

Georg Unterkofler BSc

Umbau und Inbetriebnahme einer XLL-Coil-Planeten-Zentrifuge für den kontinuierlichen Gegenstrombetrieb

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Chemical and Pharmaceutical Engineering

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

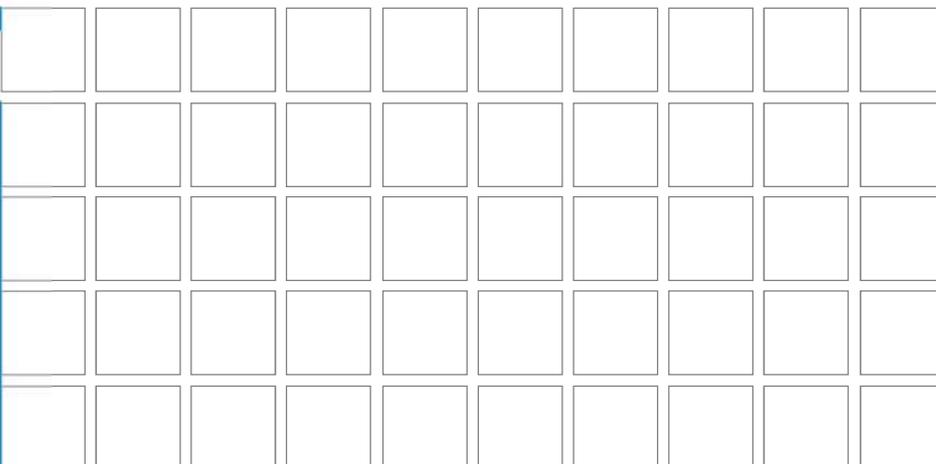
AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature



Umbau und Inbetriebnahme einer XLL-Coil-Planeten-Zentrifuge für den kontinuierlichen Gegenstrombetrieb

Georg Unterkofler, BSc

Graz, Oktober 2014

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich an dieser Stelle bei all denjenigen, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt haben. Alle voran bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig für die Möglichkeit zur Realisierung dieser Masterarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Den größten Beitrag zum Gelingen dieser Diplomarbeit hat mit Sicherheit Herr Dipl.-Ing. Peter Scherübel geleistet, da mir dieser sowohl als Betreuer als auch als Freund immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Danke

Weiteres bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Ing. Eva Cvetkovic, die mit ihrer fröhlichen Art immer für ein sehr angenehmes Arbeitsklima während der Forschungsarbeit für meine Masterarbeit gesorgt hat.

Ein großer Dank gilt auch meinen Studienkollegen, denn ohne diese hätte das Studium nur halb so viel Spaß gemacht. Jede Prüfung für die wir uns gemeinsam vorbereitet haben und alle Partys die wir gemeinsam gefeiert haben, werden mir immer in Erinnerung bleiben.

Außerdem bedanke ich mich bei all meinen Freunden für die wunderschöne Zeit in Graz. Viele von ihnen begleiten mich schon mein halbes Leben und ich hoffe das bleibt auch so.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie, allen voran meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben und mich in jeder Lebenslage unterstützt haben. Ohne sie hätte ich das bisher in meinem Leben Geleistete nie geschafft.

Zum Schluss bedanke ich mich noch bei meiner lieben Veronika, für all die schönen Momente die wir zusammen erlebt haben. Ich hoffe es folgen noch viel mehr.

Danke euch allen!!!

Georg Unterkofler, BSc

Umbau und Inbetriebnahme einer XLL-Coil-Planeten-Zentrifuge für den kontinuierlichen Gegenstrombetrieb

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Chemical and Pharmaceutical Engineering

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Pfennig, Andreas, Univ.-Prof. Dr.-Ing.

Scherübel, Peter, Dipl.-Ing.

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Oktober 2014

Masterarbeit
von
Herrn Georg Unterkofler

Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die bestehende Coil-Planeten-Zentrifuge so umzubauen, dass es möglich ist zwei mobile Phase im Gegenstrom zu führen. Außerdem soll der Verschleiß der Schläuche minimiert werden. In weiterer Folge soll der Einfluss der Dichte, der Viskosität und der Flussrate der einzelnen Phasen, sowie der Drehzahl der Zentrifuge auf die Phasentrennung untersucht werden. Zur Überprüfung der Trennleistung soll ein Extraktionsversuch mit einem Standard-Testsystem durchgeführt werden und die erhaltenen Daten sollen mit herkömmlichen Extraktionskolonnentypen verglichen werden.

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

date

(signature)

Kurzfassung

Coil-Planeten-Zentrifugen (CPC) werden bereits für eine Vielzahl von chromatografischen Auftrennungen von thermisch sensiblen Stoffgemischen verwendet. In dieser Arbeit wurde eine CPC, des Typs XLL so umgebaut, dass es möglich ist diese für Gegenstromextraktionsprozesse einzusetzen. Es wird im Speziellen auf die Umbauten und auf die Phasenführung an beziehungsweise in der Zentrifuge eingegangen. Für das Stoffsystem Shellsol-T + Wasser wurden Phasentrennversuche bei verschiedenen Drehzahlen durchgeführt, wobei bei 300 min^{-1} bis 400 min^{-1} beide Phasen komplett voneinander getrennt werden konnten. Außerdem wurde das Phasentrennverhalten von Ölsäure + Wasser und bei verschiedenen Drehzahlen und Flussraten untersucht, jedoch konnte dabei keine 100 %-ige Phasentrennung erreicht werden. Deshalb wurden weiters diverse Gemische von Ölsäure + Shellsol-T + Wasser auf ihre Phasentrennverhalten in Abhängigkeit der Viskosität der organischen Phase untersucht. Auch dabei konnte keine vollständige Phasentrennung erreicht werden, jedoch konnte bewiesen werden, dass mit sinkender Viskosität das Trennverhalten verbessert wird. Zur Ermittlung der Trennleistung wurden zwei Extraktionsversuche mit den Stoffsystemen n-Decan + Aceton + Wasser und Butylacetat + Aceton + Wasser durchgeführt. Mit dem Standard-Testsystem Butylacetat + Aceton + Wasser konnten bei einer Drehzahl von 600 min^{-1} 4,5 Trennstufen für eine effektive Säulenlänge von 660 mm nachgewiesen werden.

