

3. Experimenteller Teil und Diskussion

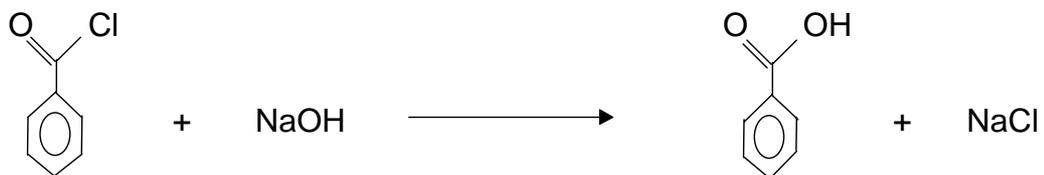
3.1 Ermittlung der Phasenkontaktfläche in der Chromatomembran-Zelle

Bevor die CM-Methode mit der GC gekoppelt wurde, interessierte noch eine andere Frage: Wie groß ist eigentlich die Phasenkontaktfläche in der CM-Zelle genau? Aus der Oberfläche des freien PTFE-Granulats hatte sich, wie bereits erwähnt, eine Kontaktfläche von bis zu $0,7 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ergeben. Die tatsächliche Kontaktfläche lässt sich jedoch nicht ohne weiteres abschätzen. Da sie für das Verständnis der Vorgänge in der CM-Zelle aber nötig ist, wurde zunächst ein genauerer Wert für die Phasenkontaktfläche in der CM-Zelle bestimmt.

Als Grundlage hierfür wurde eine Phasengrenzflächenreaktion verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeit von chemischen Reaktionen, die nur an der Grenzfläche von zwei Phasen stattfinden, wird von zwei Faktoren bestimmt. Zum einen von der tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeit, zum anderen von der Kontaktfläche, an der die Verbindungen reagieren. Dabei muss man allerdings Effekte, die auf diffusionsbedingten Hemmungen beruhen, durch einen entsprechenden Versuchsaufbau ausschließen können.

Bei solchen Reaktionen ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Phasengrenzfläche direkt proportional.

Als Beispiel-Reaktion wurde die Verseifung von Benzoylchlorid, gelöst in Chlorbenzol, mit Natronlauge gewählt:



Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine schnelle Reaktion, die nach einem S_N2 -Mechanismus abläuft.

In einer anderen Arbeit wurden von H. Erxleben bereits die Einsatzmöglichkeit der CM-Zelle für die chemische Synthese, speziell für Phasengrenzflächenreaktionen, und die Struktur der Phasengrenzfläche untersucht [76]. In diesem Zusammenhang hatte er auch eine Benzoylchlorid-

Verseifung in der CM-Zelle vorgenommen: Eine unpolare Phase von Benzoylchlorid in Chlorbenzol floss mit verschiedenen Flussraten durch die Mikroporen der CM-Zelle, während sich gleichzeitig eine NaOH-Lösung durch die Makroporen bewegte. Der Verlauf der an der Phasenkontaktfläche stattfindenden Reaktion wurde durch UV-Detektion des Benzoylchlorids bei einer Wellenlänge von $\lambda = 319 \text{ nm}$ verfolgt. Für einen PTFE-Block mit einer Größe von $1,7 \text{ cm}^3$ und einem Volumen in den Makroporen von $300 \mu\text{l}$ erhielt H. Erxleben hierbei für die Benzoylchlorid-Verseifung eine effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k_{\text{eff}} = 0,035 \text{ s}^{-1}$.

Mit Hilfe dieses Wertes kann die spezifische Oberfläche in der CM-Zelle ermittelt werden. Denn bei schnellen Reaktionen an Grenzflächen wird die Geschwindigkeit der Reaktion nicht durch die Reaktion selbst, sondern durch die langsamer verlaufende Diffusion der Verbindungen zur Grenzfläche bestimmt. Entsprechend dem Fick'schen Gesetz gilt daher

$$\frac{dc}{dt} = \beta \cdot (c - c') \cdot \frac{A}{V} \quad (26)$$

mit $c = \text{Konzentration im Inneren der Phase}$
 $c' = \text{Konzentration an der Grenzfläche}$
 $\beta = \text{Stoffübergangskoeffizient}$
 $A = \text{Phasengrenzfläche}$
 $V = \text{Volumen der Phase}$

