

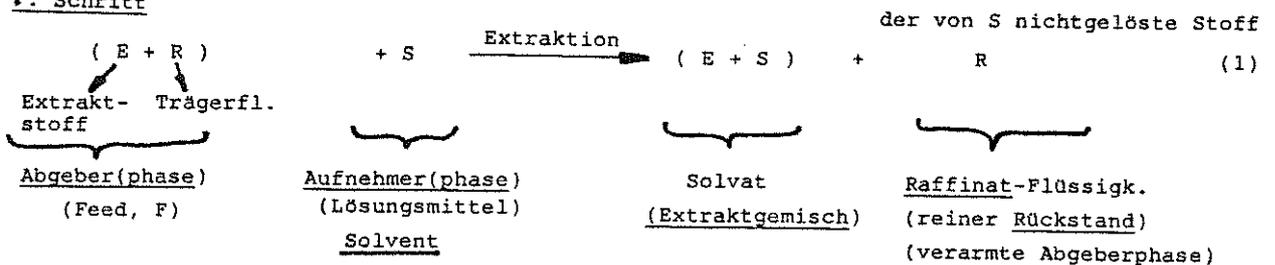
Flüssig/Flüssig Extraktion (Trennverfahren für fluide Phasen III)

- 1 Einleitung
- 2 Verfahrenstechnische Gesichtspunkte
 - 2.1 Anwendungsbeispiele
 - 2.2 Auswahl des Lösungsmittels
 - 2.3 Apparative Auslegung der Extraktionsapparate
 - 2.4 Extraktionsapparate
 - 2.4.1 Prinzip
 - 2.4.2 Bauarten
 - 2.4.2.1 Einstufige Apparate (Mischer-Abscheider-Batterien)
 - 2.4.2.2 Extraktionskolonnen
 - 2.4.2.3 Zentrifugalextraktoren
- 3 Gleichgewichte zwischen flüssigen Phasen
 - 3.1 Nernst'scher Verteilungssatz: völlige Unlöslichkeit zwischen Abgeber und Aufnehmer
 - 3.2 Dreiecksdiagramme (ternäre Löslichkeitsdiagramme): teilweise Löslichkeit von Abgeber und Aufnehmer
- 4 Absatzweise (diskontinuierliche) Extraktion
- 5 Kontinuierliche Gegenstrom-Extraktion
 - 5.1 Trennaufwand bei vollständiger Unlöslichkeit der beiden Phasen
 - 5.1.1 Bilanzlinie
 - 5.1.2 Beladungsdiagramme zur Ermittlung der theor. Stufenzahl
 - 5.2 Trennaufwand bei teilweiser Löslichkeit der beiden Phasen
 - 5.2.1 Querschnittsgeraden (Geradenbüschel durch Pol P)
 - 5.2.2 Ermittlung der theoretischen Stufenzahl nach Hunter u. Nash

1 Einleitung

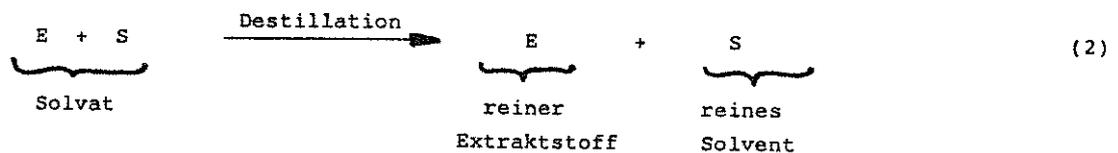
Flüssig/Flüssig-Extraktion: Abtrennung (z.B. Anreicherung oder Gewinnung) einer oder mehrerer Komponenten (Extraktstoff E) aus Flüssigkeitsgemischen (Abgeber, Feed, Extraktionsgut) mit Hilfe eines möglichst selektiven, nichtmischbaren Lösungsmittels S (Solvent, Aufnehmer, Extraktionsmittel), in dem der abzutrennende Stoff (Extraktstoff) besser löslich ist als der Abgeber. Der Abgeber ist flüssig, besteht also aus einer Trägerflüssigkeit, die den Extraktstoff gelöst enthält. Im Idealfall sind Abgeber und Aufnehmer ineinander völlig unlöslich. Der Aufnehmer muß jedoch für den Extrakt eine gute Löslichkeit besitzen:

1. Schritt

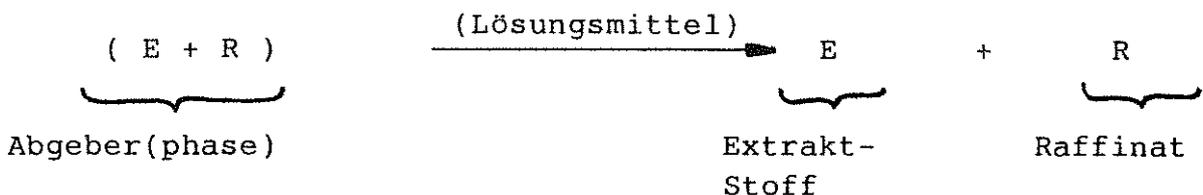


Das Solvat wird destillativ vom Lösungsmittel S getrennt, so daß reiner Extraktstoff E vorliegt:

2. Schritt



Addition von Gln. (1) und (2) ergibt:



Vergleich mit Destillation und Absorption

1. Destillation:

Bildung der 2. Phase bei Flüssig/Flüssig Extraktion durch Zusatzstoff (Lösungsmittel). Er geht in die Stoffmengenbilanz ein und bestimmt die Extraktion.

Analogie mit der Destillation mit Hilfsstoffen: Azeotropdestillation und Extraktivdestillation (→ TC II/10/11)

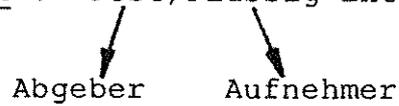
Zahl der realen Stufen bei Extraktion schwerer zu berechnen. Abscheidegeschwindigkeiten nur schwer vorhersagbar.

2. Absorption (Gas-Flüssig-Extraktion):

gemeinsam:

Lösungsmittel wird im Kreislauf geführt und nimmt die gewünschte Komponente (Extraktstoff bzw. Absorptiv) selektiv auf. ⇒ Auswahl der Lösungsmittel sehr wichtig (→ TC II/12)

Feststoff-Extraktion : Fest/Flüssig-Extraktion



Der Abgeber ist ein Feststoffgemisch. Der Extraktstoff E ist fest oder flüssig und wird mit dem (flüssigen) Lösungsmittel (Aufnehmer) selektiv herausgelöst.

Auslaugen: als Lösungsmittel wird Wasser eingesetzt

Anwendung der Flüssig/Flüssig-Extraktion bei:

- Flüssigk.gemischen mit kleinen Differenzen der Siedetemp., so daß destillative Trennung unwirtschaftlich
- azeotropen Gemischen
- temperaturempfindlichen Gemischen
- gleichzeitiger Entfernung mehrerer Komponenten mit weit auseinanderliegenden Siedetemp.: z.B. Gewinnung vieler Komponenten aus Erdöl
- hohen Kosten für die Verdampfungswärme, die den Wert der Produkte weit übersteigen.

2 Verfahrenstechnische Gesichtspunkte

2.1 Anwendungsbeispiele

Typische Anwendungsbeispiele sind:

- Gewinnung von Aromastoffen, Vitaminen, Antibiotika und sonstigen pflanzlichen und tierischen Wirkstoffen aus wäßriger Lösung mit organischen Lösungsmitteln wie Diethyläther, Pentan und niedrig siedenden Estern und Ketonen,
- Aromatengewinnung aus Benzinfraktionen mit einem Glykol-Wasser-Gemisch oder N-Methylpyrrolidon,
- Abtrennung von Essigsäure aus einem Essigsäure-Wasser-Gemisch mit Diethyläther,
- Abtrennung von Butadien mit Kupferammoniumacetat-Lösung oder von Isobutylene mit verdünnter Schwefelsäure aus Kohlenwasserstoffgemischen,
- Befreiung des Schmieröls von Aromaten und Olefinen mit Furfurol,
- Extraktion von Mercaptanen aus Erdölfraktionen mit Natronlauge,
- Gewinnung von Caprolactam aus ammoniumsulfathaltiger wäßriger Lösung mit Benzol oder Trichlorethylen und anschließender Reextraktion mit Wasser,
- Gewinnung von Uran-, Plutonium- und Thoriumsalzen mit Tributylphosphat,
- Aufbereitung von Kernbrennstoffen sowie
- Reinigung von Abwässern.

2.2 Auswahl des Lösungsmittels

Das optimale Lösungsmittel zu finden ist das schwierigste Problem bei der Extraktion und wird meistens Chemikern übertragen. Das Lösungsmittel bestimmt die Wirtschaftlichkeit der gesamten Extraktion:

- Mischbarkeit

Abgeber und Aufnehmer müssen – in einem wirtschaftlichen Temp.-bereich – eine Mischungslücke aufweisen.

- Selektivität

Lösungsmittel soll für E möglichst hoch selektiv und mögl. um einen hohen Faktor besser löslich sein als das Raffinat in S (hohe relative Löslichkeit).

- Polarität

je größer der Polaritätsunterschied zwischen Abgeber und Aufnehmer umso größer ist die Wahrscheinlichkeit einer Mischungslücke. Dabei wird die Löslichkeit von E in der Flüssigkeit höher sein, deren Polarität am ähnlichsten mit der des Extraktes ist.

- Phasendichteunterschied

Dichtedifferenz der beiden Phasen (Abgeber, Aufnehmer) sollte mögl. groß sein, um eine gute Phasentrennung unter Schwerkraft zu erhalten. Lösungsmittel mit hohen Dichten sind chlorierte Verbindungen, Lösungsmittel für geringere Dichten sind paraffinische KW und Ether.