Abstract

Coil-Planet Centrifuges (CPC) are already used for a wide range of chromatographical separations of thermal sensitive mixtures. For this thesis a CPC, of the XLL-type was modified to apply a counter-current-extraction process. A special focus is on the modifications itself and the pathway of the phases in the centrifuge. For the system Shellsol-T + Water phase separation experiments were carried out at different rotational velocities. At a rotational speed of 300 rpm to 400 rpm a 100 % phase separation could be achieved. In addition, the phase separation of oleic acid + water was investigated under different rotational speeds and flow rates. It was, however, not possible to achieve total phase separation for that system. Hence various Shellsol-T + oleic-acid + water mixtures were investigated on phase separation behaviour. While it was proven that by decreasing the viscosity of the organic phase the phase

separation increases, but total phase separation could not be achieved for this system. For investigation of separation efficiency two extraction experiments with n-decane + acetone + water and butyl acetate + acetone + water were performed. For the standard test system butyl acetate + acetone + water 4.5 theoretical stages were achieved for a column length of 660 mm.

Inhalt

1	Einleitung	4
2	Theoretische Grundlagen der Extraktion ^{[2][18]}	5
2.1	Arten von Flüssig/Flüssig-Extraktion ^[2]	6
2.2	Wahl der dispersen Phase ^[2]	6
2.3	Wahl der geeigneten Extrakt-Phase ^[2]	7
2.4	Phasengleichgewicht bei Flüssigkeiten ^[1]	8
2.4.1	Vollständige Unlöslichkeit von Extrakt- und Raffinat-Phase ^[1]	8
2.4.2	Teilweise Löslichkeit von Raffinat und Extrakt ^[1]	9
2.5	Gegenstromextraktion ^{[4][18]}	13
2.5.1	Auslegung einer Gegenstromextraktion ^[4]	13
2.6	Theorie der theoretischen Trennstufen ^[1]	14
2.6.1	Ermittlung der theoretischen Trennstufen ^[1]	15
3	Die Coil-Planeten-Zentrifuge ^[16]	17
3.1	Phasenbewegung in einem helixförmig, aufgewickelten Schlauch im Erdschwerefeld ^{[23][24]}	17
3.2	Phasenbewegung im Coil ^{[23][24]}	19
3.3	Phasenverteilung bei hoher Rotationsgeschwindigkeit ^[23]	21
3.4	Verschiedene Bauformen einer CPC ^{[8][11]}	22
3.5	Phasenbewegung in den verschiedenen Bauformen ^[23]	24
3.5.1	Phasenbewegungen in der I- Bauform ^{[14][23]}	24
3.5.2	Phasenbewegungen in der J-Bauform ^[14]	25
3.5.3	Phasenbewegung in der L-Bauform ^[23]	27
3.5.4	Phasenbewegung in der X-Bauform ^{[6][7]}	28
3.5.5	Phasenbewegung in der XL- und XLL-Bauform ^{[8][9]}	29
3.6	Mathematische Beschreibung des Beschleunigungsfeldes beim XLL-Bautyp ^[22]	30
4	Anlagenbeschreibung	32
4.1	Aufbau der Zentrifuge.....	32
4.1.1	Übergangsstücke und Schlauchverbindungen.....	35
4.1.2	Phasenführung.....	36
4.1.3	Drallfreiheit der Schläuche.....	37
4.2	Maximale Beschleunigung der Phasen bei verschiedenen Drehzahlen.....	39
5	Inbetriebnahme der Anlage	41
5.1	Dichtheitskontrolle und Drehzahlmessung.....	41
5.2	Erste Probeversuche.....	42
6	Phasentrennverhalten von verschiedenen Stoffsystemen im Gegenstrom	45

6.1	Phasentrennung von Shellsol-T + Wasser bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten.....	45
6.2	Phasentrennung von Ölsäure + Wasser bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten.....	47
6.3	Phasentrennung bei verschiedenen Flussraten.....	48
6.3.1	Phasentrennung von Ölsäure + Wasser bei gleichen Flussraten der beiden Phasen.....	48
6.3.2	Phasentrennungsverhalten von n-Decan + Wasser bei unterschiedlichen Flussraten der beiden Phasen	50
6.4	Phasentrennung bei unterschiedlicher Viskosität	50
6.5	Einstellen des hydrodynamischen Gleichgewichtes	53
7	Extraktionsversuche	56
7.1	n-Decan + Aceton + Wasser.....	56
7.1.1	Auswahl der Betriebsbedingungen.....	56
7.1.2	Durchführung der Extraktion mit dem Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser	58
7.1.3	Ergebnisse des Extraktionsversuches mit dem Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser	58
7.2	Butylacetat + Aceton + Wasser.....	61
7.2.1	Auswahl der Betriebsbedingungen.....	61
7.2.2	Durchführung der Extraktion	62
7.2.3	Ergebnisse des Extraktionsprozesses mit dem Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser.....	64
8	Zusammenfassung	68
9	Ausblick	70
10	Anhang	71
10.1	Beschleunigungen bei unterschiedlichen Drehzahlen	71
10.2	Phasentrennungsversuche	72
10.3	Extraktionsversuche	74
10.3.1	Berechnung der Flussraten für den Extraktionsversuch mit dem Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser	74
10.3.2	Auswertung des Extraktionsversuches mittels UV/VIS-Spektroskopie für das Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser.....	75
10.3.3	Berechnung der Flussraten für den Extraktionsversuch mit dem Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser	78
10.3.4	Auswertung des Extraktionsversuches mittels UV/VIS-Spektroskopie für das Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser	79
10.4	Symbolverzeichnis	81
10.5	Abbildungsverzeichnis	82
10.6	Tabellenverzeichnis	83

10.7 Literaturverzeichnis.....84

1 Einleitung

Extraktionsprozesse gewinnen in der heutigen Industrie immer mehr an Bedeutung, da die Abtrennung des Wertstoffes sehr schonend und mit geringem Energieaufwand geschieht. In herkömmlichen Extraktionsprozessen wird das Erdschwerefeld als treibende Kraft für das Mischen und Trennen der kontinuierlichen und der dispersen Phase genutzt. Jedoch ist die Erdbeschleunigung limitiert und dadurch können größere Probleme, vor allem bei der Phasentrennung von Stoffsystemen mit geringem Dichteunterschied auftreten. Deshalb wird nun versucht Extraktionsprozesse im Zentrifugalfeld durchzuführen, da hier eine weitaus höhere treibende Kraft für die Durchmischung und Trennung der Phasen erzeugt werden kann.

Den Ansatz dazu lieferte die Gegenstromverteilungschromatographie, welche in der analytischen Chemie bereits für die Trennung von Proteinen, Enzymen und Zuckerderivaten verwendet wird^[16]. Dabei werden die beiden Phasen in einer Coil-Planetenzentrifuge (CPC) beschleunigt und auf Grund der Löslichkeit der einzelnen Wertstoffe in den beiden Phasen getrennt. Jedoch wird dabei immer eine Phase stationär und in der Zentrifuge gehalten.

In diesem neuen konstruktiven Ansatz soll die bereits bestehende Zentrifuge so umgebaut werden, dass es möglich ist beide Phasen mobil im Gegenstrom zu führen und somit einen kontinuierlichen Extraktionsprozess zu ermöglichen.

