

# Stufenwirkungsgrad und Extraktionsmittelverbrauch in der Flüssig/flüssig-Extraktion: Vergleich Mixer-Settler und pulsierter Siebböden in Miniplantentechnik

Josef Schmadl, Jens-Uwe Gerking

## 1. Einführung

Die Maßstabsübertragung vom Labormaßstab hin zur Großanlage ist eines der zentralen Anliegen der Verfahrenstechnik [1,2]. Die dabei auftretende Frage nach dem optimalen Pilotierungsmaßstab wird infolge der explosionsartigen Entwicklung der Rechentechnik und unter dem Druck der Kosten verstärkt aufgeworfen [3]. Die Aktualität dieser Frage widerspiegelt sich auch in der Extraktionstechnik, die dem allgemeinen verfahrenstechnischen Trend hin zum Experimentieren in verkleinertem Maßstab verbunden mit rechnerischer Prozeßmodellierung in zunehmendem Umfang folgt. Eine zweite Frage, die sich ebenfalls in Verbindung mit den Kosten sowohl im Technikum- wie auch im Produktionsmaßstab immer wieder stellt, ist die Entscheidung zwischen maßgeschneiderten Einzweckanlagen einerseits und andererseits Mehrzweck- oder Mehrproduktanlagen [4, 5].

Beide Fragen waren wesentlich zu berücksichtigen, als es darum ging, einen Extraktionsversuchsstand im Technikum für Thermische Verfahrenstechnik der TFH Wildau einzurichten. Ziel war dabei eine kleinstmögliche Apparatur unter Wahrung des Bezuges zur technischen Apparategröße zu konzipieren, zu beschaffen und in Betrieb zu nehmen, so, daß einerseits der vorlesungsbegleitende Laborbetrieb des Lehrfaches Thermische Verfahrenstechnik so breit wie möglich abgedeckt wird und andererseits die F&E-Tauglichkeit sowohl hinsichtlich Apparategröße wie auch hinsichtlich der meßtechnischen Ausstattung erreicht wird. Das Ergebnis war eine Mehrzweck-Miniplantanlage, mit der sowohl die extraktive wie auch – simultan oder getrennt – die destillative Abtrennung von Wertstoffen oder Schadstoffen aus flüssigen Stoffgemischen möglich ist.

## 2. Apparatur und Versuchsdurchführung

Abb. 1 enthält ein Blockschema der Gesamtanlage. Der Zulauf kann wahlweise über eine dreistufige Gegenstrom-Mixer-Settler-Apparatur (3 x DN80 / 2 l) oder über eine 40-stufige, pulsierende Siebbodenkolonne DN50/H2400 ohne Rücklauf geleitet werden. Der Extrakt wird simultan in einer Bodenkolonne DN 50 mit 20 Glockenböden rektifiziert, Kopf- und Sumpfprodukt in einem rückstandlosen Kreislaufprozeß rückgeführt. Meßdaten können teilweise über ein Prozeßleitsystem mit angeschlossener UNIX-Workstation und einem 10

PC's umfassenden Rechnernetz verarbeitet werden [6]. Dynamische Verarbeitung der Meßdaten ist möglich mit CIM/21. Prozeßmodellierung erfolgt mit ASPEN PLUS.

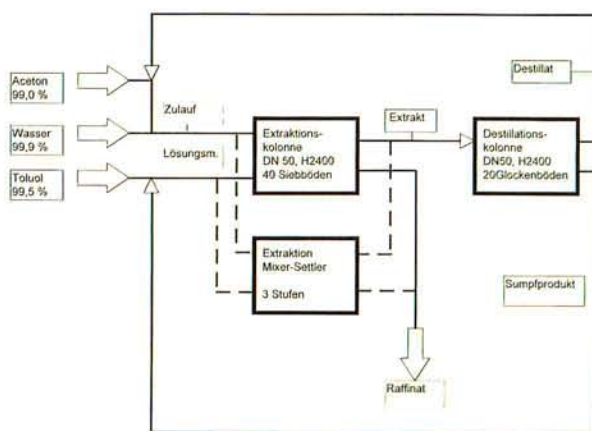


Abb. 1: Blockschema der kombinierten Miniplantanlage Extraktion + Rektifikation

Gegenstand dieser Untersuchung ist lediglich die Teilanlage Extraktion, in Abb. 2 als Verfahrensfießbild dargestellt.