- Kapazität K_N (→ Abschnitt 3.1)

K_N bestimmt die Menge des umlaufenden Lösungsmittels S: je größer die Kapazität K_N des Lösungsmittels (hohe Absolutlöslichkeit) umso weniger S wird benötigt. Dann ist allerdings auch die Selektivität von S niedrig. Bei hohen Durchsätzen wird K_N entscheidend für die Wirtschaftlichkeit

- Regeneration (Rückgewinnung von S)

Siedetemperaturen zwischen S und E sollen genügend weit auseinanderliegen und es darf sich bei der Rektifikation kein Azeotrop zwischen S und E bilden.

- ausreichende chemische und thermische Stabilität von S

- nicht zu hoher Dampfdruck von S (kleine Verdunstungsverluste)

- geringe Viskosität von S (Stoffaustausch günstig, geringe Pump-
leistung)

- schlechte Brennbarkeit, geringe Toxizität

- hohe Grenzflächenspannung zur Vermeidung schwer entmischbarer Emulsionen zwischen Abgeber und Aufnehmer

- hohe Verfügbarkeit und niedriger Preis

2.3 Apparative Auslegung der Extraktionsapparate

Für die bei der Extraktion ausgetauschten Stoffmenge Δn an Extraktstoff gilt:

$$\Delta n = k_c \frac{A}{M} (\bar{x}_{g1} - \bar{x}) \Delta t \quad (4)$$

k_c : Stoffdurchgangskoeff.

Δt : Kontaktzeit der beiden Phasen

\bar{x} : Beladung an Extraktstoff

Da der Stoffdurchgang zwischen flüssig/flüssig i.a. schlecht ist (z.B. ist $n_{th}=10$ bei Extraktion bereits eine gute Leistung), kann entsprechend Gl.(4) die ausgetauschte Stoffmenge Δn erhöht werden durch folgende Maßnahmen:

1. Erhöhung der Austauschfläche (Phasengrenzfläche) A

- eine der beiden Flüssigkeiten wird dispergiert (Tröpfchenbildung)
- bewegte Einbauten (z.B. Rührer) zur Erzeugung neuer Phasengrenzfläche
- speziell: Dispergieren der Phase, die den größeren Durchsatz hat; bei Füllkörperkolonnen: die Phase soll dispergiert sein, die die Füllkörper am schwersten benetzt.

2. Erhöhung von k_c

- infolge Vergrößerung der Oberflächenspannung durch Stoffübergang (Filmbildung auf Phasengrenzfläche) tritt eine Grenzflächen-Turbulenz (Marangoni-Instabilität) auf, welche k_c beträchtlich erhöht.
- hohe Strömungsgeschw. u der Phasen.

3. Optimale Mischintensität

- durch Rühren wird neue Grenzfläche erzeugt, allerdings nimmt auch die Rückvermischung zu: kleine Tröpfchen in der gerührten Phase werden von der anderen Phase nur konvektiv mitgerissen, gehen aber nicht in diese Phase über \implies optimale Mischintensität $I_{opt}=f$ (Durchsatz); I_{opt} ist jedoch meist unbekannt.

4. Erhöhung der treibenden Beladungsdifferenz $\bar{x}_{gl}-\bar{x}$

- bei Gegenstrom-Extraktion bleibt eine rel. große Beladungsdifferenz im gesamten Apparat erhalten.

5. Kontaktzeiten Δt

sollen möglichst groß sein.

2.4 Extraktionsapparate

2.4.1 Prinzip

Abgeber (Feed) und Aufnehmer S werden häufig im Gegenstrom, mit mögl. großer Oberfläche kontaktiert. Eine der beiden Phasen wird oft dispergiert, z.B. durch Sprühdüsen, Verteilerböden, Füllkörper oder Rührer. Es bildet sich stets eine Phasengrenzfläche (Trennspiegel) aus, deren Niveau geregelt werden kann und sich oben oder unten im Apparat befinden kann:

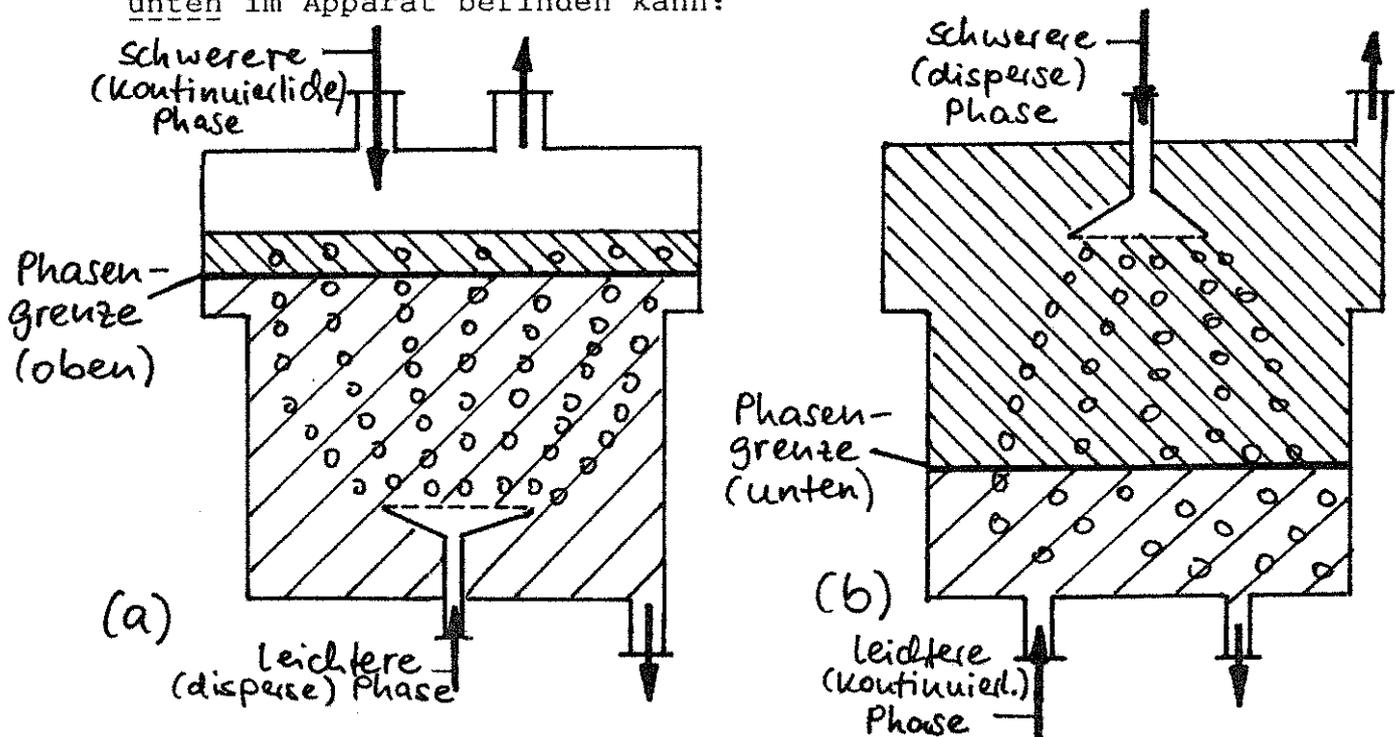


Abb. 1 Lage der Phasengrenze in einem Extraktor wenn (a) die disperse Phase von unten nach oben strömt und (b) disperse Phase von oben nach unten strömt

gegeben : meist die Beladung des Feeds mit E

gesucht : Extrakt E oder Mindestreinheit des Raffinats R:
mit mögl. wenig Lösungsmittel in einer mögl. einfachen
Apparatur.

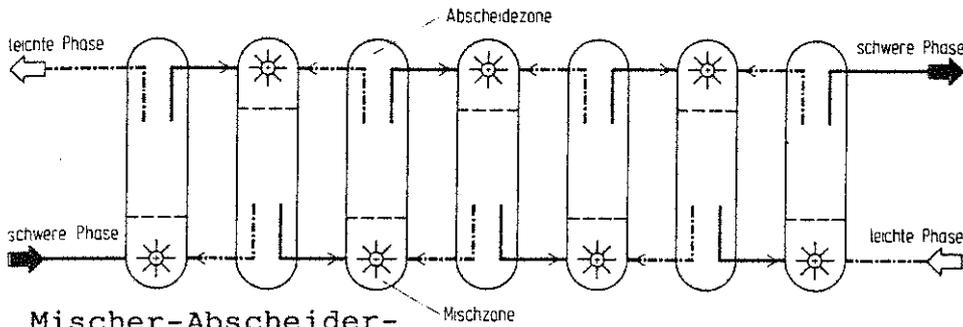
Da sich E nur bis zum Verteilungsgleichgew. anreichert, sind i.a. mehrere Extraktionsstufen erforderlich.