2 Theoretische Grundlagen der Extraktion^{[2][18]}

In diesem Teil der Arbeit werden die theoretischen Grundlagen der Flüssig/Flüssig-Extraktion erläutert, welche zum Verständnis der Arbeit beitragen sollen.

Extraktion ist die selektive Abtrennung von einer Komponente aus einer festen oder flüssigen Mischung, welche im Kontakt mit einem Lösungsmittel, dem Extraktionsmittel steht. Um eine Extraktion grundsätzlich durchführen zu können, muss die Löslichkeit der Übergangskomponente in der Aufnehmerphase größer sein, als in der Abgeberphase. Dabei muss keine thermische Energie aufgebracht werden. Die beiden Phasen dürfen nicht, oder nur teilweise miteinander mischbar sein. Im Gegensatz zu anderen Trennmethode kann der Wertstoff nicht direkt gewonnen werden. Abhängig vom Aggregatzustand der Abgeberphase kann zwischen Fest/Flüssig-Extraktion (SLE) und Flüssig/Flüssig-Extraktion (LLE) unterschieden werden. Gas/Flüssig-Extraktion wird als Absorption, bzw. Desorption bezeichnet.

Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Flüssig/Flüssig-Extraktion. In diesem Fall wird aus einem flüssigen Ausgangsgemisch der Wertstoff in ein anderes Lösungsmittel übertragen. Wenn die Aufnehmerphase mit der zu übertragenden Substanz beladen ist, wird diese als Extrakt bezeichnet. Die Abgeberphase, aus welcher der Stoff herausgelöst wurde, wird als Raffinat-Phase bezeichnet.

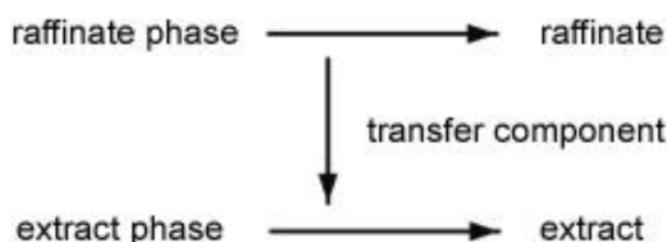


Abbildung 2-1: Schema eines Extraktionsprozesses^[18]

Die Aufnehmerphase muss mit der Abgeberphase ausreichend durchmischt werden, damit eine möglichst hohe Stoffaustauschfläche zwischen den beiden Phasen erreicht werden kann. Nach dem Stoffaustausch sollten sich die Phasen wieder trennen. Misch- und Trennvorgänge sollten mehrere Male in einer Extraktionseinheit wiederholt werden, um eine hohe Extraktionseffektivität zu gewährleisten. Die Anzahl der Misch- und Trennvorgänge ist abhängig vom Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden Phasen.

Im Vergleich zur Rektifikation gewinnt die Flüssig/Flüssig-Extraktion durch den geringen Energiebedarf immer mehr an Bedeutung. Sie wird oft als erster Trennprozess eingesetzt wenn:

- Die Komponenten die es zu trennen gilt, thermisch sensibel sind oder, sie bei erhöhter Temperatur miteinander reagieren.
- Die Mischung einen sehr hohen oder sehr niedrigen Siedepunkt besitzt. Hierzu müsste die Rektifikation im Vakuum oder bei niedriger Temperatur durchgeführt werden, was zu einem sehr hohen Energiebedarf führen würde.
- Einige Substanzen mit einer großen Breite an Siedepunkten gleichzeitig abgetrennt werden sollen. (Extraktion von Aromaten)
- Der Wertstoff oder Schadstoff nur in sehr kleinen Konzentrationen (z.B. 50 ppm) in der Lösung vorhanden ist, wäre eine Abtrennung durch Destillation sehr teuer.

2.1 Arten von Flüssig/Flüssig-Extraktion^[2]

LLE kann in den folgende Varianten durchgeführt werden:

- Einstufige Extraktion, auch mit Extrakt-Phase als Recyclingstrom
- Mehrstufige Extraktion im Kreuzstrom
- Mehrstufige Extraktion im Gegenstrom
- Mehrstufige Extraktion im Gegenstrom mit Rückfluss der Extrakt-Phase
- Gegenstrom Extraktion mit mehreren Lösungsmittel als Extrakt-Phase

2.2 Wahl der dispersen Phase^[2]

Bei Extraktionsvorgängen in Kolonnen wird eine Phase in der anderen dispergiert. Grundsätzlich kann, sowohl die Raffinat-Phase als auch die Extrakt-Phase als disperse Phase eingesetzt werden, jedoch eignet sich, unter Berücksichtigung des Massentransfers und der Flussrate meistens eine Phase besser als disperse Phase. Die folgenden Kriterien können als Grundregeln bei der Wahl der dispersen Phase

herangezogen werden, jedoch kann es bei einzelnen Ausnahmen auch vorkommen, dass die umgekehrte Wahl die bessere ist.

- Der Wertstoff oder Schadstoff sollte von der kontinuierlichen in die disperse Phase transportiert werden.
- Um einen größtmöglichen Massentransfer zu erzielen sollte die Phase, mit der höheren Flussrate, als disperse Phase eingesetzt werden.
- Im Hinblick auf maximalen Durchfluss, sollte die Phase mit der niedrigeren Viskosität als disperse Phase verwendet werden.
- Die disperse Phase sollte die geringere Oberflächenspannung aufweisen, damit es leichter zum Tropfenbruch kommt. Der Tropfenbruch ermöglicht eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche.
- Unter der Annahme eines Hold-Ups der dispersen Phase von 10 % bis 30 %, der kleiner sein sollte, als jener der kontinuierlichen Phase, sollte die explosivere und giftigere Substanz als disperse Phase eingesetzt werden.
- Um kleinere Tropfen zu generieren, und dadurch eine Vergrößerung der Phasengrenzfläche zu erzeugen, sollte das Lösungsmittel mit der kleineren Benetzbarkeit als disperse Phase eingesetzt werden.

2.3 Wahl der geeigneten Extrakt-Phase^[2]

Die größte Herausforderung bei der Extraktion ist die Wahl des geeigneten Lösungsmittels der Extrakt-Phase. Dabei sollte die Aufnehmerphase, wie bereits oben erwähnt, nicht mischbar mit der Abgeberphase sein und eine hohe Beladungskapazität besitzen. Außerdem muss die Extrakt-Phase eine hohe Selektivität gegenüber dem Wertstoff aufweisen. Eine Maximierung dieser Faktoren bringt eine Minimierung der Lösungsmittel in Flüssig/Flüssig-Extraktionsprozessen mit sich. Die Beladungskapazität des Wertstoffes in der Aufnehmerphase und in der Abgeberphase bestimmt die Verteilung des Wertstoffes in Extraktionsprozessen, welche im folgenden Kapitel diskutiert wird.