Der Speisestrom wurde in dem Behälter B10 aus Wasser und Aceton eingestellt und mit der Dosierpumpe P1 wahlweise in die Mixer-Settler-Batterie (MS) oder in die pulsierende Siebbodenkolonne (PSE) eingespeist. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß die Kolonne besser wässrig kontinuierlich und organisch dispers gefahren wird als umgekehrt, deshalb wurde zuerst die wässrige Phase in beiden Versuchen vorgelegt und das organische Extraktionsmittel Toluol mit Dosierpumpe P2 dispers zugespeist. Das Phasenverhältnis wurde aufgrund von experimentellen Flutpunktbestimmungen in Vorversuchen fest auf 0,18 kmol Toluol/kmol Feed eingestellt. Die Prozeßkontrolle erfolgte in beiden Versuchen durch gaschromatographische Konzentrationsmessungen im Extrakt und Raffinat bis zu dem, einem stationären Konzentrationsfeld entsprechenden Beharrungszustand.

Die Rührerdrehzahl beim MS-Versuch betrug 1000/min. Verfahrenstechnische Daten der PSE: Lochdurchmesser:  $d = 2$  mm, Bodenabstand:  $h = 50$  mm, Pulsationsfrequenz  $f = 100$ /min, Pulsationsamplitude:  $a = 20$  mm.

Der Gaschromatograph Typ Chrompack CP 9000 mit einem WL-Detektor ist für das ternäre System Aceton/Wasser/Toluol unter Verwendung von gravimetrisch exakt definierten Gemisch- und Reinstoffproben im



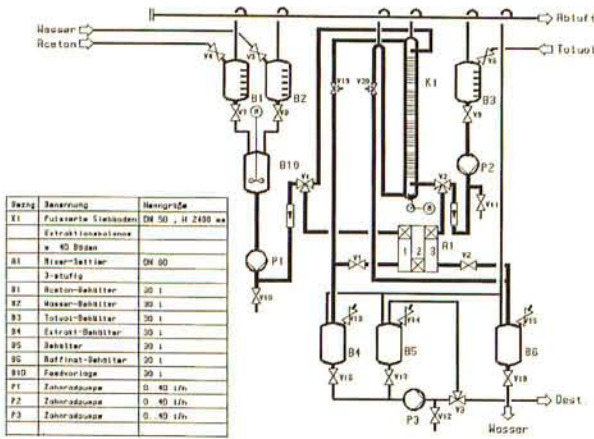


Abb. 2: Verfahrensfließbild der Teilanlage Extraktion

Vorfeld geeicht worden. Summiert man den Fehler aus der Wägung der Eichproben, 0,1 %, den vom Hersteller angegebenen Fehler des WLD, 0,1 %, und die experimentell festgestellte Streuung der Analysenmeßwerte, 0,5 %, so ergibt sich ein geschätzter Gesamtfehler der Konzentrationsbestimmung von  $\pm 0,5 \%$ . Für die Analysen in dieser Arbeit wurde folgende GC-Parameter eingestellt: Probenmenge 2 ml, Injektortemperatur 200°C, Ofentemperatur 220°C, Detektortemperatur 160°C, Trägergasstrom 20 ml He 99,999/min.