Jeder Extraktionsapparat hat zwei Funktionen zu erfüllen:

- Kontaktieren der beiden flüssigen Phasen zum Stoffaustausch
- Phasentrennung nach einer bestimmten Kontaktzeit

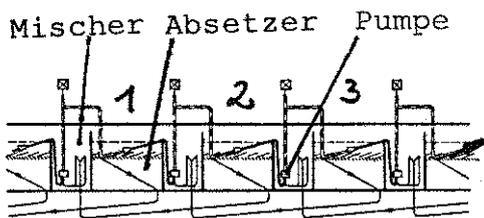
2.4.2 Bauarten

2.4.2.1 Einstufige Apparate (Mischer-Abscheider-Batterien)

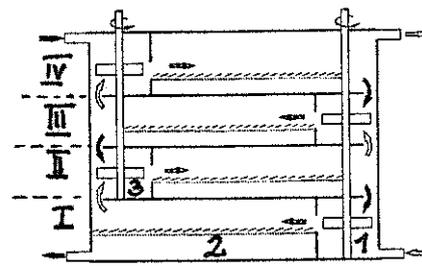


Mischer-Abscheider
Batterien

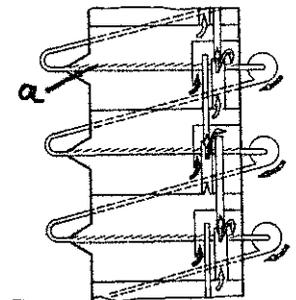
① Mischer-Abscheider-Batterie (Aufsicht)



② Lurgi - Kastenextraktor

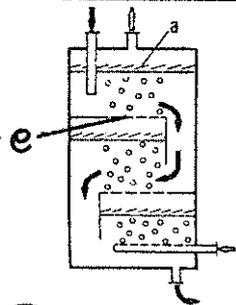


③ Mixer-Settler-Turm (DESMET)

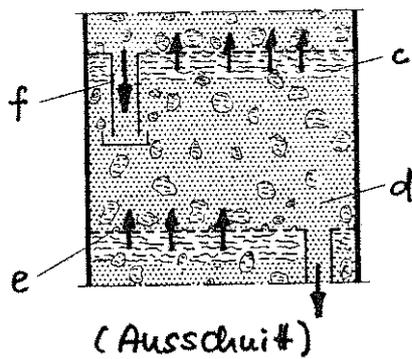


④ Mixer-Settler-Turm (LURGI)

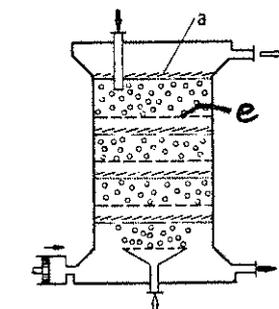
Extraktionskolonnen



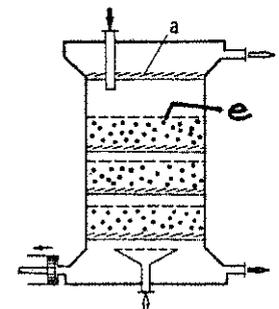
⑤ Siebbodenkolonne



(Ausschnitt)

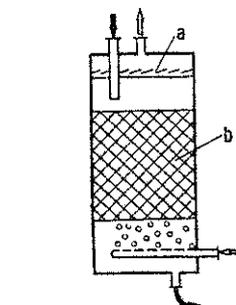


⑥ Aufwärtshub pulsierende Siebbodenkolonne

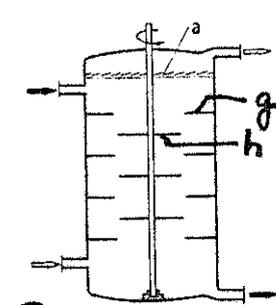


Abwärtshub

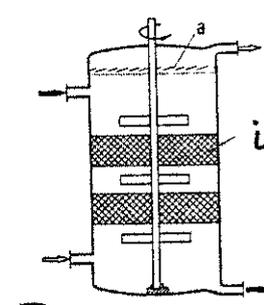
Kolonnen mit bewegten Einbauten



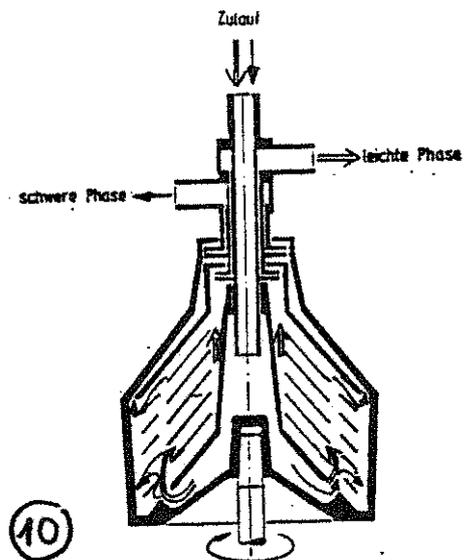
⑦ Füllkörperkolonne



⑧ Drehscheibenextraktor (RDC)



⑨ Scheibekolonne



⑩ Einstufen-Zentrifugal-Extraktor (Bauart Westfalia)

Abb. 2 Extraktionsapparate: a) Phasengrenze; b) Füllkörper; c) bzw. → leichtere Phase; d) bzw. → schwerere Phase; e) Siebboden; f) Ablaufrohr; g) Statorscheiben; h) Rotor-scheiben; i) Drahtgewebe-Packung

① einfachstes Konzept einer Extraktionsvorrichtung: für das Mischen einen dafür geeigneten Apparat, z.B. einen Rührkessel (mixer) und für die Phasentrennung ebenfalls einen dafür geeigneten Apparat, z. B. ein Absetzgefäß (settler). Eine mixer-settler-Einheit entspricht einer theoret. Trennstufe.

Im Mischer stellt sich das Flüssig/Flüssig-Gleichgewicht ein, d.h. es findet der Extraktaustausch statt. Im Abscheider findet eine möglichst vollständige Phasentrennung statt, mögl. ohne Rückvermischung.

Hintereinanderschaltung mehrerer mixer-settler zu einer Gegenstromkaskade:

mixer-settler-Batterien :
=====

Vorteile:

- für beliebig großen Durchsatz
- Maßstabsvergrößerung (Scale up) macht keine Schwierigkeiten
- Stufenzahl unabhängig von Apparategröße und auf praktisch jeden gewünschten Wert zu dimensionieren

Nachteile:

- in jeder Stufe muß Trennschichtregler eingebaut sein
- große Zahl von Pumpen, die fördern und mischen (Störanfälligkeit)
- Pumpenleistung muß den oft unbekanntem und unterschiedlichen Stoffmengenströmen angepaßt werden.

② die kürzeren Räume enthalten schnellaufende Rührer zur Mischung, die längeren Räume sind die Absetzonen 1,2,3. In der 1. Absetzzone wird die obere, leichtere Phase in den anschließenden Mischraum der 2. Absetzzone schräg nach oben abgepumpt. In der Pumpe der 2. Absetzzone wird diese leichtere Phase gemischt mit der schwereren Phase, die unten aus der 3. Absetzkammer – im Gegenstrom – abgezogen wird. Die gleiche Pumpe zwischen der 1. und 2. Absetzphase pumpt das Phasengemisch nach oben in die 2. Absetzphase;
großer Grundflächenbedarf

③ Turmform, um Grundfläche zu reduzieren: 4 Stufen I, II, III, IV. Die leichtere Phase kommt von rechts unten in den Mischraum 1 und wird mit schwerer Phase die von oben rechts einfließt, kontaktiert. In der Absetzphase 2 tritt die Phasentrennung ein, wobei die leichtere Phase in den Mischraum 3 gelangt. Bis zu 40 Stufen.

Nachteil: sowohl die von unten kommende leichtere Phase als auch die von oben kommende schwerere Phase gelangen teilweise in die nächste Stufe ohne die Absetzzone zu passieren
⇒ keine definierte Phasentrennung

④ eindeutige Führung der Phasen durch Mischer und Abscheider. Trennschichtregelung erfolgt nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren. Pumpenleistung wird dadurch angepaßt, daß eine der beiden Phasen über eine Stufe im Kreislauf geführt wird.

2.4.2.2 Extraktionskolonnen

Arbeiten nach dem Prinzip der Gegenstromkolonnen der Rektifikation. Jedoch Probleme mit der Maßstabsvergrößerung (Scale up) und bei der Optimierung.

⑤ die schwerere Phase ist hier kontinuierlich und läuft über Ablaufrohre nach unten. Sie drückt die leichtere, dispergierte Phase nach oben durch die Löcher des Siebbodens. Der Wirkungsgrad von Siebböden bei Extraktionskolonnen ist $\approx 30\%$.

⑥ gehört zu den Kolonnen mit bewegten Einbauten. Zur Verbesserung der Trennwirkung auf ca. 70 % Wirkungsgrad entsteht durch Pulsation (1 bis 4 Hz, Amplitude $\approx 5\text{mm}$) des Kolonneninhalts eine erhöhte, über den gesamten Kolonnenquerschnitt gleichmäßige Mischwirkung.

⑦ es werden auch Füllkörper- und Sprühkolonnen eingesetzt. Als Füllkörper eignen sich Berl-Sättel oder Pall-Ringe, die mögl. gut von der kontinuierl. Phase benetzt werden sollten. Durch Pulsation ebenfalls starke Erhöhung der Trennwirkung.

⑧ Kolonne mit rotierenden Einbauten : Rotating Disc Contacter (RDC) am weitesten verbreiteter Extraktortyp: auch viele wissenschaftl. Untersuchungen durchgeführt; Durchsätze bis $\approx 100\text{ m}^3/\text{h}$, Durchmesser einige Meter.

Nachteil: Rückvermischung tritt auf durch Dispergierung der schwereren Phase an den Rotorscheiben zu kleineren Tröpfchen, die dann - wie die leichtere Phase - ebenfalls nach oben steigen.

⑨ bessere Phasentrennung als bei ⑧ infolge geringerer Rückvermischung durch Drahtgewebe-Packungen.

2.4.2.3 Zentrifugalextraktionen

⑩ Mischen und Phasentrennung im Zentrifugalfeld erfolgt in wenigen Sekunden \implies hoher Durchsatz, kleiner Betriebsinhalt \implies für Extraktion wertvoller Produkte (Pharmazeutika) sowie bei teuren Lösungsmitteln.

