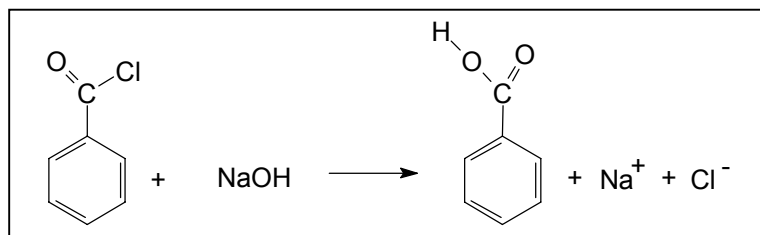


**Abb. 4-3.** Versuchsaufbau für die diskontinuierliche Verseifung in einem Rührkessel (Abb. nach [41]).

### 4.1.3 Ergebnis und Auswertung

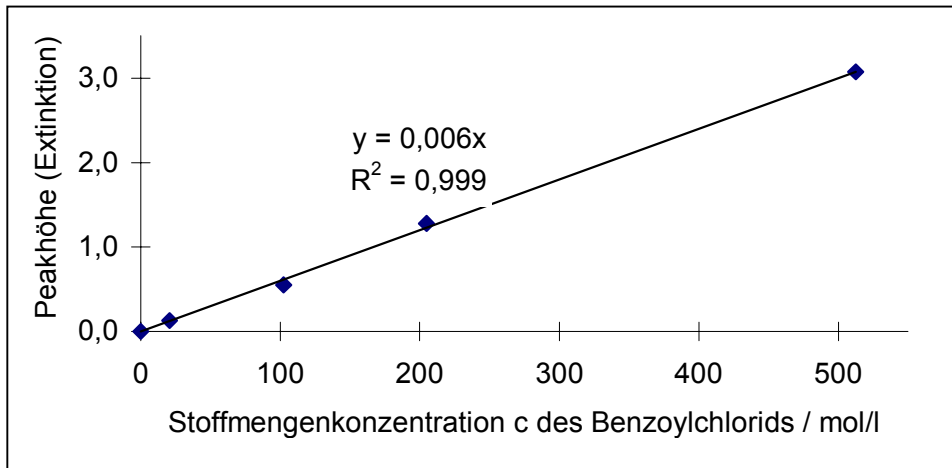
#### Versuchsteil I:

Die umgesetzten Stoffmengen des Natriumhydroxides bei unterschiedlichen Flußraten der organischen Phase wurden aus der Differenz der Stoffmenge des Benzoylchlorids vor und nach der Reaktion in der CM-Zelle ermittelt.



**Abb. 4-4.** Reaktion der Verseifung von Benzoylchlorid mit Natriumhydroxid.

Die jeweiligen tatsächlichen Stoffmengenkonzentrationen an Benzoylchlorid wurden mit einer Bezugskurve ermittelt, in der die Peakhöhe über die Stoffmengenkonzentration des Benzoylchlorid aufgetragen wurde (siehe Abb. 4-5).



**Abb. 4-5.** Abhängigkeit der Peakhöhe von der Stoffmengenkonzentration des Benzoylchlorids in der organischen Phase.

Die Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}$  erfolgte durch die Gleichung (23). Für die Berechnung des Umsatzes  $X$  des Natriumhydroxides wurde eine Verweilzeit dieser Phase in der CM-Zelle von 18 s verwendet und ein Volumen der Makroporen von 300  $\mu\text{l}$  angenommen.

**Tab. 4-1.** Angabe der Versuchsbedingungen bei der Verseifung in der CM-Zelle sowie des jeweiligen Umsatzes und der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