Abb. 3 zeigt den Ablauf der beiden zeitlich getrennt durchgeführten, hier zum Vergleich simultan dargestellten Versuche und die dabei erzielten Konzentrationen in Extrakt und Raffinat. Wie man sieht, dauerten die Anfahrvorgänge in beiden Apparaturen unterschiedlich lange: ca. 75 Minuten für den MS-Versuch und ca. 150 Minuten für den PSE-Versuch. Die Unterbrechung im MS-Versuch ab etwa der 130. Minute ergab sich aufgrund einer Störung des Beharrungszustandes, die aber ab der 300. Minute wieder beseitigt war. Bis auf die PSE-Extraktkonzentrationen waren die Meßwerte im Beharrungszustand relativ konstant mit einer Schwankungsbreite innerhalb der GC-Fehlergrenze. Die Abweichungen der PSE-Extraktkonzentrationen vom Mittelwert bis ca. 2 Mol-% hängen mit der größeren Labilität des Beharrungszustandes in der Kolonne vergleichsweise zum Mixer-Settler zusammen. Die Konzentrationsmittelwerte für die stationären Betriebszustände beider Versuche sind als typische Fahrwerte in Tabelle 1 enthalten und wurden für die weitere Auswertung verwendet.

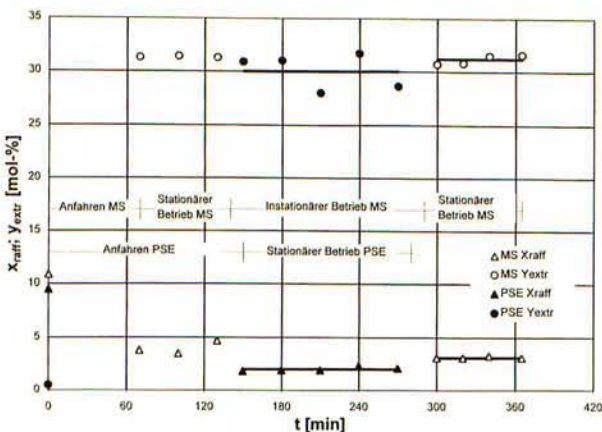


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen

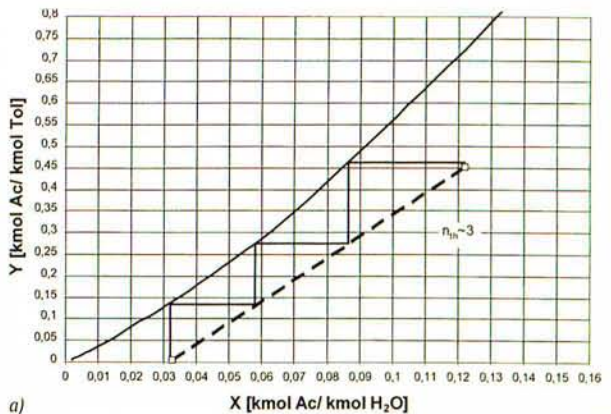
Meßgröße	MS	PSE
$V_F$ [l/h]	4,9	4,9
$N_F$ [kmol Feed/h]	0,21	0,216
$V_L$ [l/h]	4,9	4,9
$N_L$ [kmol Lösungsmittel]	0,0461	0,0461
Molenbrüche Feed [%]		
$X_{Ac}$	10,9	9,5
$X_{H2O}$	89,1	90,5
$X_{Tol}$	0,0	0,0
Molenbrüche Extraktionsmittel [%]		
$X_{Ac}$	0,5	0,5
$X_{H2O}$	0,0	0,0
$X_{Tol}$	99,5	99,5
Molenbrüche Extrakt [%]		
$X_{Ac}$	31,15	30,04
$X_{H2O}$	2,2	2,2
$X_{Tol}$	66,65	67,76
Molenbrüche Raffinat [%]		
$X_{Ac}$	3,15	2,0
$X_{H2O}$	96,85	98,0
$X_{Tol}$	0,0	0,0