3 Gleichgewichte zwischen flüssigen Phasen

3.1 Nernst'scher Verteilungssatz: völlige Unlöslichkeit zwischen Abgeber und Aufnehmer

Ein Stoff (z.B. Extraktstoff) der sich in zwei miteinander völlig unlöslichen (Idealfall) Flüssigkeiten (z.B. Abgeber und Aufnehmer) nach den Gesetzen von Henry und Dalton löst, verteilt sich zwischen solchen Flüssigkeiten so, daß der Nernst'sche Verteilungssatz gilt:

allgemein: $c_S \gamma_S = c_R \gamma_R$ oder

$$\boxed{\frac{c_S}{c_R} = \frac{\gamma_R}{\gamma_S} \equiv K_{N'}} \quad \text{Gleichgew.kurve} \quad (5a)$$

γ_R, γ_S : Aktivitätskoeff. des Extraktstoffs E im Raffinat R bzw. im Aufnehmer S

Bemerkungen zu Gl.(5a)

- $K_{N'} \neq f$ (Gesamtmasse von E, S, R), wenn $K_{N'} = \text{const.}$: Nernst
- $K_{N'} = \text{const.}$: nur wenn $\gamma_R/\gamma_S = \text{const.}$, d.h. bei kleinen Konz. bzw. Nernst'scher Verteilungssatz gültig
ideal verdünnter Lösung \implies lineare Gleichgewichtskurve : $\frac{c_S}{c_R} = K_{N'}$ (5b)

3. i.a. ist $K_{N'} = f(\text{Konz.})$, d.h. $\gamma_R/\gamma_S \neq \text{const.}$ \implies Gleichgew.kurve

4. da $\gamma_i = f(T, p_\Sigma, x_i)$ ist natürlich auch $K_{N'} = f(T, p_\Sigma, x_i)$

c_S : Stoffmengenkonz. des Extraktstoffs E im Aufnehmer S

c_R : Stoffmengenkonz. des Extraktstoffs E im Abgeber R

$K_{N'}$: Nernst'scher Verteilungskoeff.

Führt man anstelle der Konz. c die Beladungen \bar{x} ein, so folgt mit Gl.(11b) (TC II/12) aus Gl.(5b):

$$\boxed{\frac{\bar{x}_S}{\bar{x}_R} = K_{N'}} \quad : \quad \text{Gleichgew.kurve} \quad (5c)$$

(im rechtwinkligen Beladungsdiagramm)

worin

$$K_{N'} \equiv \frac{\tilde{\rho}_R / \tilde{M}_R}{\tilde{\rho}_S / \tilde{M}_S} K_{N'} \quad \text{ist.}$$

$\frac{\dot{m}_S}{\tilde{M}_S} \equiv \bar{x}_S \equiv \frac{m_S}{M_S}$: Massenbeladung des Aufnehmers S mit Extraktstoff E

$\frac{\dot{m}_R}{\tilde{M}_R} \equiv \bar{x}_R \equiv \frac{m_R}{M_R}$: Massenbeladung des Abgebers R mit Extraktstoff E

$m_S, \dot{m}_S, m_R, \dot{m}_R$: Masse, ^{Massenstrom} des Extraktstoffs E im Aufnehmer S und im Abgeber R [kg]

$M_S, \dot{M}_S, M_R, \dot{M}_R$: Masse, ^{Massenstrom} des reinen Aufnehmers S und des reinen Abgebers R [kg]

$\tilde{\rho}_R, \tilde{\rho}_S, \tilde{M}_R, \tilde{M}_S$: mittlere Dichten bzw. mittlere molare Massen von R und S.

3.2 Dreiecksdiagramme (ternäre Löslichkeitsdiagramme): teilweise Löslichkeit von Abgeber und Aufnehmer

Dreiecksdiagramme: teilweise Löslichkeit von R und S.

Beeinflußt der Extraktstoff E die gegenseitige Löslichkeit von Abgeber R und Aufnehmer S, d.h. sind R und S nicht mehr völlig unlöslich ineinander, dann wird die Gleichgewichtszusammensetzung von allen 3 Stoffen R, S und E bestimmt. Dies läßt sich grafisch nur in einem Dreiecksdiagramm darstellen:

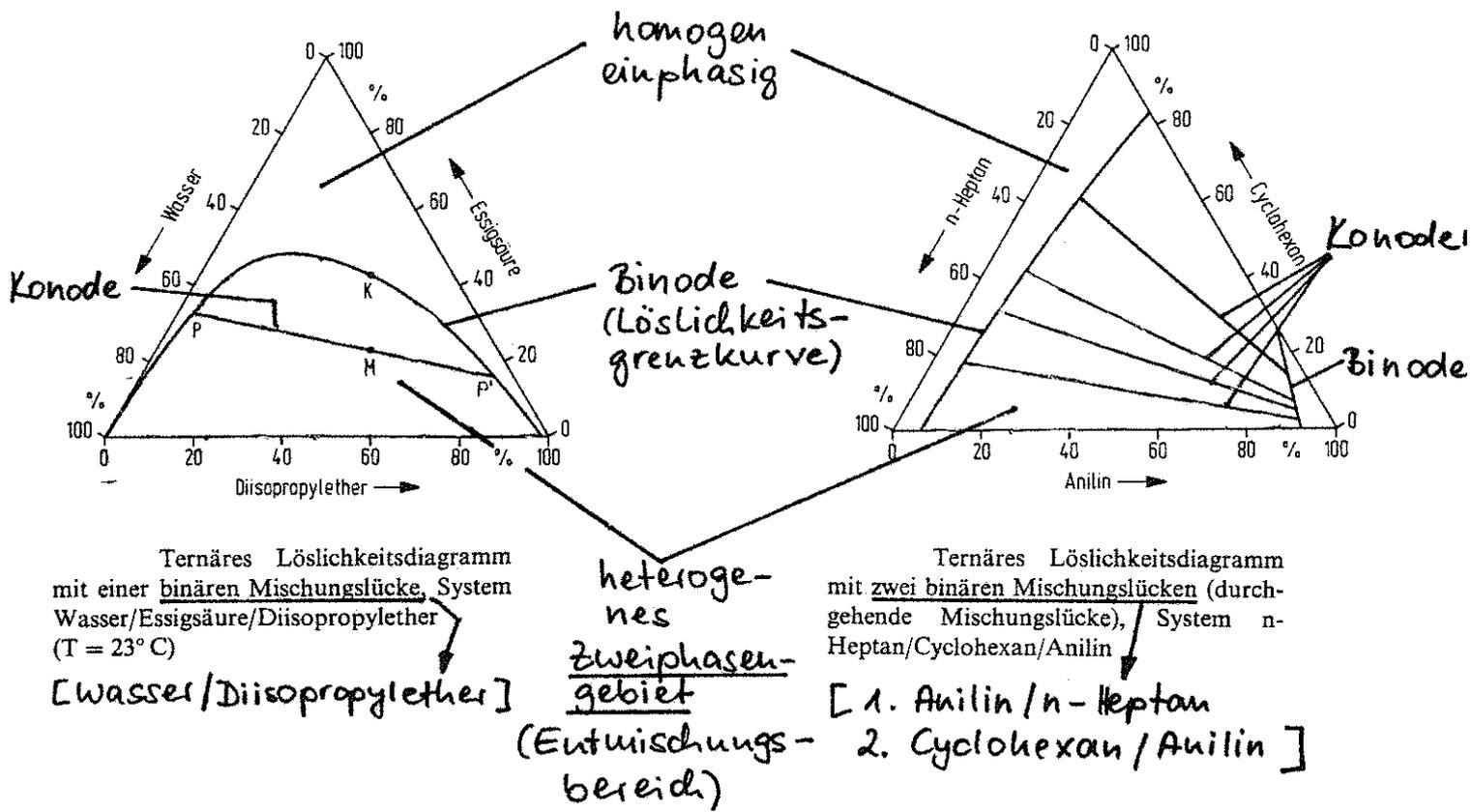
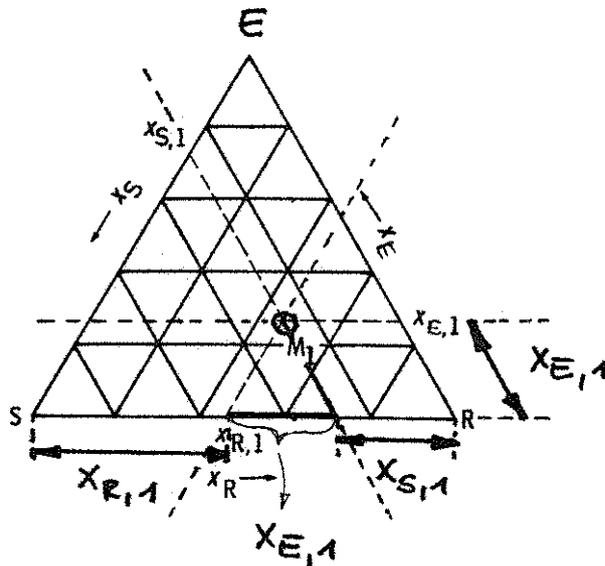


Abb. 3 : Häufigste Typen (in der Extraktion) ternärer Löslichkeitsdiagramme

Wichtigste Eigenschaften von Dreiecksdiagrammen:



1. Aufgetragen sind die Molanteile:

$$x_S \equiv \frac{n_S}{N} \equiv \frac{\dot{n}_S}{\dot{N}} \quad (6a)$$

$$x_R \equiv \frac{n_R}{N} \equiv \frac{\dot{n}_R}{\dot{N}} \quad (6b)$$

$$x_E \equiv \frac{n_E}{N} \equiv \frac{\dot{n}_E}{\dot{N}} \quad (6c)$$

mit $N = n_S + n_R + n_E$ und $\dot{N} = \dot{n}_S + \dot{n}_R + \dot{n}_E$ (6d)

x_S, x_R, x_E : Molanteile von S,R,E

$\dot{n}_S, \dot{n}_R, \dot{n}_E$: Stoffmengenanteile von S,R,E

\dot{N} : Stoffmengenstrom der Mischung

2. Eckpunkte: reine Komponenten: S,R,E; z.B. R: $\begin{cases} x_R=1 \\ x_E=0 \\ x_S=0 \end{cases}$

Seiten: Zweistoffgemische: (S,R); (R,E) und (S,E)

Punkt M_1 : Dreistoffsystem: $(x_{R,1}; x_{E,1}; x_{S,1})$

3. auf einer gegenüberliegenden Seite einer reinen Komponente ist deren Konz. (Molanteil) Null: auf Seite \overline{SE} ist $x_R=0$.