Das Verhältnis der Phasengrenzfläche zum Volumen der Phase entspricht dabei der spezifischen Phasengrenzfläche:

$$\frac{A}{V} = a \quad (27)$$

mit $a = \text{Spezifische Phasengrenzfläche}$

Bei Reaktionen erster Ordnung lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit auch durch

$$\frac{dc}{dt} = k_r \cdot c' \quad (28)$$

mit $k_r = \text{Reaktionsgeschwindigkeitskonstante}$

formulieren. Da die Konzentration an der Phasengrenzfläche unbekannt ist, ist es günstiger, eine beobachtbare effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einzuführen:

$$\frac{dc}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot c \quad (29)$$

mit $k_{\text{eff}} = \text{Effektive Geschwindigkeitskonstante}$

Nun lassen sich aus den Gleichungen (26), (28) und (29) c und c' eliminieren, und mit Hilfe von Gl. (27) erhält man [78]:

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{a \cdot \beta} \quad (30)$$

Mit dieser Gleichung und dem bereits ermittelten Wert für die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} kann die spezifische Phasengrenzfläche in der CM-Zelle bestimmt werden, sobald es gelingt, auch Werte für die reaktionsspezifischen Größen k_r und β zu erhalten. Dies wiederum ist mit einer Messanordnung möglich, bei der die spezifische Oberfläche bekannt ist und sich aus den Messwerten die reaktionsspezifischen Größen ergeben.

Eine solche Anforderung erfüllen Phasengrenzreaktionen in Rührkesseln. Daher wurde die Verseifung des Benzoylchlorids in einem Rührkessel zum Vergleich mit der Verseifungsreaktion in der CM-Zelle durchgeführt.

3.1.1 Geräte und Chemikalien

Für die Messung zur diskontinuierlichen Verseifung von Benzoylchlorid wurde ein 6-Blatt-Scheibenrührer der Firma *Janke & Kunkel* mit dem Drehzahlmesser Ika-Thron DZM 1 derselben Firma verwendet. Der Rührkessel von *Pyrex* wurde mit einem Thermostaten B 3 der Firma *Haake* temperiert. Als Leitfähigkeitsmesszelle diente eine LF 323 der Firma *WTW*. Die Signalaufzeichnung erfolgte mit einem Schreiber.

Das verwendete Benzoylchlorid stammte von *Fluka*, Chlorbenzol und Natriumhydroxid von *Merck*. Alle Chemikalien waren vom Reinheitsgrad p.a..

3.1.2 Versuchsdurchführung

Die Verseifung des Benzoylchlorids erfolgte als diskontinuierliche Verseifung in einem beheizbaren 1-l-Doppelmantel-Rührkessel (Bild 15) mit vier eingebauten Strömungsbrechern und einem 6-Blatt-Scheibenrührer mit einem Rührerdurch-