Tab. 1: Zusammenstellung der Meßwerte

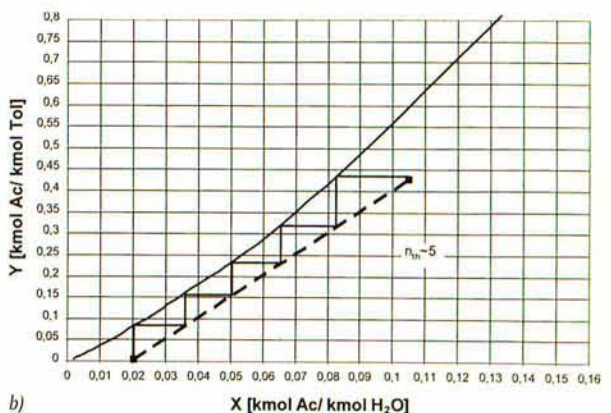
### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Theoretische Stufenzahl und Stufenwirkungsgrad

Abb. 4 a) und b) enthalten jeweils Gleichgewichtskurve und Bilanzlinie für die beiden Versuche in molaren Beladungskoodinaten [kmol Wertstoff / kmol Träger]. Man sieht, für den MS-Versuch ergibt sich eine theoretische Stufenzahl von ca. 3, was einem Stufenwirkungsgrad von nahezu 100 % entspricht. Demgegenüber beträgt die theoretische Stufenzahl für den PSE-Versuch 5. Bei 40 praktischen Stufen ergibt sich ein mittlerer Stufenwirkungsgrad von 12,5 %.



a)



b)

Abb. 4: Ermittlung der theoretischen Stufenzahl im rechtwinkligen Beladungsdiagramm: a) Mixer Settler, b) pulsierte Siebbodenkolonne.





Wegen der nicht ganz vernachlässigbaren gegenseitigen Mischbarkeit der beiden Trägerphasen (insbesondere auf der Toluolseite, siehe Dreieckdiagramm) ist in solchen Fällen die Ermittlung der theoretischen Stufenzahl im Dreieckdiagramm nach Hunter und Nash sinnvoll. Abb. 5a) und b) stellen diese Methode, angewandt auf die eigenen Meßwerte, dar. Man sieht die Stufenzahl  $n_{th}$  beträgt auch hier im Rahmen der Versuchsgenauigkeit 3 für MS und 5 für PSE.

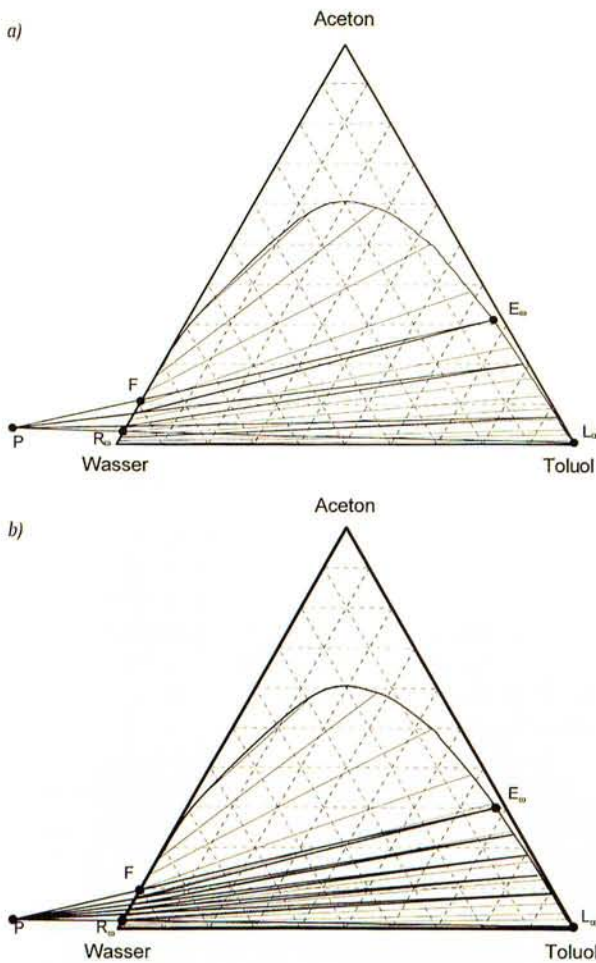


Abb. 5: Ermittlung der theoretischen Stufenzahl nach Hunter und Nash im molaren Dreieckdiagramm: a) MS, b) PSE.