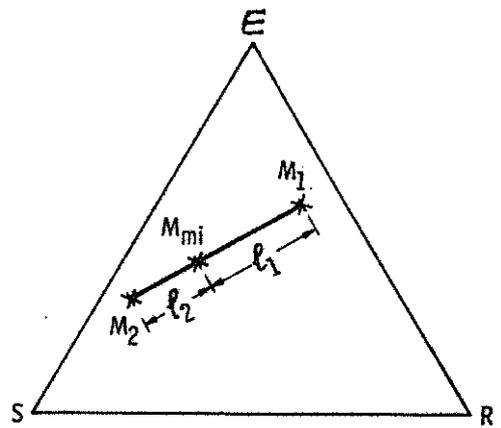
4. aus 3. folgt: das Ablesen des Molanteils, z.B. $x_{R,1}$ des Gemisches M_1 ergibt sich, wenn eine Gerade durch M_1 gezogen wird, die parallel zur 0% Seite von R (d.h. zu \overline{SE}) ist

5. für M_1 gilt: $x_{R,1} + x_{E,1} + x_{S,1} = 1$ oder allgemein

$$\boxed{x_R + x_E + x_S = 1} \quad (7)$$

6. Hebelgesetz:

$$\boxed{n_{M_1} l_1 = n_{M_2} l_2} \quad (8a)$$



mit

$$l_1 = \frac{M_1 M_{mi}}{M_2 M_{mi}} \quad \text{und} \quad l_2 = \frac{M_2 M_{mi}}{M_1 M_{mi}}$$

n_{M_1}, n_{M_2} : molare Mengen der Gemische M_1, M_2

folgt:

$$\frac{n_{M_1}}{n_{M_2}} = \frac{M_2 M_{mi}}{M_1 M_{mi}} = \frac{l_2}{l_1} : \text{Berechnung der Gemischzusammensetzung } M_{mi} \quad (8b)$$

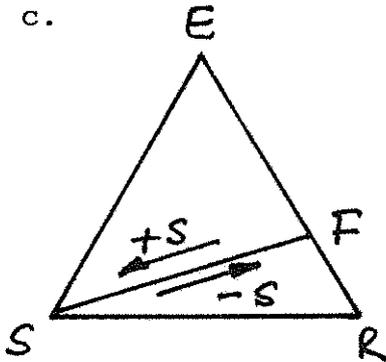
$$\rightarrow M_1 + M_2 = M_{mi}$$

a. wird zum Gemisch M_1 das Gemisch M_2 hinzugefügt, liegt die Mischung M_{mi} auf einer Geraden zwischen M_1 und M_2

b. Entzug von M_1 aus Gemisch M_{mi} liefert M_2 , ebenfalls auf einer Geraden $M_1 M_{mi}$ jedoch außerhalb von $M_1 M_{mi}$

$$\rightarrow (M_{mi} - M_1) = M_2$$

c.



bei Zugabe von S zum Gemisch F (Feed) liegen die neuen Gemische auf \overline{FS} in Richtung S

$$\text{jeweils: } x_E/x_R = \text{const.}$$

bei Wegnahme von S aus Gemisch F liegen die neuen Gemische auf \overline{SF} in Richtung F

7. Mischungslücke (→ Abb. 3)

Wasser und Diisopropylether sind ohne Zusatz von Essigsäure nahezu unlöslich, d.h. sie bilden eine Mischungslücke. So zerfällt z.B. das Dreistoffgemisch M, das sich innerhalb der Mischungslücke befindet, entlang einer Konode durch M, in 2 stabile Phasen der Zusammensetzung P'' , P' . Die Dreistoffsysteme P'' , P' liegen auf der Binode, d.h. sie stehen miteinander im Verteilungsgleichgewicht.

Bei weiterer Zugabe von Essigsäure zum Gemisch nimmt die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Diisopropylether so zu, daß die

Konoden immer kürzer werden bis die Tangente im Punkt K (kritischer Punkt) erreicht ist. In K gibt es keinen Zerfall mehr in 2 Phasen, d.h. es liegt ein homogenes, einphasiges Gemisch ohne Mischungslücke vor.

Folgerung:

- eine Extraktion ist also nur innerhalb einer Mischungslücke möglich, also unterhalb (innerhalb) der Binode:
- je flacher die Binode verläuft, umso kleiner ist die Mischungslücke, d.h. umso schwieriger wird die Solvent-Extraktion

Konstruktion der Gleichgew.kurve:

Die Zusammensetzungen der beiden Phasen P'' , P' und entsprechend weitere Punktepaare an den Schnittpunkten von Konoden und Binode liegen auf der Gleichgew.kurve Gl.(5b), die sich in ein rechtwinkliges Diagramm einzeichnen läßt. Sie schneidet bei der Zusammensetzung des Punktes K die Diagonale des rechtwinkligen Gleichgew.-diagramms.

4 Absatzweise (diskontinuierliche) Extraktion

Bei teilweiser Löslichkeit von Abgeber R und Aufnehmer S sind Dreiecksdiagramme zu verwenden:

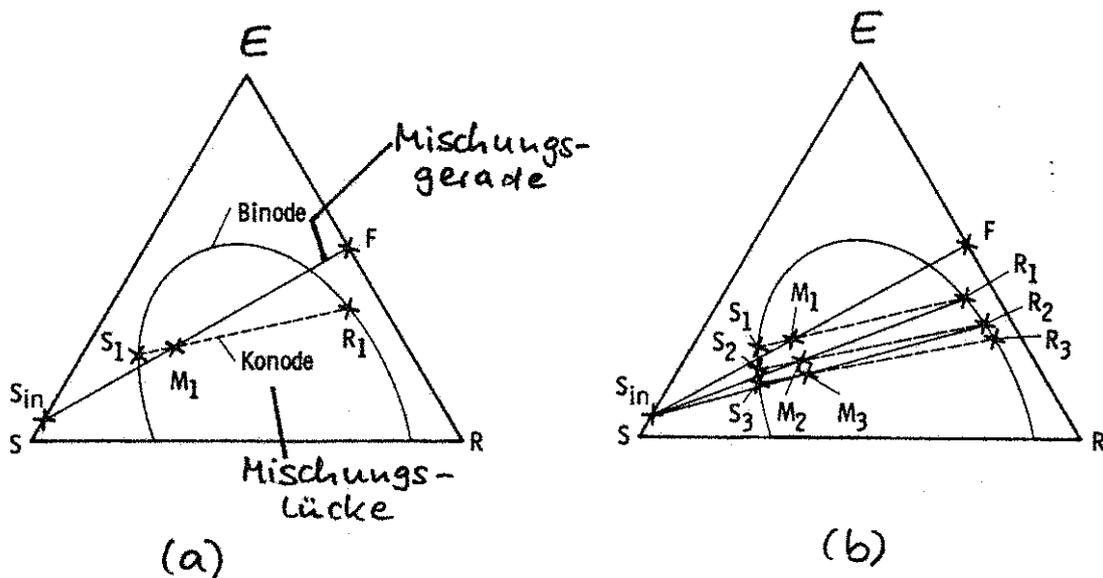


Abb. 4 Absatzweise Extraktion (a) einstufig und (b) dreistufig, wenn $\bar{x}_{S_{in}}$ und \bar{x}_F gegeben sind.

1. Der Abgeber mit der Zus.setzung x_F wird mit dem Solvent (Aufnehmer) der Zus.setzung $x_{S_{in}}$ gemischt. Der Gemischpunkt M_1 liegt auf einer Geraden (Mischungsgeraden) und innerhalb der Mischungslücke. Gemisch M_1 (d.h. mit der Zus.setzung x_{M_1}) zerfällt in die beiden Phasen S_1, R_1 entlang einer Konode.
2. Nach der 1. Extraktionsstufe liegt also bereits ein an Extraktstoff E verarmtes Raffinat R_1 vor, das weniger E enthält als der ursprüngliche Feed F. D.h. der Feed wird also mit einer höheren Reinheit – etwas befreit von E – als Raffinat R_1 gewonnen.
3. Gleichzeitig ist nach der 1. Stufe das mit E angereicherte Solvent S_1 entstanden, das mehr Extraktstoff E enthält als das eingesetzte Solvent S_{in} .
4. das nach der 1. Stufe entstandene Raffinat R_1 wird mit frischem Solvent S_{in} gemischt, wobei auf der Mischungsgeraden $\overline{S_{in}R_1}$ der Mischpunkt M_2 – entsprechend dem Hebelgesetz – liegt. Das Gemisch M_2 zerfällt ebenfalls in zwei Phasen – entlang der durch M_2 gehenden Konode – mit den Zus.setzungen S_2, R_2 .
5. das nach der 2. Stufe entstandene Raffinat R_2 wird mit frischem S_{in} gemischt, wobei der Mischpunkt M_3 entsteht. M_3 zerfällt entlang der Konode durch M_3 zu den beiden Phasen S_3, R_3 .
6. die diskontinuierl. Extraktion wird solange fortgesetzt bis das gewünschte Raffinat (hier R_3) erreicht ist und zwar immer erneut durch Extraktion mit frischem S_{in} .
7. nach 3 Stufen wird also der ursprüngliche Feed F als E-verarmtes Raffinat R_3 gewonnen.
8. Gleichzeitig sind nach 3 Stufen die E-angereicherten Solvente S_1, S_2, S_3 entstanden. Sie enthalten den gesamten Extrakt E der vom Feed abgegeben wurde in dieser Reihenfolge jeweils abnehmend in der Konzentration. Der gesamte Extraktstoff E kann aus S_1, S_2, S_3 gewonnen werden (z.B. destillativ).