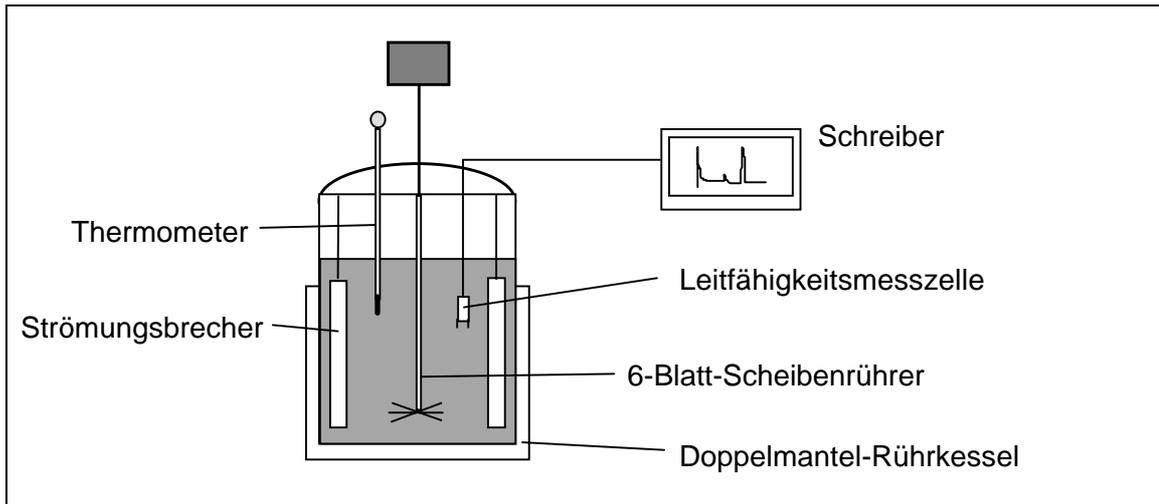


Bild 15: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Benzoylchlorid-Verseifung in einem Rührkessel.

messer von 4 cm. In dem auf 23°C temperierten Rührkessel wurden 0,5 l einer NaOH-Lösung (0,1 mol/l) vorgelegt und bei einer Drehzahl von 610 min⁻¹ gerührt. Anschließend wurden 5 ml einer Lösung aus 60 ml Benzoylchlorid in 40 ml Chlorbenzol hinzugegeben. Die organische Phase wurde in der NaOH-Lösung emulgiert, an der Grenzfläche von wässriger Bulkphase und dispergierter organischer Phase fand die Verseifung statt.

Der Verlauf der Reaktion wurde mit einer Leitfähigkeitsmesszelle verfolgt. Als Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion wurde die Abnahme der Leitfähigkeit gemessen: Diese entsprach zunächst der Äquivalentleitfähigkeit der NaOH-Lösung und sank mit fortschreitender Reaktion auf die der entstehenden NaCl-Lösung. Die Reaktion wurde als beendet angesehen, sobald kein weiteres Sinken der Leitfähigkeit festgestellt werden konnte.

In weiteren Versuchen wurden anstelle der 5 ml organischer Lösung 10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml und 50 ml Lösung mit identischer Benzoylchlorid-Konzentration in Chlorbenzol zu den jeweils 0,5 l der NaOH-Lösung gegeben. Da die Leitfähigkeit dem Umsatz der Reaktion direkt proportional ist, kann aus den Leitfähigkeits-Zeit-Diagrammen die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unter Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bestimmt werden.

3.1.3 Ergebnisse

Die Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstante k_{eff} bei der Verseifung im Rührkessel erfolgte über die Gleichung für Reaktionen pseudoerster Ordnung [67]:

$$k_{\text{eff}} = \frac{\ln\left(\frac{c_1}{c_0}\right)}{t_1 - t_0} \quad (31)$$

mit $c_1, c_0 =$ Konzentrationen zum Zeitpunkt t_1 bzw. t_0

Die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen wurden dabei der anfänglichen Steigung der Leitfähigkeits-Zeit-Diagramme (Bild 16) entnommen. Für jedes zugegebene Volumen konnte so eine eigene effektive Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden.

Der Vorteil bei diesem Versuch ist, dass die spezifische Oberfläche a bekannt ist. Es gilt für Dispersionen in Rührkesseln der empirisch festgestellte Größengleichung [79]

$$a = \frac{6 \cdot \Phi}{0,047 \cdot (1 + 2,5 \cdot \Phi) \cdot d \cdot We^{-0,6}} \quad (32)$$

mit $d =$ Rührerdurchmesser
 $\phi =$ Volumenanteil der organischen Phase
 $We =$ Weber-Zahl