Der mittlere Stufenwirkungsgrad für den MS-Versuch stimmt im Rahmen der Versuchsgenauigkeit mit Erfahrungswerten aus der Literatur überein. So z. B. geben Sattler für das Verhältnis theoretische Stufenzahl / praktische Stufenzahl  $= n_{th} / n_{pr} = 0,90$  bis  $0,95$  [7] und Vauck und Müller  $0,8$  bis  $1,0$  [8] als Erfahrungswerte für Mixer-Settler-Batterien an.

Für PSE findet man in der Literatur angegeben  $n_{th} / n_{pr} = 0,3$  bis  $0,7$  [7] und  $0,3$  bis  $0,6$  [8] als mittlere Stufen-austauschgrade nach Murphree. Diese Werte werden hier nicht erreicht. Die Abweichung wird unter Berücksichtigung der Fluidodynamik des Kolonnenversuches näher untersucht:

Die Pulsationsintensität ist mit  $a \cdot f = 2000$  mm/min relativ hoch als Folge der gewählten Amplitude. Großtechnisch üblich sind Werte zwischen  $500$  und  $1500$ .

Nach [7] steigt der Wirkungsgrad von Siebbodenkolonnen mit wachsender Pulsationsintensität, so daß dies kein Grund für das gemessene, relativ niedrige Verstärkungsverhältnis sein dürfte.

Für die Belastbarkeit der Kolonne sind nach Sattler [7] bei Pulsationsintensitäten von  $500$  bis  $1500$  mm/min für einen Lochdurchmesser  $d = 3$  mm und eine freie Querschnittsfläche von  $23\%$  Gesamtquerschnittsbelastungen von  $\dot{V}_k + \dot{V}_d = 20$  bis  $30$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h zulässig. Für diesen Versuch errechnet sich bei einem freien Lochquerschnitt von ca.  $500$  mm<sup>2</sup>, entsprechend  $25\%$  vom Kolonnenquerschnitt, eine Kolonnenbelastung von  $(\dot{V}_k + \dot{V}_d)_{eff} = 5$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h. Dieser Wert ist deutlich unter dem Flutpunkt.

In Abb. 6 ist das Höhenäquivalent HETS [m] des PSE-Versuches verglichen mit Angaben aus der Literatur. Für den Vergleich mußten die für den Bereich der Pulsationsintensität  $a \cdot f = 500 \dots 1500$  vorhandenen Literaturwerte auf  $a \cdot f = 2000$  extrapoliert werden. Man sieht, daß der eigene Wert,  $HETS = 0,48$ , relativ gut auf der Verlängerung der gestrichelten Ausgleichskurve liegt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der eigene Meßwert hinsichtlich der relativen freien Lochfläche mit  $25\%$  zwischen den hohlen Symbolen mit  $40\%$  und den vollen Symbolen mit  $23\%$  einzuordnen ist. Im Gegensatz zum Vergleich des mittleren Stufenwirkungsgrades mit den zitierten Erfahrungswerten aus der Literatur, zeigt dieser Vergleich hinsichtlich des HETS-Wertes eine gute Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren. Weitere, systematische Untersuchungen der Kolonnenwirksamkeit in Abhängigkeit von der Fluidodynamik erweisen sich aufgrund dieses Befundes als sinnvoll.