5.1 Trennaufwand bei vollständiger Unlöslichkeit der beiden Phasen

5.1.1 Bilanzlinie

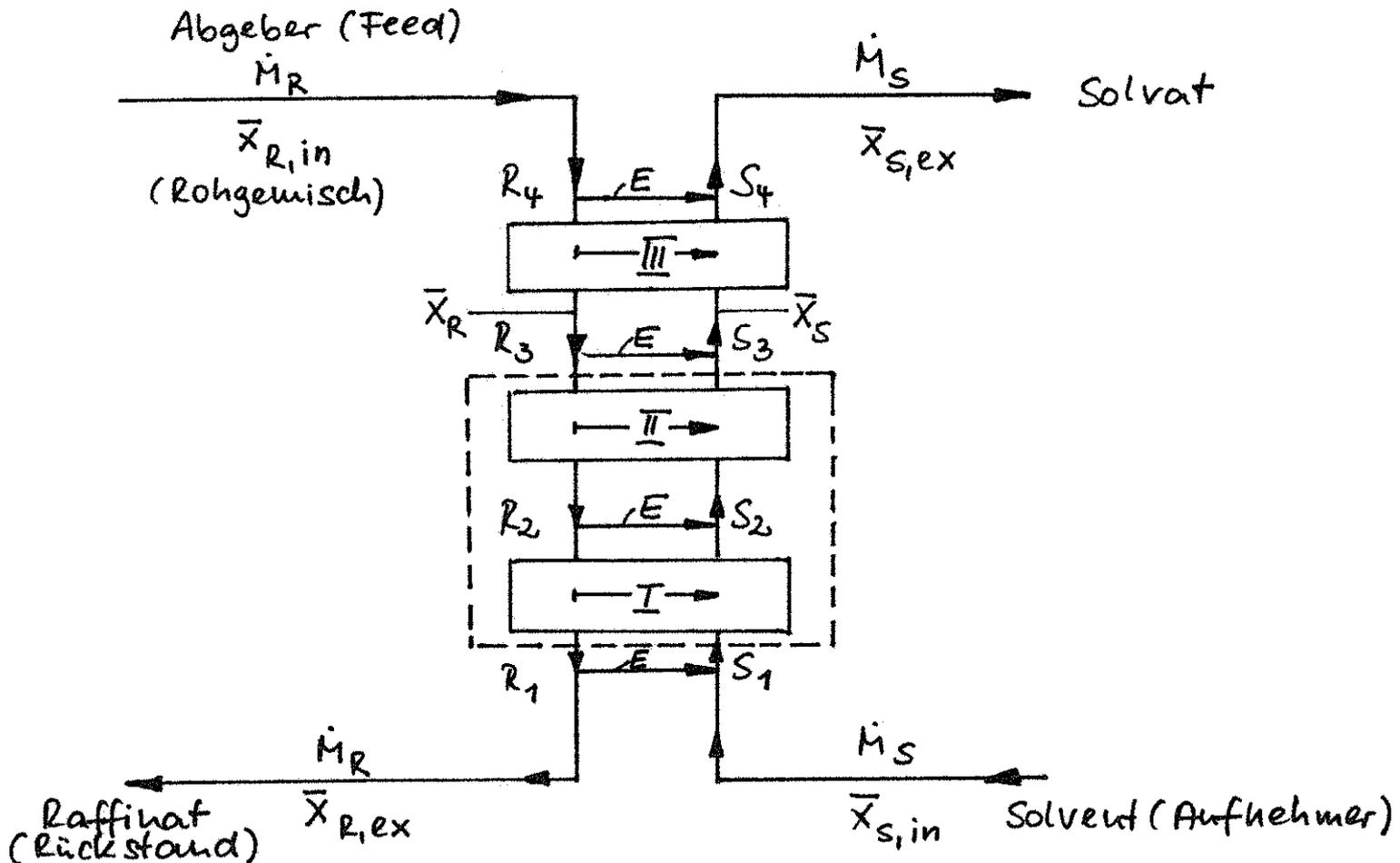


Abb. 5: Zur Berechnung der Bilanzlinien bei Gegenstrom-Extraktion nach der Trennstufenmethode. Jede Stufe soll der Funktion nach aus einem Mischer und einem Abscheider (Phasentrennung) bestehen.

Die Massenbilanz für den Extraktstoff E ist im Bilanzgebiet am Kolonnenende bei stationärem Betrieb:

$$\underbrace{\bar{x}_R \dot{M}_R + \bar{x}_{S,in} \dot{M}_S}_{\text{EIN ins Bilanzgebiet}} = \underbrace{\bar{x}_{R,ex} \dot{M}_R + \bar{x}_S \dot{M}_S}_{\text{AUS Bilanzgebiet}} \quad (9a)$$

oder

$$\bar{x}_S (\bar{x}_R) = \frac{\dot{M}_R}{\dot{M}_S} \bar{x}_R - \frac{\dot{M}_R}{\dot{M}_S} \bar{x}_{R,ex} + \bar{x}_{S,in} \quad (9b)$$

Bilanzlinie

Bemerkungen zu Gl.(9b):

1. für $\dot{M}_R/\dot{M}_S = \text{const.}$: Bilanzgerade
2. häufig ist $\bar{x}_{S,in} = 0$, d.h. $\bar{x}_S = 0$ bei $\bar{x}_R = \bar{x}_{R,ex}$

5.1.2 Beladungsdiagramme zur Ermittlung der theor. Stufenzahl

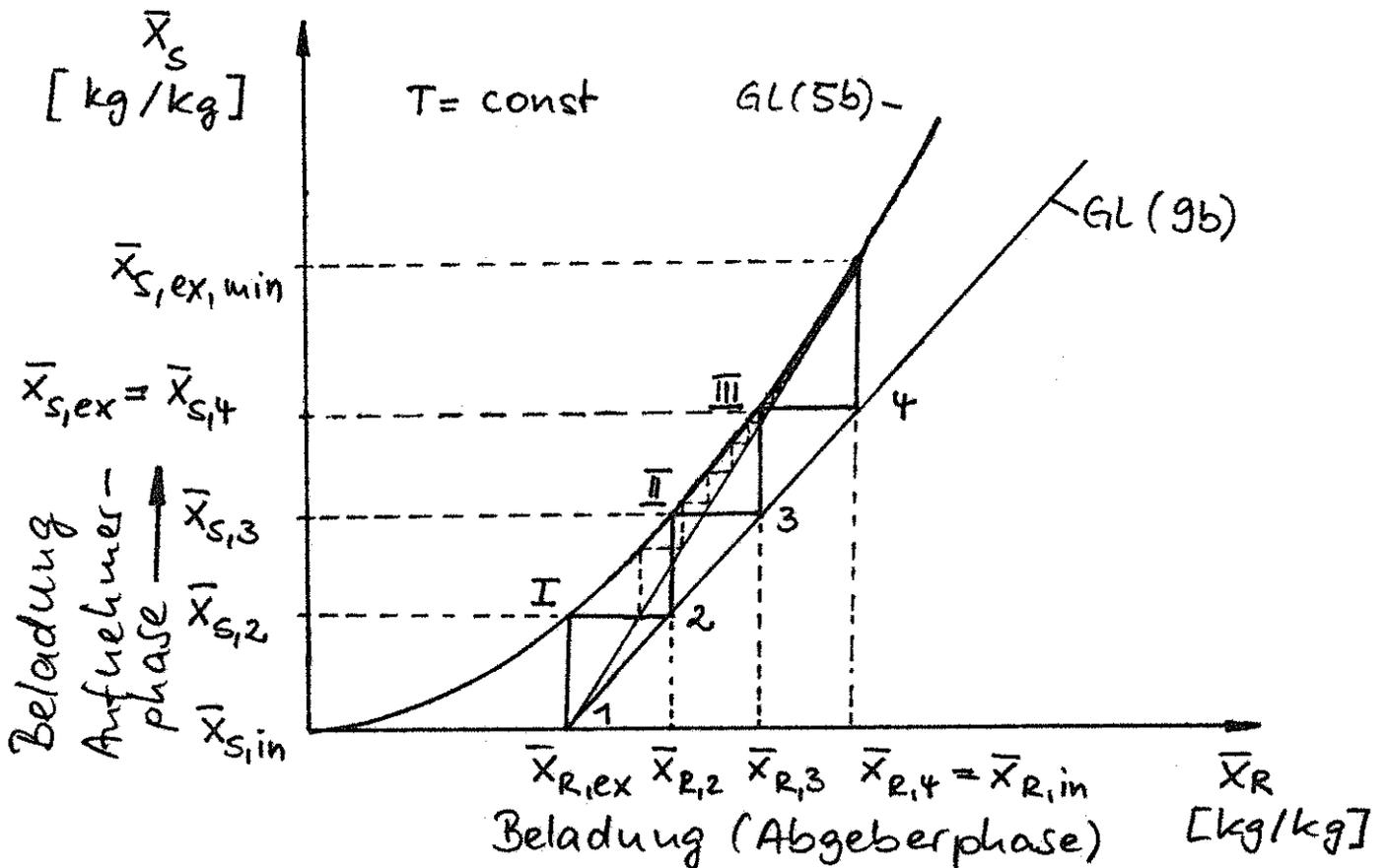


Abb. 6: Ermittlung der theor. Trennstufen bei der Gegenstrom-Extraktion, wenn Abgeber und Aufnehmer vollständig unlöslich sind