2.4 Phasengleichgewicht bei Flüssigkeiten^[1]

Für die Auslegung von Extraktionsprozessen muss unterschieden werden, ob die Extrakt-Phase und die Raffinat-Phase vollständig ineinander unlöslich sind oder ob sie teilweise ineinander löslich sind.

2.4.1 Vollständige Unlöslichkeit von Extrakt- und Raffinat-Phase^[1]

Sind Extrakt- und Raffinat-Phase unabhängig von der Wertstoffkonzentration nicht ineinander löslich, kann das Phasengleichgewicht durch den Nernst'schen Verteilungssatz für stark verdünnte Lösungen bestimmt werden.

$$\frac{c_E}{c_R} = K_c^*(p, T) = \textit{konstant} \quad 2-1$$

Dabei ist c_E die Gleichgewichtskonzentration des Wertstoffes in der Extrakt-Phase und c_R die Gleichgewichtskonzentration des Wertstoffes in der Raffinat-Phase. Der Nernst'sche Verteilungssatz besagt, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die Gleichgewichtskonzentrationen in den beiden Phasen im Verhältnis zueinander konstant sind und mit dem Verteilungskoeffizienten K definiert werden. Dieser Gleichgewichtszustand kann theoretisch nur erreicht werden, wenn die beiden Phasen unendlich lange miteinander in Kontakt stehen. Dies ist in der Praxis nicht möglich. Darum wird versucht die Stoffaustauschflächen zwischen den beiden Phasen zu maximieren, um die Stoffaustauschzeit zu minimieren.

Die Umrechnung in Stoffmengenanteil

$$K_x^*(p, T) = \frac{y}{x} = \frac{\rho_R * M_E}{\rho_E * M_R} * \frac{c_E}{c_R} = \frac{\rho_R * M_E}{\rho_E * M_R} * K_c \quad 2-2$$

sowie Massenanteile

$$K_w^*(p, T) = \frac{w_E}{w_R} = \frac{\rho_E}{\rho_R} * K_c \quad 2-3$$

erfolgt mit den mittleren Dichten sowie den mittleren Molmassen der Raffinat- (ρ_R , M_R) und der Extrakt-Phase (ρ_E , M_E). Der Stoffmengenanteil der Raffinat-Phase wird mit x (bzw. X für die Beladung) und jener der Extrakt-Phase mit y (bzw. Y für die Beladung) dargestellt.

Für den Nernst'schen Verteilungssatz ergibt sich für ein x,y -Gleichgewichtsdiagramm eine Gerade, welche das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen darstellt. Bei der Extraktion wird jedoch meistens mit Massenbeladungen und Massenanteilen gerechnet. Wenn nun die Darstellung der Gleichgewichtskurven in einem X,Y -Beladungsdiagramm, wie in Abbildung 2-1 dargestellt, erfolgt, bildet diese nur bei sehr kleinen Beladungen annähernd eine Gerade (GGK 1). Die Gleichgewichtskurven GGK 2 und GGK 3 verdeutlichen, dass der Verteilungskoeffizient von der Beladung abhängig ist.

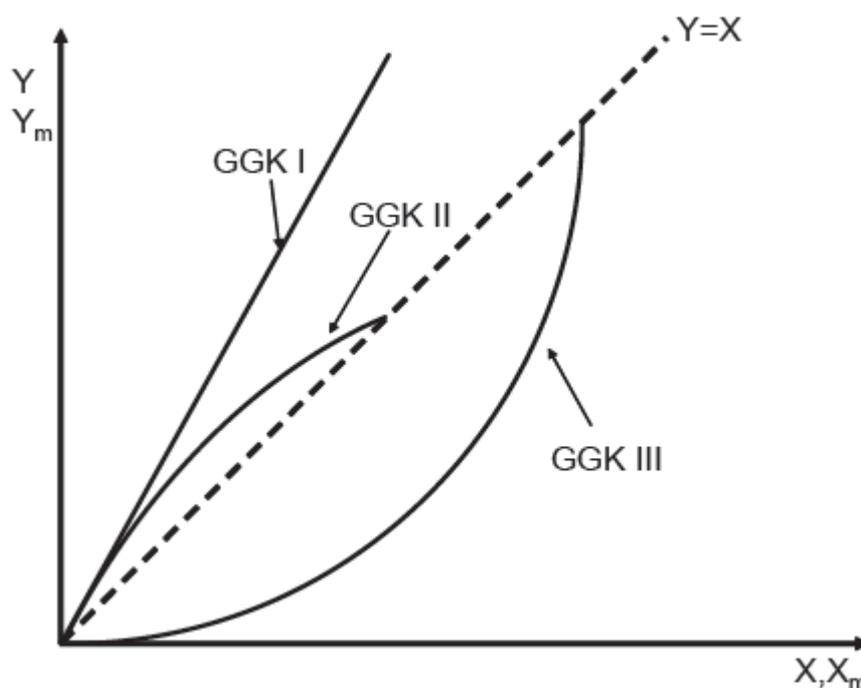


Abbildung 2-1: Gleichgewichtskurven im X,Y -Diagramm^[1]

In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass die beiden Phasen sich gegeneinander nicht beeinflussen, jedoch verändert auch die Übergangskomponente das Löslichkeitsverhalten der beiden Phasen. Deshalb muss das Löslichkeitsverhalten aller drei Komponenten berücksichtigt werden, wozu das Beladungsdiagramm in Abbildung 2-1 nicht ausreicht.

2.4.2 Teilweise Löslichkeit von Raffinat und Extrakt^[1]

Wenn die Raffinat-Phase und die Extrakt-Phase deutlich ineinander löslich sind, muss das Löslichkeitsverhalten aller 3 Komponenten betrachtet werden. Dazu wird das Gibbs'sche Dreieck, wie es in Abbildung 2-2 dargestellt ist, verwendet, welches

auch dazu dient Arbeitszustände und Gleichgewichtszustände darzustellen. Dabei entsprechen die Massen- oder Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten für ein ternäres Gemisch einem Punkt in einem Dreieck. Die Summe der Stoffmengenanteile entspricht 1.