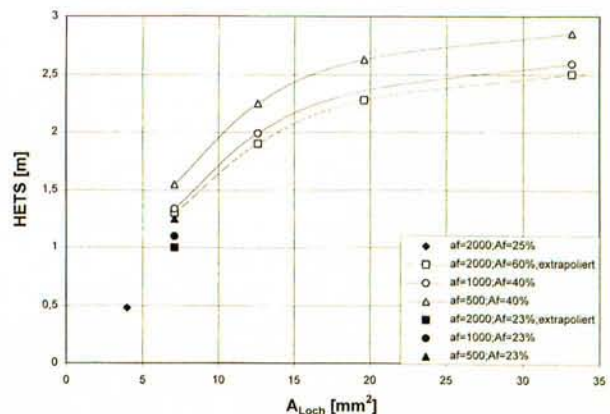


Abb. 6: Höhenäquivalent einer theoretischen Trennstufe in Abhängigkeit von der Einzellochfläche. Vergleich der eigenen Messung (Raute) mit Literaturangaben nach Berger et al. [9].

### 3.2 Mindestlösungsmittelbedarf und Überschußfaktor

Der Mindestlösungsmittelbedarf kann bei vorgegebener Feed- und Raffinatkonzentration bekanntlich aus dem Gibbsschen Dreieck ermittelt werden.

Abb. 7 a) und b) enthalten die dafür nötigen Angaben. Darin entspricht  $E_{max}$  der Konzentration des mit dem Feed im Gleichgewicht stehenden hypothetischen Extraktes. Der Mindestlösungsmittelbedarf ergibt sich aus dem Streckenverhältnis

$$v_{min} = \frac{\overline{FM'}}{M'L} = \frac{\dot{N}_{L,min}}{\dot{N}_F} \quad (1a)$$





Für die beiden Versuche ergibt sich  $v_{\min} = \frac{\dot{N}_{L,\min}}{\dot{N}_F} = 0,095$  für MS und  $0,116$  für PSE.

Der tatsächliche Solventbedarf  $v_{\text{eff}} = \frac{\dot{N}_L}{\dot{N}_F}$

läßt sich analog ermitteln und ergibt im Dreieckdiagramm aus

$$v_{\text{eff}} = \frac{FM}{ML} = \frac{\dot{N}_L}{\dot{N}_F} \quad (1b)$$

die Werte  $v_{\text{eff,MS}} = 0,173$  und  $v_{\text{eff,PSE}} = 0,172$ . Die Übereinstimmung mit dem experimentell eingestellten Wert  $0,18$  ist im Rahmen der Graphikgenauigkeit gut, die Abweichung ist kleiner als 5 %.

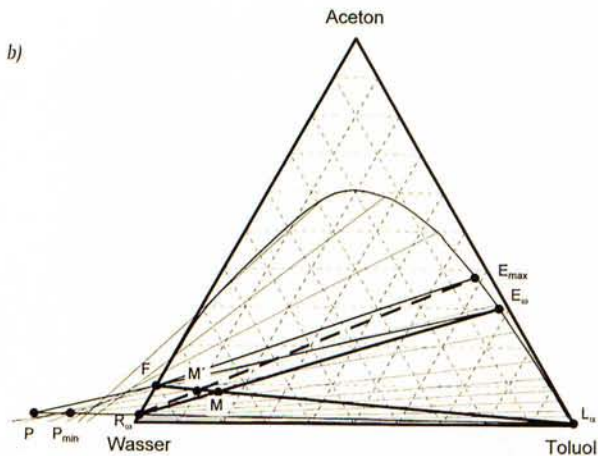
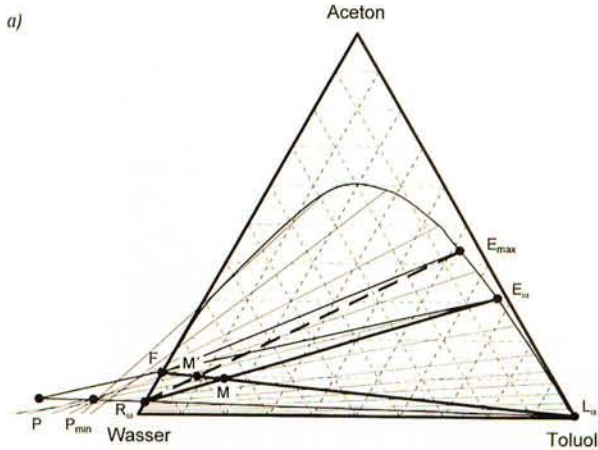


Abb. 7: Ermittlung des Mindestlösungsmittelverhältnisses und des Überschußfaktors im molaren Dreieckdiagramm: a) MS, b) PSE.