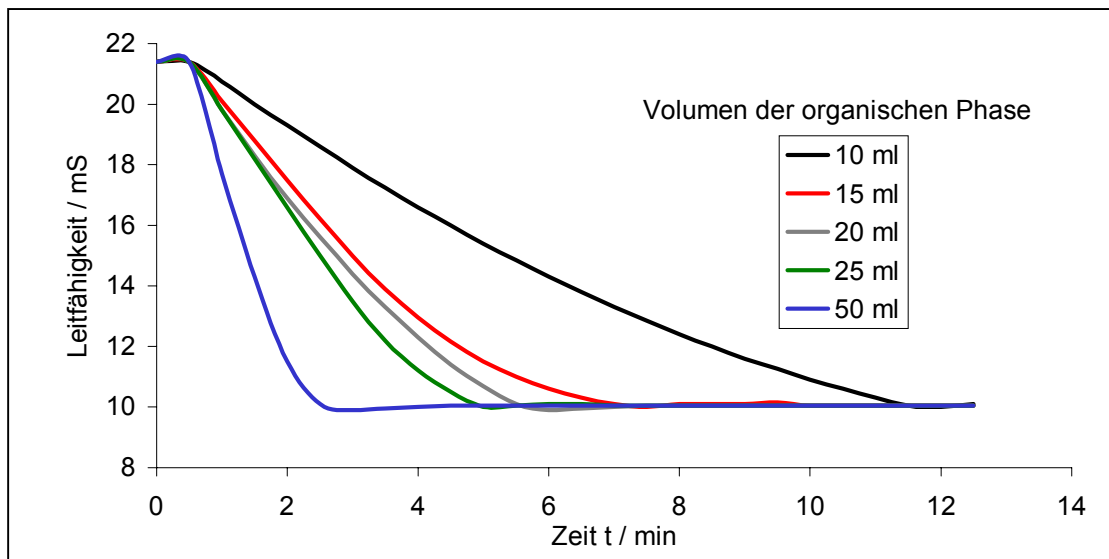
Volumenstrom der org. Phase $\dot{V}_{\text{org}} / \text{ml/min}$	Umgesetzte Stoffmengenkonzentration $c$ (NaOH) / mmol/l	Umsatz $X$ des NaOH / mmol/min	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{eff}} / \text{s}^{-1}$
0,184	190	0,0350	0,030
0,137	312	0,0428	0,042
0,092	417	0,0384	0,035

Der Mittelwert der **effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante**  $k_{\text{eff}}$  beträgt  **$0,035 \text{ s}^{-1}$** . Mit diesem Wert kann die spezifische Phasenkontaktfläche mit Hilfe der Gleichung (28) berechnet werden, sobald im Versuchsteil II die Werte für die **Reaktionsgeschwindigkeitskonstante**  $k_r$  und den **Stoffübergangskoeffizienten**  $\beta$  ermittelt worden sind.

### Versuchsteil II:

Die zeitlichen Änderungen der Konzentration des Benzoylchlorides bzw. des Natriumhydroxides für die Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $k_{\text{eff}}$ , die anhand der Leitfähigkeit-Zeit-Abhängigkeit nach Gleichung (29) bestimmt wurden, sind in Abb. 4-6 dargestellt.





**Abb. 4-6.** Leitfähigkeit-Zeit-Diagramme bei der diskontinuierlichen Verseifung in Abhängigkeit vom Volumen der zugegebenen organischen Phase.

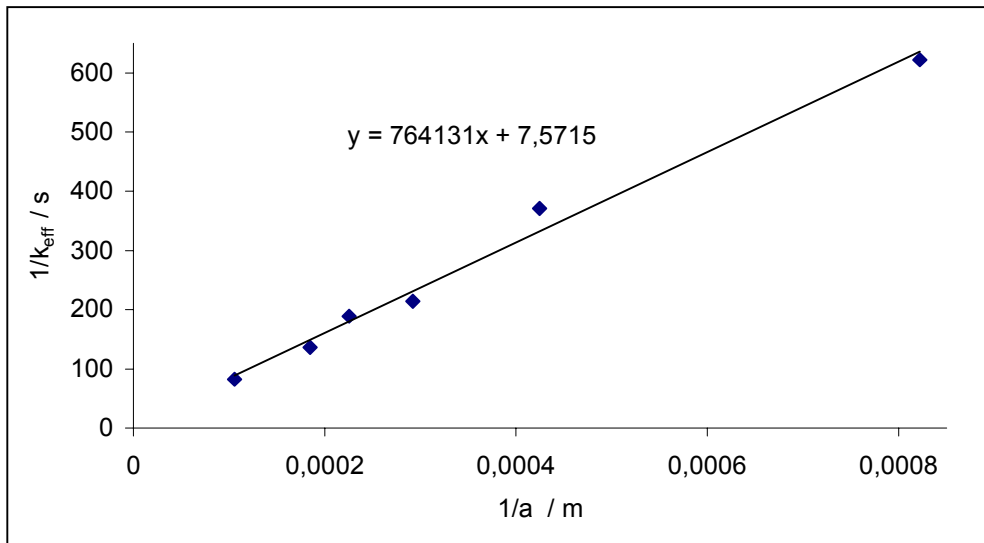
Die Berechnungen der in Tab. 4-2 ermittelten Werte wurden wie folgt durchgeführt:

- Der Volumenanteil der organischen Phase  $\Phi_{\text{org}}$  durch die Gleichung (31),
- die Weber-Zahl durch die Gleichung (32) und
- die Phasengrenzfläche  $a$  durch die Gleichung (30).

**Tab. 4-2.** Versuchsbedingungen bei der Verseifung in einem Rührkessel sowie Werte für die Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Phasengrenzflächen.

Volumen der org. Phase $V_{\text{org}}$ / ml	Mittlere Dichte $\rho$ der Emulsion / g/ml	Volumenanteil der org. Phase $\Phi_{\text{org}}$	Weber-Zahl $We$	Phasengrenzfläche $a$ / $\text{m}^{-1}$	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{eff}}$ / $\text{s}^{-1}$
5	1,00168	0,010	456,98	1216,16	0,001606
10	1,00332	0,020	457,73	2355,08	0,002696
15	1,00561	0,029	458,77	3425,40	0,004664
20	1,00740	0,038	459,59	4431,71	0,005293
25	1,01944	0,048	465,08	5413,07	0,007332
50	1,02489	0,091	467,57	9452,95	0,012137
				$1/a$ / m	$1/k_{\text{eff}}$ / s
				0,00082	622,67
				0,00042	370,92
				0,00029	214,41
				0,00023	188,93
				0,00018	136,39
				0,00011	82,39

Die graphische Auftragung von  $1/k_{\text{eff}}$  gegen  $1/a$  ergibt nach Gleichung (28) eine Gerade mit der Steigung  $1/\beta$  und dem y-Achsenabschnitt  $1/k_r$  (siehe Abb. 6-7).



**Abb. 4-7.** Abhängigkeit des Kehrwertes der effektiven Geschwindigkeitskonstanten von dem Kehrwert der spezifischen Oberfläche.

Wird Abb. 4-7 nach Gleichung (28) ausgewertet, erhält man

- aus der Steigung  $m$  den Wert für  $1/\beta$  und daraus den **Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$**  und
- aus dem Achsenabschnitt  $b$  den Wert für  $1/k_r$  und daraus die **Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_r$** .

**Tab. 4-3.** Berechnete Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und den Stoffübergangskoeffizienten.

$1/k_r$ / s	$k_r$ / $s^{-1}$	$1/\beta$ / s/m	$\beta$ / m/s
7,5715	0,132	764131	$1,3 \cdot 10^{-6}$

Diese beiden Werte sowie die **effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$** , die aus dem Versuchsteil I mit der CM-Zelle hervorging, werden in die Gleichung (28) eingesetzt. Wird nun nach der spezifischen **Phasengrenzfläche  $a$**  aufgelöst und diese anschließend berechnet, erhält man einen Wert von  **$36\,400\text{ m}^{-1}$** .

Für die CM-Zelle wurde ein Volumen der Makroporen von  $300\ \mu\text{l}$  ( $3 \cdot 10^{-7}\text{ m}^3$ ) und ein Gesamtvolumen von  $1,7\text{ cm}^3$  angenommen. Da sich die spezifische Phasengrenzfläche  $a$  aus dem Verhältnis von Phasenkontaktfläche zu dem Volumen der Makroporen zusammensetzt (siehe Gleichung (27)), ergibt sich hieraus eine Phasengrenzfläche bzw. eine Phasenkontaktfläche von

$$A = 64,2\text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

für die CM-Zelle.