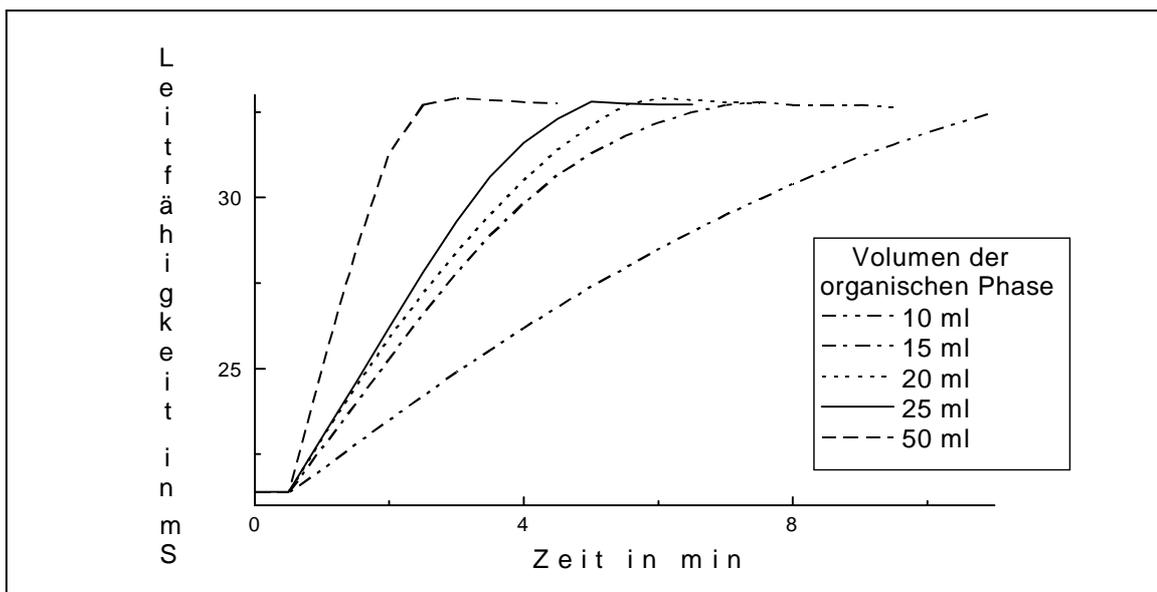


Bild 16: Leitfähigkeits-Zeit-Diagramme bei der diskontinuierlichen Benzoylchlorid-Verseifung im Rührkessel in Abhängigkeit vom Volumen der zugegebenen organischen Phase.

Der Volumenanteil der organischen Phase ϕ lässt sich dabei durch

$$\Phi = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (33)$$

mit $V_1 = \text{Volumenanteil der wässrigen Phase}$
 $V_2 = \text{Volumenanteil der organischen Phase}$

und die Weber-Zahl We durch

$$We = \frac{\rho \cdot N^2 \cdot d^3}{\sigma} \quad (34)$$

mit $\sigma = \text{Grenzflächenspannung (hier: } 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}^2\text{)}$
 $N = \text{Rührerdrehzahl}$
 $\rho = \text{Mittlere Dichte}$

berechnen.

Mit diesen Gleichungen kann die vom Volumen der organischen Phase abhängige spezifische Oberfläche a ermittelt werden (Tabelle 4). Zusammen mit der nach Gl. (31) berechneten effektiven Geschwindigkeitskonstanten k_{eff} kann sie nun zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r und des Stoffübergangskoeffizienten β herangezogen werden.

Eine graphische Auftragung von $1/k_{\text{eff}}$ gegen $1/a$ sollte nach Gl. (30) eine Gerade ergeben, deren Steigung $1/\beta$ und deren Achsenabschnitt $1/k_r$ entspricht.

Die Auftragung der Meßwerte diesbezüglich führt zu einem Wert von $0,26 \text{ s}^{-1}$ für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r und von $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ für den Stoffübergangskoeffizienten β (Bild 17).

Unter Verwendung dieser Werte und unter Berücksichtigung der effektiven

Tabelle 4: Volumenanteil der organischen Phase, Weberzahl und spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen an organischer Phase.

Volumen an organischer Phase in ml	Volumenanteil ϕ	Weber-Zahl We	Spezifische Oberfläche a in m^{-1}
5	0,01	1683	14 538
10	0,02	1686	14 559
15	0,029	1689	14 580
20	0,038	1691	14 599
25	0,048	1694	14 620
50	0,091	1706	14 714