Ist der Punkt E im Dreieckdiagramm nicht vorgegeben oder – wie in der vorliegenden Arbeit – bei festgelegter praktischer Stufenzahl experimentell ermittelt, so kann  $v$  auch schon bei der Wahl des Pols P im Zusammenhang mit der Ermittlung der optimalen Stufenzahl berücksichtigt werden. Nach Sattler [7] ermittelt man  $v$  dabei aus dem Streckenverhältnis:

$$v = \frac{FP}{PL} \quad (2)$$

Damit kommt man aber auf die Zahlenwerte  $v_{\text{MS, Satt}} = 0,235$  und  $v_{\text{PSE, Satt}} = 0,232$ . Diese Werte kollidieren mit

dem experimentellen Befund:

$$v_{\text{MS, exp}} = v_{\text{PSE, exp}} = 0,17 \dots 0,18 \text{ (vgl. Tabelle 2).}$$

Formel (2) liefert demnach ein falsches Ergebnis. Der Denkfehler in Gleichung (2) liegt darin, daß Strecken auf einem Strahl nur mit Mengenströmen, die für denselben Strahl gelten, nicht aber mit Mengenströmen, die für einen anderen Strahl gelten, ins Verhältnis gesetzt werden dürfen. Dies wird offensichtlich, wenn man sich den Zusammenhang zwischen Mengenbilanz und Polstrahlen in Abb.8 genauer betrachtet. Die Polstrahlen durch F und  $E_{\omega}$  bzw. durch  $L_{\alpha}$  und  $R_{\omega}$  entsprechen den Bilanzgleichungen

$$PFE_{\omega}: \dot{N}_P = \dot{N}_F - \dot{N}_E \quad (3a)$$

$$\frac{\overline{PE}}{\dot{N}_F} = \frac{\overline{FE}}{\dot{N}_F - \dot{N}_E} \quad (3b)$$

$$PR_{\omega}L_{\alpha}: \dot{N}_P = \dot{N}_R - \dot{N}_L \quad (4a)$$

$$\frac{PR}{\dot{N}_L} = \frac{RL}{\dot{N}_R - \dot{N}_L} \quad (4b)$$

Aus (3a+b) und (4a+b) folgt durch Elimination von  $\dot{N}_P$ :

$$v_{\text{eff}} = \frac{\dot{N}_L}{\dot{N}_F} = \frac{FE \cdot PR}{PE \cdot RL} \quad (5)$$

Mit (5) ergeben sich  $v_{\text{eff}}$ -Werte und Überschußfaktoren, die sowohl mit den experimentellen  $v$ - und  $\bar{u}$ -Werten wie auch mit den nach Gleichung (1b) ermittelten Werten befriedigend übereinstimmen, wie auch die Tabelle 2 im Vergleich zeigt.

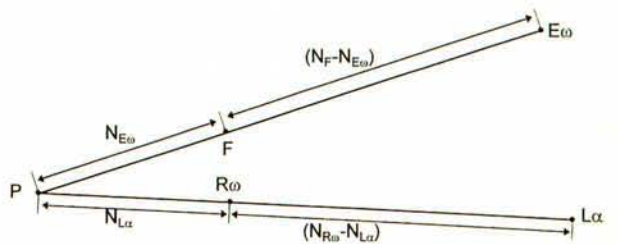


Abb. 8: Prinzipskizze zur Ermittlung des spezifischen Lösungsmittelbedarfs nach Gl. (2) und (5).