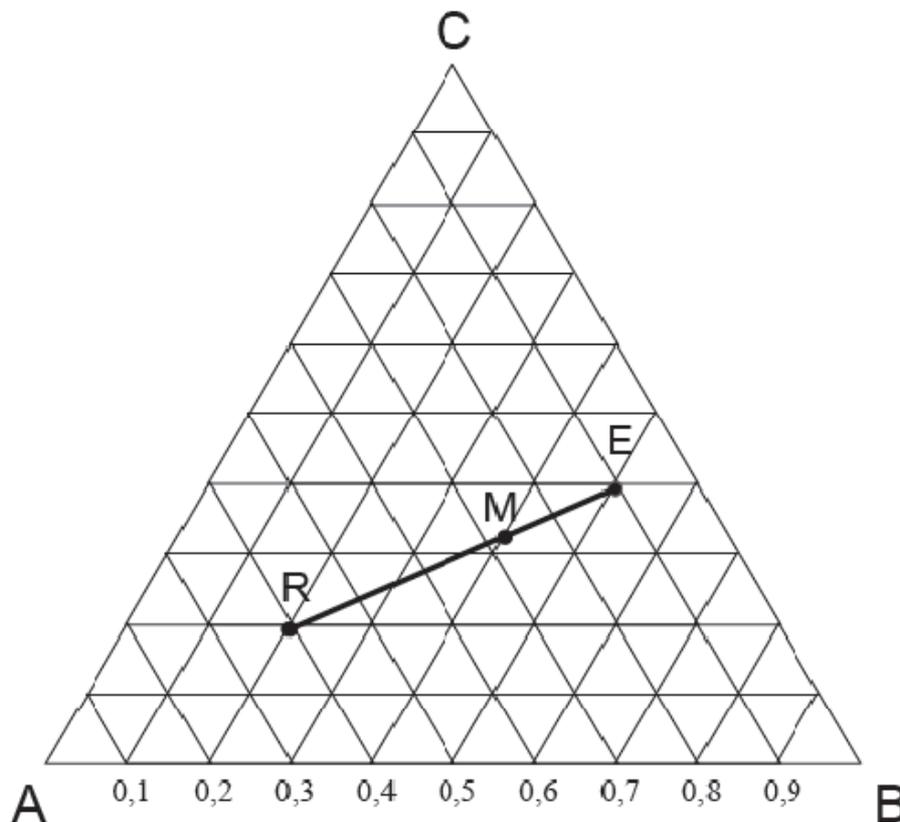


Abbildung 2-2: Dreiecksdiagramm für ternäre Mischungen^[1]

Jede Ecke des gleichseitigen Dreiecks stellt die entsprechende Reinkomponente dar, wobei meist die Trägersubstanz A unten links, das Extraktionsmittel B unten rechts und die Übergangskomponente C oben aufgetragen wird. Ein Punkt entlang einer Seite des Dreiecks entspricht immer einem binären Gemisch.

Wenn nun zwei Stoffgemische mit den Zusammensetzungen am Punkt R und E miteinander gemischt werden kann die Zusammensetzung am Mischpunkt M über die Gesamtbilanz

$$\dot{m}_R + \dot{m}_E = \dot{m}_M$$

bzw.

$$\dot{n}_R + \dot{n}_E = \dot{n}_M \quad 2-5$$

und die Massen -/Stoffmengenbilanz

$$\dot{m}_R * w_{R,A} + \dot{m}_E * w_{E,A} = \dot{m}_M * w_{M,A} \quad 2-6$$

bzw.

$$\dot{n}_R * x_{R,A} + \dot{n}_E * x_{E,A} = \dot{n}_M * x_{M,A} \quad 2-7$$

berechnet werden. Die Zusammensetzung am Punkt M muss genau einem Punkt auf der Gerade entsprechen welcher die Punkte E und R miteinander verbindet. Es hängt lediglich von der Einsatzmenge der beiden Ströme ab, ob der Mischpunkt M näher beim Punkt R oder E liegt. Eine andere Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung am Punkt M kann über das Hebelgesetz erfolgen. Dabei entspricht das Verhältnis zwischen Raffinatstrom und der Summe beider Ströme dem Verhältnis der Längen \overline{RM} und \overline{RE} . Nach Ermittlung der Länge \overline{RM} kann der Punkt M im Dreiecksdiagramm eingezeichnet werden und die Zusammensetzung x_M bzw. w_M abgelesen werden.

Als Grundvoraussetzung für die Extraktion müssen jedoch zwei flüssige Phasen vorliegen, zwischen welchen die Übergangskomponente ausgetauscht wird. In den meisten Fällen tritt auch eine Mischungslücke, wie in Abbildung 2-3 dargestellt, auf. Dabei ist die Übergangskomponente C im Raffinat A und im Extraktionsmittel B vollständig löslich. Zwischen den Zusammensetzungen X und Y liegt eine Mischungslücke vor. Zwischen A und X beziehungsweise zwischen Y und B besteht das Gemisch jedoch nur aus einer Phase. Das homogene Einphasengebiet wird durch die Binodalkurve vom Zweiphasengebiet getrennt.

Der Verlauf der Binodalkurve im Dreiecksdiagramm gilt nur bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Mit einer Temperaturerhöhung steigt auch die Löslichkeit der einzelnen Komponenten, woraus eine Verkleinerung der Fläche unter der Binodalkurve (Zweiphasengebiet) resultiert. Deshalb sollten Extraktionen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden.

Auf der linken Seite der Binodalkurve, vom Punkt X bis zum kritischen Punkt K liegen alle möglichen Zusammensetzungen der Raffinat-Phase (X-Phase). Auf der rechten