1. I, II, III bedeuten die Gleichgew.zusammensetzungen auf den einzelnen Stufen der Extraktionskolonnen (\rightarrow Abb. 5)
2. 1, 2, 3, 4 bedeuten die Zusammensetzung zwischen den einzelnen Stufen

3. für die maximale Steigung $\left(\frac{\dot{M}_R}{\dot{M}_S}\right)_{\max} = \left(\frac{\dot{M}_S}{\dot{M}_R}\right)_{\min}$ benötigt man

bereits $n_{th} \rightarrow \infty$

⇒ das Mindestlösungsmittelverhältnis $\left(\frac{\dot{M}_S}{\dot{M}_R}\right)_{\min}$ darf nicht

erreicht werden, sondern es muß entsprechend mehr Lösungsmittel (Solvent) eingesetzt werden.

Aus der Abb. 6 folgt, daß gilt:

$$\left(\frac{\dot{M}_S}{\dot{M}_R}\right)_{\min} = \frac{\bar{x}_{R,in} - \bar{x}_{R,ex}}{\bar{x}_{S,ex,min} - \bar{x}_{S,in}} \quad (10a)$$

$\bar{x}_{S,ex,min}$: ist die zu $\bar{x}_{R,in}$ (Rohgemisch) gehörende Gleichgewichtsbeladung des Solvats ⇒ die Beladung des Solvats an Extraktstoff muß also größer sein als diese Gleichgewichtsbeladung

in der Praxis:

$$\dot{M}_{S,real} \gtrsim 0.5 \dot{M}_{S,min} \quad (10b)$$

wirtschaftliches Optimum für \dot{M}_S :

zusätzlich zu beachten ist:

- Kosten für die Rückgewinnung des Solvents S
- Kosten für Aufarbeitung des Raffinats

4. der Trennaufwand wird bei Gegenstrom-Extraktionskolonnen häufig auch nach der HTU-Methode (→ TC II/12) berechnet. Allerdings treten bei der Extraktion auch hier größere Unsicherheiten auf, im Vergleich zur Absorption oder Rektifikation. Insbesondere machen die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von Eigenschaften des Stoffsystems sowie die Rückvermischung Probleme. Versuche im Technikumsmaßstab sind daher unerläßlich.

5.2 Trennaufwand bei teilweiser Löslichkeit der beiden Phasen

5.2.1 Querschnittsgeraden (Geradenbündel durch Pol p)

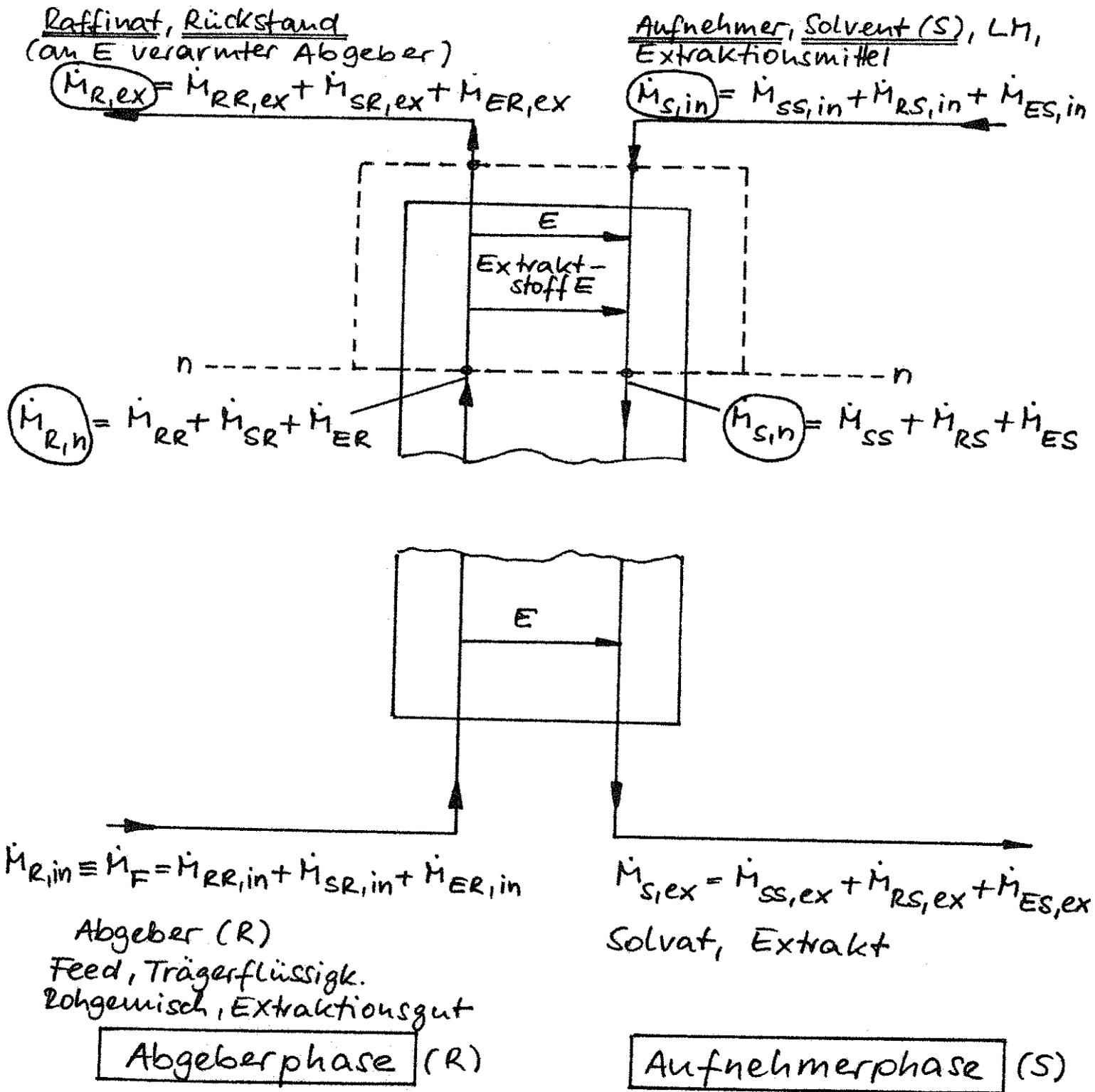


Abb. 7: Zu den Massenstrombilanzen bei der kontinuierl. Gegenstromextraktion, wenn sich Abgeberphase und Aufnehmerphase teilweise ineinander lösen

<u>SR</u>	Lösungsmittelgehalt S	in der <u>R-Phase</u>	} Abgeber
<u>ER</u>	Extraktstoffgehalt E	in der <u>R-Phase</u>	
<u>RR</u>	Raffinatgehalt R	in der <u>R-Phase</u>	
<hr/>			
<u>SS</u>	Lösungsmittelgehalt S	in der <u>S-Phase</u>	} Aufnehmer
<u>ES</u>	Extraktstoffgehalt E	in der <u>S-Phase</u>	
<u>RS</u>	Raffinatgehalt R	in der <u>S-Phase</u>	

Für den Fall der teilweise gegenseitigen Löslichkeit sind für alle 3 Komponenten S, R und E Massenstrombilanzen aufzustellen, die bei stationärem Betrieb lauten:

für S:

$$\underbrace{\dot{M}_{SS,in} + \dot{M}_{SR}}_{\text{EIN}} = \underbrace{\dot{M}_{SS} + \dot{M}_{SR,ex}}_{\text{AUS}} \quad (11a)$$

für R:

$$\underbrace{\dot{M}_{RR} + \dot{M}_{RS,in}}_{\text{EIN}} = \underbrace{\dot{M}_{RR,ex} + \dot{M}_{RS}}_{\text{AUS}} \quad (11b)$$

für E:

$$\underbrace{\dot{M}_{ER} + \dot{M}_{ES,in}}_{\text{EIN}} = \underbrace{\dot{M}_{ER,ex} + \dot{M}_{ES}}_{\text{AUS}} \quad (11c)$$

$\dot{M}_{R,in}, \dot{M}_{S,in}$ bzw. $\dot{M}_{S,in}, \dot{M}_{R,ex}$

Die 4 Ströme die in das Bilanzgebiet eintreten (Abb. 7) sind durch die 3 Bilanzgl. (11) miteinander ^{bzw. aus-}gekoppelt. Jeder Massenstrom \dot{M} enthält i.a. 3 Komponenten. Ausnahmen sind der Feedstrom \dot{M}_F der kein Solvent S enthalten sollte (d.h. $\dot{M}_{SR,in}=0$) und der Solventstrom $\dot{M}_{S,in}$ der kein Raffinat enthalten sollte (d.h. $\dot{M}_{RS,in}=0$): \Rightarrow Zustandspunkte von F und S_{in} liegen im Dreiecksdiagramm (\rightarrow Abb. 9) auf den Seiten \overline{ER} und \overline{SE} .