Rechengröße	MS	PSE
Praktische Stufenzahl $n_{pr}$	3	40
Theoretische Stufenzahl $n_{th,i}$ (Abb.4a+b)	$\approx 3$	$\approx 5$
$n_{th,s}$ (Abb.5a+b)	$\approx 3$	$\approx 5$
Verstärkungsverhältnis $n_{pr}/n_{th}$	$\approx 1$	$\approx 0,125$
Mindestlösungsmittelverhältnis		
$v_{\min,i} = L_{\alpha,\min}/F$ (Abb.4a+b)	0,112	0,111
$v_{\min,s} = L_{\alpha,\min}/F$ (Abb.5a+b)	0,095	0,116
Lösungsmittelbedarf pro kmol Feed		
$v_{\text{Sattler}}$ (Gl.(2), [7])	0,235	0,232
$v_{\text{Schmadi}}$ (Gl.(5), Abb. 6a+b)	0,181	0,178
$v_s$ (Gl.(1b), Abb. 6a+b)	0,173	0,172
Überschußfaktor $\bar{u}$		
$v_{\text{Sattler}}/v_{\min,s}$	2,47	2,0
$v_{\text{Schmadi}}/v_{\min,s}$	1,91	1,53
$v_s/v_{\min,s}$	1,82	1,48

Tab. 2: Zusammenfassung der Auswertungsergebnisse



#### 4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Meßergebnisse zum Stufenwirkungsgrad und zum Extraktionsmittelbedarf einer Extraktionsanlage in Miniplanttechnik mit Erfahrungswerten und Literaturangaben verglichen. Es zeigte sich, daß der erzielte Stufenwirkungsgrad für die dreistufige Mixer-Settler-Batterie gut mit Erfahrungswerten aus der Literatur übereinstimmt. Für die pulsierte Siebbodenkolonne wurden ein Stufenwirkungsgrad ermittelt, der deutlich unter den Erfahrungswerten aus der Literatur liegt aber als HETS-Wert im Einklang ist mit Messergebnissen von Berger et al. Für die Extraktion in der pulsierten Siebbodenkolonne sind weitere Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen dem verbesserungsfähigen Stoffaustausch und der komplexen Fluidynamik sinnvoll. Für die Berechnung des Extraktionsmittelbedarfs wird eine neue graphische Ermittlungsmethode vorgeschlagen, die an den eigenen Meßwerten erfolgreich erprobt worden ist.

#### Anmerkungen

- [1] Zlokarnik, M.: Modellübertragung in der Verfahrenstechnik, Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983) Nr. 5, S. 363 – 372.
- [2] Zlokarnik, M.: Maßstabsübertragung aus der Sicht des Chemikers, Nachr.Chem.Tech.Lab 42 (1994) Nr. 5.
- [3] Buschulke, T. K.; Heimann, F.: Verfahrensentwicklung durch Kombination von Prozeßsimulation und Miniplant-Technik, Chem.-Ing.-Tech. 67(1995) Nr. 6, S. 718 – 724.
- [4] Rüger, C.: Verfahrenstechnische Aspekte zur Planung von Vielstoffbetrieben für organische Chemikalien, Chem.-Ing.-Tech. 53 (1981) Nr. 8, S. 666 – 667.
- [5] Rauch, J.: Mehrproduktanlagen, Wiley-VCH, 1997.
- [6] Schmadl, J.: Prozeßleitsystem mit Rechnernetz für die Überwachung, Steuerung und Berechnung thermischer Trennprozesse, Apparate und Anlagen, Wissenschaftliche Beiträge TFH Wildau, Heft 1/1995.
- [7] Sattler, K.: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate, VCH Verlagsges., Weinheim, 1988.
- [8] Vauck, W.R.A. und Müller, H.A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 9. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1992.
- [9] Berger, R., Leuckel, W. und Wolf, D.: Chem. Ing. Tech. MS 602/78, Synopse Chem. Ing. Tech. 50 (1978) 7.

#### Verfasser

**Prof. Dr.-Ing. Josef Schmadl**

**Dipl.-Ing. Jens-Uwe Gerking**

Technische Fachhochschule Wildau

Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen

Tel. (0 33 75) 507-110, -177

E-mail: jschmadl@igw.tfh-wildau.de