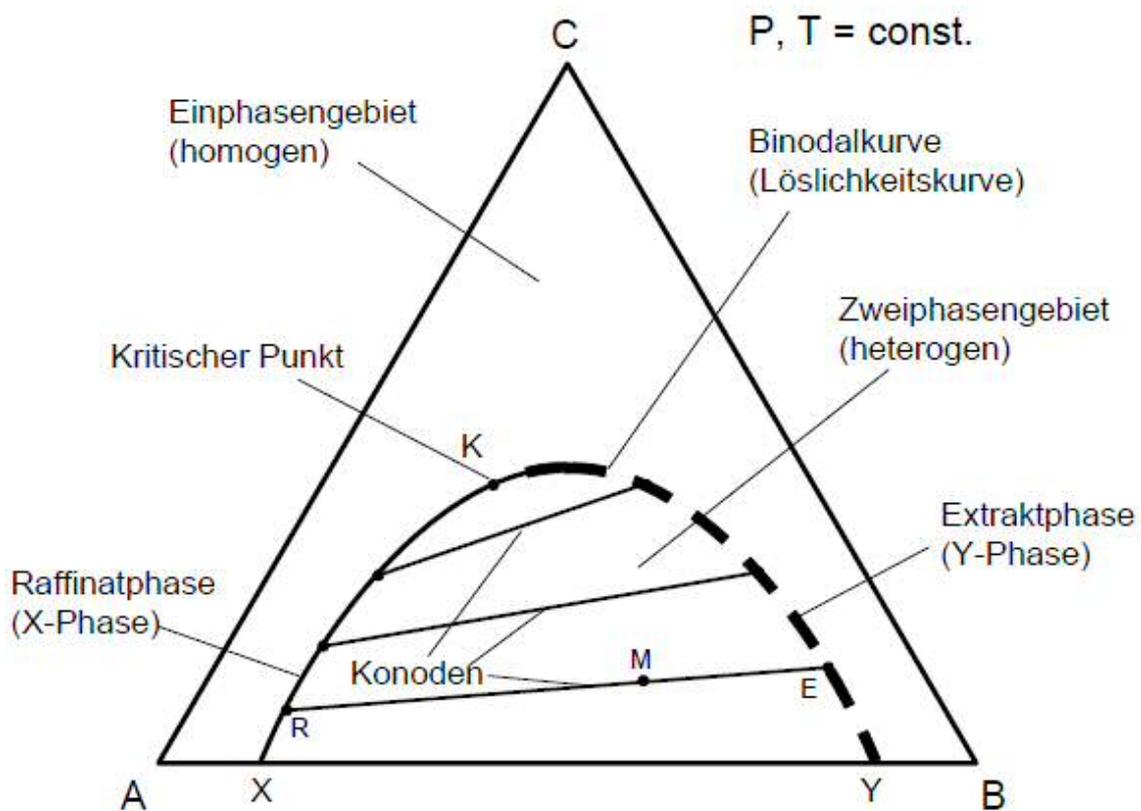


Abbildung 2-3: Dreiecksdiagramm mit einer Mischungslücke^[1]

Seite, vom kritischen Punkt K bis zum Punkt Y liegen alle möglichen Zusammensetzungen der Extrakt-Phase (Y-Phase).

Wenn nun in Abbildung 2-3 der Mischpunkt M betrachtet wird, liegt dieser im Zweiphasengebiet. Somit ist die Mischung am Punkt M nicht stabil und zerfällt bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes entlang der Konode in die Zusammensetzungen R und E auf der Binodalkurve.

Konoden stellen das thermodynamische Gleichgewicht im Dreiecksdiagramm dar und werden in der Regel messtechnisch ermittelt. Je höher der Stoffmengenanteil der Übergangskomponente C ist, desto kürzer werden die Konoden und umso näher rücken die Zusammensetzungen der beiden Phasen (R,E) zusammen bis am Kritischen Punkt K keine Phasentrennung mehr möglich ist. Die Neigung der Konoden ist vom Verteilungskoeffizienten K^* abhängig. Bei einem Verteilungskoeffizienten $K^* = 1$ verlaufen die Konoden horizontal. Je weiter der Verteilungskoeffizient K^* von eins abweicht, desto steiler verlaufen die Konoden.

2.5 Gegenstromextraktion^{[4][18]}

In diesem Teil der Arbeit soll nun auf grundsätzliche Berechnungen eingegangen werden, welche zur Auslegung einer Gegenstromextraktion nötig sind, da die Auslegung der Coil-Planeten-Zentrifuge ebenfalls als Gegenstromextraktionsanlage angedacht ist.

Die Gegenstromextraktion ist die weitverbreitetste Methode bei kommerziellen Extraktionsprozessen. Gegenstromprozesse nutzen das Konzentrationsgefälle zwischen den beiden Phasen als treibende Kraft für den Stofftransport am effektivsten und ermöglichen somit eine deutliche Verkleinerung der Extraktionsapparate im Vergleich zu Mixer-Settler Bauformen.

2.5.1 Auslegung einer Gegenstromextraktion^[4]

In diesem Kapitel wird ausschließlich mit Molenströmen gerechnet. Deshalb wurde die Nomenklatur der Ströme zur Vereinfachung verändert.

Bei einem Extraktionsprozess tritt ein Feed \dot{F} mit einer Konzentration x_F der Übergangskomponente ein, welche auf die Konzentration x_n minimiert werden soll. Das Extraktionsmittel \dot{E}_0 tritt mit einer Eingangskonzentration von y_0 in den Prozess ein und soll auf y_1 angereichert werden. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben wurde, kann auch hier der fiktive Mischpunkt \dot{M} für die beiden eintretenden Ströme über eine Massenbilanz berechnet werden. Für eine spezifische Austrittskonzentration x_n des Raffinatstromes \dot{R}_n kann nun auch die Konzentration y_1 für den austretenden Extraktstrom \dot{E}_1 berechnet werden.

$$\dot{E}_0 + \dot{F} = \dot{E}_1 + \dot{R}_n = \dot{M} \quad 2-8$$

$$\dot{E}_0 * y_0 + \dot{F} * x_F = \dot{E}_1 * y_1 + \dot{R}_n * x_n = \dot{M} * z \quad 2-9$$

Subtrahiert man nun den Raffinatstrom \dot{R} vom Extraktstrom \dot{E} von zwei nebeneinander liegenden Gleichgewichtseinstellungen so erhält man immer einen konstanten Wert für jede Gleichgewichtseinstellung.

$$\dot{R}_{n-1} - \dot{E}_n = \dot{R}_{n-2} - \dot{E}_{n-1} = \dot{R}_{n-3} - \dot{E}_{n-2} = \dots = \dot{F} - \dot{E}_1 = \dot{P} = \textit{konstant} \quad 2-10$$

Dabei entspricht \dot{P} dem Polpunkt. Im Dreiecksdiagramm muss der Polpunkt \dot{P} demnach auf einer Verlängerungsgeraden liegen, welche die Raffinat- und die Extraktphase von zwei benachbarten Stufen miteinander verbindet. In Abbildung 2-4 ist eine vierstufiger Gegenstromextraktionsprozess im Dreiecksdiagramm dargestellt welcher die oben erklärte Theorie näher bringen soll. Die Anzahl der theoretischen Trennstufen entspricht der Anzahl der Gleichgewichtseinstellungen während des Prozesses.