Die Zusammensetzungen aller anderen Stoffströme liegen mit ihren Zustandspunkten auf der Binode (\rightarrow Abb. 9), da vorausgesetzt wird, daß Aufnehmer und Abgeberphase sich bis zum Löslichkeitsgleichgewicht ineinander gelöst haben (natürlich muß eine Mischungslücke vorliegen, die von der Binode begrenzt wird).

Schließlich wird vorausgesetzt, daß in keinem Kolonnenquerschnitt die beiden Phasen bezüglich Extraktstoff E im Gleichgewicht stehen (selbstverständlich, sonst keine Trennung erforderlich) \Rightarrow Zustandspunkte, die zum gleichen Kolonnenquerschnitt (also zwischen den Stufen) gehören, liegen demnach nicht auf der gleichen Konode (\rightarrow Abb. 9).

Gln.(11) lassen sich umformen zu :

$\dot{M}_{SR} - \dot{M}_{SS} = \dot{M}_{SR,ex} - \dot{M}_{SS,in}$	(12a)
$\dot{M}_{RR} - \dot{M}_{RS} = \dot{M}_{RR,ex} - \dot{M}_{RS,in}$	(12b)
$\dot{M}_{ER} - \dot{M}_{ES} = \dot{M}_{ER,ex} - \dot{M}_{ES,in}$	(12c)

Durch Addition der Gln.(12) sowie ^{mit} den Beziehungen in Abb. 7 folgt:

$\dot{M}_{S,n} - \dot{M}_{R,n} = \dot{M}_{S,in} - \dot{M}_{R,ex} \equiv \dot{M}_P$	(13)
--	------

Querschnittsgeraden
(Bilanzgeraden)

Bemerkungen zu Gl.(13):

1. Gl.(13) folgt auch sofort aus einer Massenstrombilanz der 4 Massenströme: $\dot{M}_{R,ex}$, $\dot{M}_{R,n}$, $\dot{M}_{S,in}$ und $\dot{M}_{S,n}$ (\rightarrow Abb. 7).
2. die linke Seite von Gl.(13) ist die Differenz von Massenströmen, die durch denselben Querschnitt n...n der Kolonne fließen \Rightarrow die Zusammensetzungen $S_n \dots R_n$ die auf demselben Kolonnenquerschnitt vorliegen, liegen auf sog. Querschnittsgeraden (Bilanzgeraden).
3. die rechte Seite von Gl.(13) bezieht sich auf Massenströme die i.a. bei einer bestimmten Extraktionsaufgabe konstant bleiben und die ebenfalls durch denselben Kolonnenquerschnitt fließen \Rightarrow (a) auch die Zustandspunkte S_{in} und R_{ex} liegen auf einer Querschnittsgeraden (Bilanzgerade).
(b) Die Konstante Differenz wird mit \dot{M}_P bezeichnet und entspricht einem imaginären Restgemisch P(Pol), das entsteht, wenn dem Gemisch S_n das Gemisch R_n entfernt wird:

$$S_n - R_n \equiv P \quad \text{oder} \quad \underline{P + R_n = S_n} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \quad | \quad | \\ P \quad S_n \quad R_n \end{array}$$

Da der Pol P für jede beliebige Querschnittsgerade $S_n \dots R_n$ nach Gl.(13) dieselbe konstante Zus.setzung P hat, schneiden sich folglich alle Querschnittsgeraden im Pol P \Rightarrow

Die Bilanzgeraden (z.B. bei Rektifikation und Absorption) sind bei der Extraktion durch ein Geradenbüschel das sich im Pol P schneidet, ersetzt zu denken :

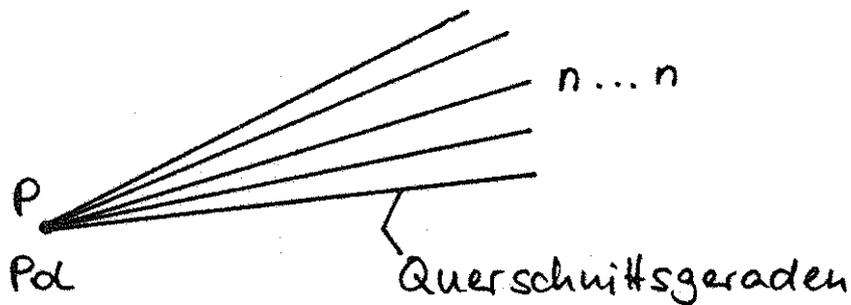


Abb. 8 Bilanzgeraden bei der Extraktion stellen ein Geradenbüschel durch den Pol P dar.

5.2.2 Ermittlung der theoretischen Stufenzahl nach Hunter u. Nash

1. die Zustandspunkte der Zus.setzungen $R_n \dots S_n$ zwischen den Trennstufen I bis IV und außerhalb der I. und IV. Stufe liegen auf den Querschnittsgeraden (entsprechen Bilanzgeraden) und schneiden sich alle in Pol P.
2. die Zustandspunkte der Zus.setzungen, die im Verteilungsgleichgewicht (auf den Stufen) miteinander stehen und die aus den Stufen paarweise austreten, liegen auf der Binode und sind durch die Konoden verbunden:

- $S_{ex} \dots R_1$: verlassen die Trennstufe I
- $S_1 \dots R_2$: verlassen die Trennstufe II
- $S_2 \dots R_3$: verlassen die Trennstufe III
- $S_3 \dots R_{ex}$: verlassen die Trennstufe IV

3. Konstruktion des Pols P

aus den ^{en} Zustand S_{ex} , F und S_{in} , R_{ex} an den beiden Kolonnenenden lassen sich die beiden Querschnittsgeraden 0 und 4 zeichnen, deren Schnittpunkt zu Pol P führt.

4. grafische Ermittlung der Stufenzahl n_{th}

bekannt: Binode, Konoden

z.B. F als Abgeber; S_{in} als Aufnehmer; R_{ex} als gewünschtes Raffinat

1. $\overline{S_{in}F}$ schneidet Konode I in M_1
2. Gemisch M_1 trennt sich – entlang der Konode – in die beiden Phasen mit den Zustandspunkten S_{ex} , R_1 .
3. aus den Querschnittsgeraden $\overline{S_{ex}F}$ und $\overline{S_{in}R_{ex}}$ ergibt sich Pol P
4. $\overline{R_1P}$ liefert S_1 (R_1 und S_1 müssen auf Querschnittsgerade 1 liegen)
5. Konode II durch S_1 liefert R_2
6. $\overline{R_2P}$ führt zu S_2
7. wird analog fortgesetzt bis im letzten Schritt die Konode IV durch S_3 , näherungsweise (od. genau) R_{ex} schneidet. Die Zahl der Linienzüge aus Querschnittsgerade (innerhalb Binode) und Konode ergibt die Zahl n_{th} der theor. Trennstufen

Ergebnis: durch 4-stufige Extraktion wurde der Feed der Zusammensetzung F vom Extraktstoff E getrennt bis auf die Raffinatzusammensetzung R_{ex} .

Gleichzeitig wurde der Extraktstoff E im Lösungsmittel S angereichert von der Zus.setzung S_{in} bis zur Solvat-Zus.setzung S_{ex} . Die erhaltene Extraktstoffkonz. ist x_E .

Bemerkung: selbstverständlich läßt sich diese Grundkonstruktion

variieren: z.B. bekannt: n_{th} , F, S_{in}

gesucht : Raffinat R_{ex}

wird $\dot{M}_{S,in}$ verkleinert, dann wird auch - entspr. Gl.(14a) - die Strecke \overline{MF} kürzer (Entnahme von S aus Gemisch M), d.h. der Gemischpunkt M wandert auf $\overline{S_{in}F}$ in Richtung F, z.B. zu M_{max} . Die zum Gemischpunkt M_{max} gehörige Lösungsmittelzusammensetzung $S_{ex,Max}$ enthält die maximale Masse an Extraktstoff E, die natürlich größer ist, als die Masse E im Lösungsmittel der Zus.setzung $S_{ex,M}$. Dies bedeutet gleichzeitig, daß R_{max} die maximal erreichbare Endkonz. an Raffinat darstellt, da ja der gesamte Extraktstoff E in S ist. Folglich muß die Konode $\overline{S_{ex,Max}R_{max}}$ durch F gehen. ^{*}) Schließlich ist aus Abb. 10 zu erkennen, daß diese Konode mit der Querschnittsgeraden a zusammenfällt, d.h. Konode und a haben die gleiche Steigung $\Rightarrow n_{th} \rightarrow \infty$ bei M_{max} . Also läßt sich der Lösungsmittelmassenstrom $\dot{M}_{S,in}$ nicht so stark verkleinern bis M_{Max} erreicht ist, [d.h. $(\dot{M}_{S,in})_{min}$] sondern er muß größer sein als $(\dot{M}_{S,in})_{min}$, das sich ergibt aus:

$$\left(\frac{\dot{M}_{S,in}}{\dot{M}_F} \right)_{min} = \frac{\overline{M_{Max}F}}{\overline{M_{Max}S_{in}}} \quad (14b)$$

7. Produktmengenverhältnis

Aus dem Gemischpunkt M folgt - nach dem Hebelgesetz - das Produkt (Raffinat)-mengenverhältnis:

$$\boxed{\frac{\dot{M}_{R,ex}}{\dot{M}_{S,ex}} = \frac{\overline{S_{ex}M}}{\overline{R_{ex}M}}} \quad (15)$$

*) d.h. die maximale Menge an E - sie stammt von F - ist ins Lösungsmittel S übergegangen.