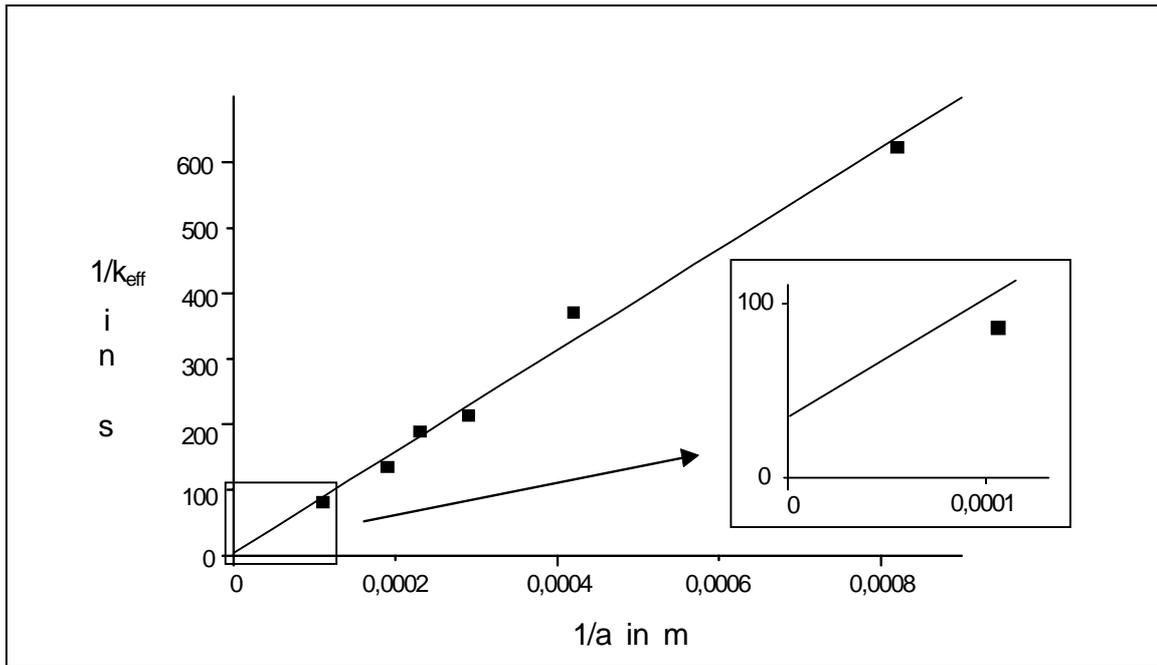


Bild 17: Abhängigkeit des Kehrwertes der effektiven Geschwindigkeitskonstanten von dem Kehrwert der spezifischen Oberfläche.

Geschwindigkeitskonstanten, die sich für die Reaktion in der CM-Zelle ergeben hatte, findet man für die spezifische Phasengrenzfläche in der CM-Zelle nach Gl. (30) einen Wert von $32\,102\text{ m}^{-1}$.

Für die CM-Zelle wurde ein Volumen von $500\ \mu\text{l}$ in den Makroporen und ein Volumen der gesamten CM-Zelle von $1,7\text{ cm}^3$ angenommen [66]. Da sich die spezifische Phasengrenzfläche a aus dem Verhältnis von Phasenkontaktfläche zu dem Volumen der Makroporen zusammensetzt, ergibt sich hieraus eine Phasenkontaktfläche von $56,7\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ in der CM-Zelle.

Dieser Wert stellt nur eine Näherung dar. Da die Größe der Makroporen in der CM-Zelle nicht einheitlich ist, stimmt bereits der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nur annähernd. Daneben setzt sich der Stoffübergangskoeffizient β wie folgt zusammen:

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (35)$$

mit $D = \text{Diffusionskoeffizient}$
 $\delta = \text{Filmdicke der laminaren Grenzschicht}$

Die Dicke der laminaren Grenzschicht, die sich an der Phasengrenzfläche bildet, spielt somit auch eine Rolle. Sie hängt von verschiedenen Faktoren ab, und es stellt sich die Frage, ob sie bei der Messung mit dem 6-Blatt-Scheiben-

rührer und der Messung mit der CM-Zelle als identisch angesehen werden kann.

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 [14, 80]. Unterhalb eines Tropfendurchmessers von 0,8 mm kann durch stärkeres Rühren die Tropfengröße zwar weiter abnehmen, auf die Diffusionsgrenzschicht hat dies allerdings keinen Einfluß mehr.