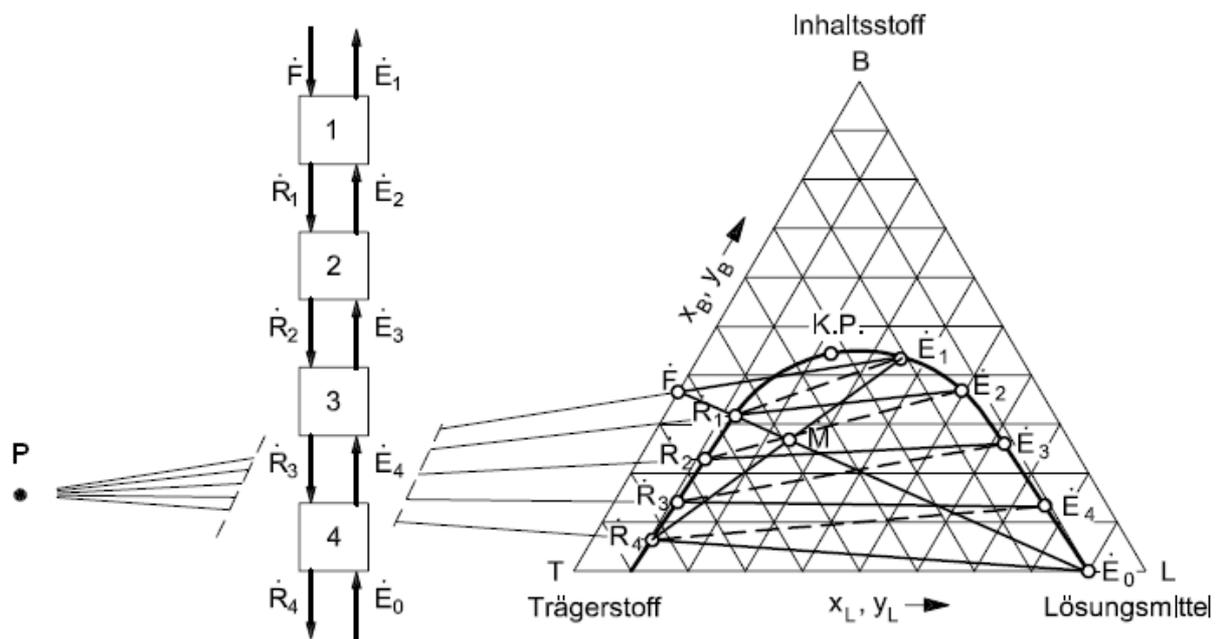


Abbildung 2-4: Dreiecksdiagramm für eine vierstufige Gegenstromextraktion^[4]

2.6 Theorie der theoretischen Trennstufen^[1]

Die Theorie der theoretischen Trennstufen wurde vor allem für Bodenkolonne entwickelt, jedoch kann diese auch für alle anderen Arten von Kolonnen eingesetzt werden. Sie findet sowohl Anwendung in der Extraktion als auch in der Rektifikation und der Absorption. In der Theorie wird jeder Boden idealisiert als theoretische Trennstufe betrachtet. Es wird die Anzahl der übereinander geordneten Böden ermittelt, welche nötig sind, um den geforderten Stoffaustausch zwischen austretenden und eintretenden Strömen zu realisieren. In einer theoretischen Trennstufe kommt es zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Strömen.

Bei einer Gleichstromextraktion stellt sich nur einmal das thermodynamische Gleichgewicht ein und damit kommt es maximal zu einer theoretischen Trennstufe. Bei der Gegenstromextraktion können mehrere theoretische Trennstufen realisiert werden, da die im Gleichgewicht stehenden Ströme die Trennstufe auf der gegenüberliegenden Seite verlassen.

In der Praxis ist es jedoch nicht möglich eine Gleichgewichtseinstellung pro Stufe zu erreichen. Deshalb wird dafür ein Korrekturfaktor benötigt, welcher es ermöglicht praktische und theoretische Trennstufen miteinander zu vergleichen.

2.6.1 Ermittlung der theoretischen Trennstufen^[1]

Die Ermittlung der theoretischen Trennstufen für einen Extraktionsprozess kann sowohl im Dreiecksdiagramm (s. Kapitel 2.5.1) als auch im X,Y-Beladungsdiagramm, wie in Abbildung 2-5 gezeigt, durchgeführt werden.

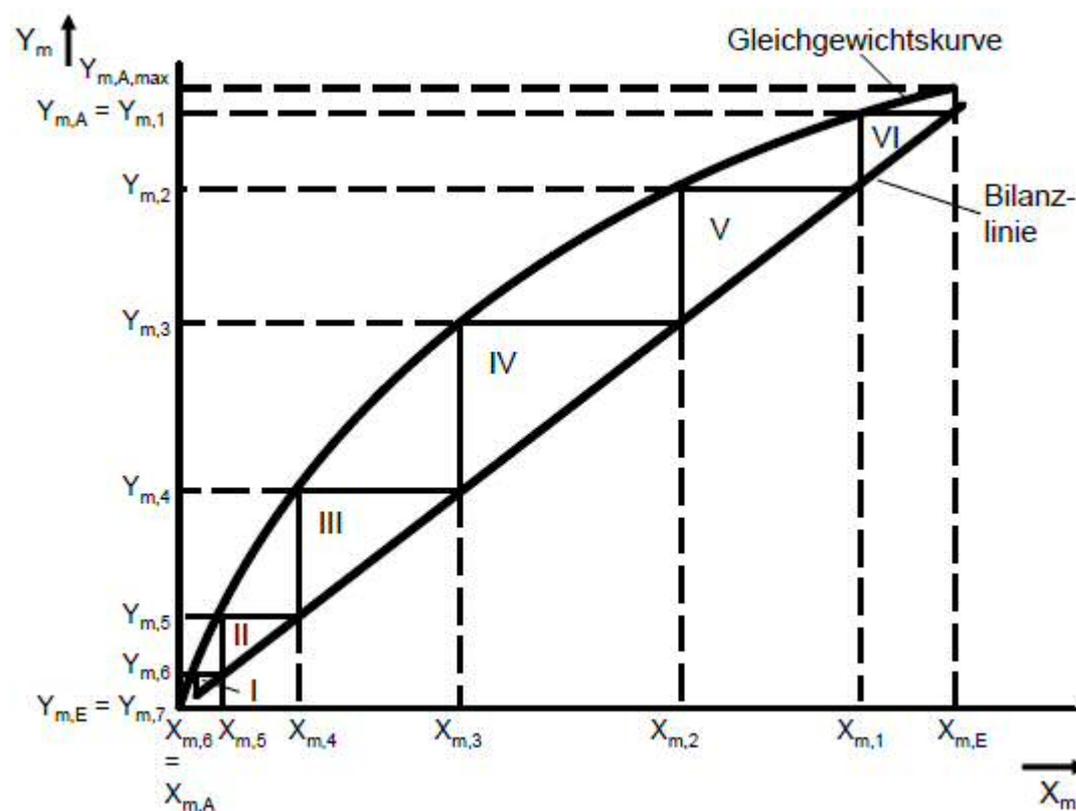


Abbildung 2-5: Stufenkonstruktion im Beladungsdiagramm für eine Gegenstromextraktion^[1]

Sind die Bilanzlinie und die Gleichgewichtskurve bekannt, kann die Anzahl der theoretischen Trennstufen, durch Einzeichnen eines Treppenzuges zwischen Bilanzlinie und Gleichgewichtskurve ermittelt werden.

Wenn der Verteilungskoeffizient K^* konstant ist und die Gleichgewichtskurve, wie GGK1 in Abbildung 2-1, einer Gerade entspricht, kann die Anzahl der theoretischen Trennstufen auch numerisch durch folgende Gleichung berechnet werden.

$$N_t = \frac{\ln \left(1 + (\varepsilon - 1) * \left(\frac{X_{m,E}}{X_{m,A}} + \frac{Y_{m,E}}{Y_{m,A}} \right) \right)}{\ln \varepsilon} - 1 \quad 2-11$$

ε entspricht dabei dem Extaktionsfaktor welcher definiert ist durch folgende

Gleichung:

$$\varepsilon = K^* * \frac{\dot{m}_R}{\dot{m}_E} \quad 2-12$$

Die Anzahl der Trennstufen hängt natürlich auch stark vom Kontakt zwischen den beiden Phasen ab. Je stärker die Mischvorgänge, umso größer ist der Stoffübergang. Durch die hohen Umdrehungszahlen bei Coil-Planeten-Zentrifugen kommt es zu starken Mischvorgängen in der Zentrifuge, was wiederum eine hohe Anzahl an Trennstufen mit sich bringt. Jedoch hängt die Phasendurchmischung von der Bauart der Zentrifuge ab, welche im nächsten Kapitel beschrieben werden.

3 Die Coil-Planeten-Zentrifuge^[16]

Die Coil-Planeten-Zentrifuge (CPC) wird in der Gegenstromverteilungschromatografie zur chromatografischen Auftrennung von Substanzen verwendet. Es handelt sich dabei um eine Flüssig/Flüssigchromatografie (LLC). Der größte Vorteil der Flüssig/Flüssigchromatografie gegenüber der Fest/Flüssigchromatografie ist, dass keine Matrixeffekte an Feststoffen auftreten. Das bedeutet, es kommt zu keinen irreversiblen Adsorptionen an der stationären Phase und dadurch kommt es zu keinem Verlust des Wertstoffes. Mit der LLC können präparative Trennungen oder auch Reinigungen von Naturprodukten, synthetischen Stoffen und bioaktiven Materialien durchgeführt werden.

Die eigentliche Auftrennung des Aufgabegutes in der CPC findet in helixförmig, aufgewickelten Schläuchen, den Coils statt, in welchen sich die stationäre Phase befindet und durch welche die mobile Phase gepumpt wird. Die Coils sind auf einem Schlauchwickelhalter aufgewickelt, welches um seine eigene Achse rotiert. Zusätzlich dreht sich das Coil noch um eine weitere Achse, die Revolutionsachse. Coil-Planeten-Zentrifugen gibt es in verschiedenen baulichen Ausführungen, wobei sie sich sowohl in der Anordnung der Rotationsachsen als auch in ihren geometrischen Verhältnissen zueinander unterscheiden. Diese werden in Kapitel 3.4 näher beschrieben.

3.1 Phasenbewegung in einem helixförmig, aufgewickelten Schlauch im Erdschwerefeld^{[23][24]}

Im folgenden Kapitel soll die Phasenbewegung in einem langsam rotierenden Coil beschreiben werden, welches sich nur um seine eigene Achse dreht. Die Schläuche in welchen die Auftrennung stattfindet, können entweder entsprechend einem Linksgewinde oder einem Rechtsgewinde gewickelt werden. In Abbildung 3-1 ist ein rechtsgewundener Schlauch dargestellt welcher mit Flüssigkeit gefüllt ist. Im Schlauch befinden sich eine Glasperle und eine Luftblase. Durch eine langsame Rotation (unter 10 min^{-1}) des Coils im Uhrzeigersinn, von der rechten Seite aus betrachtet, bewegen sich die Luftblase und die Glasperle zum rechten Ende des Schlauches welcher in diesem Fall als Head bezeichnet wird. Das gegenüberliegende Schlauchende wird als Tail bezeichnet. Wenn sich das Coil nun gegen den Uhrzeigersinn

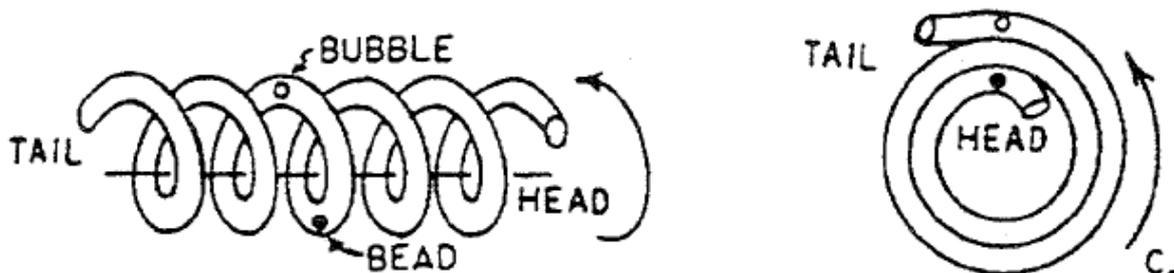


Abbildung 3-1: Definition von Head und Tail anhand eines rechtsgewunden Schlauches^[23]

dreht, bewegen sich die Luftblase und die Glasperle zum linken Ende des Schlauches und damit vertauschen sich Head und Tail. Die Verteilung basiert auf dem Prinzip der Archimedischen Schraube. Weiters lässt sich daraus ableiten, dass sich eine Luftblase oder eine Perle in einem linksgewundenen Schlauch, welcher sich gegen den Uhrzeigersinn dreht, gleich verhält, wie in einem rechtsgewundenen Schlauch, welcher sich mit dem Uhrzeigersinn dreht. Die Geschwindigkeit mit welcher sich die Luftblase beziehungsweise die Glasperle durch das Coil bewegt hängt von der Umdrehungsgeschwindigkeit und dem hydrodynamischen Widerstand ab.

In Abbildung 3-2 sind zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten in einem rechtsgewundenen Schlauch dargestellt, welche jeweils die Hälfte des Schlauchvolumens einnehmen. Die weiß dargestellte Phase ist dabei die Phase mit der geringeren Dichte. Im Ausgangszustand befindet sich die Phasengrenze in der Mitte des Schlauches an der Position 0. Wenn der Schlauch nun im Uhrzeigersinn gedreht wird, bewegt sich die schwere Phase vom Head zum Tail. Nach jeder halben Umdrehung stellen sich zwei neue Phasengrenzflächen ein, bis in jeder Windung des Schlauches der Anteil der beiden Phasen gleich groß ist und damit der hydrodynamische Gleichgewichtszustand erreicht ist. Nachdem der hydrodynamische Gleichgewichtszustand erreicht wurde, führt jede weitere Rotation nur zu einer lokalen Bewegung und damit verbunden zum Mischen der beiden Phasen. Dieser Vorgang wird auch als Kaskadenmischen bezeichnet. Dabei kann eine sehr hohe Durchmischung der beiden Phasen erzielt werden.

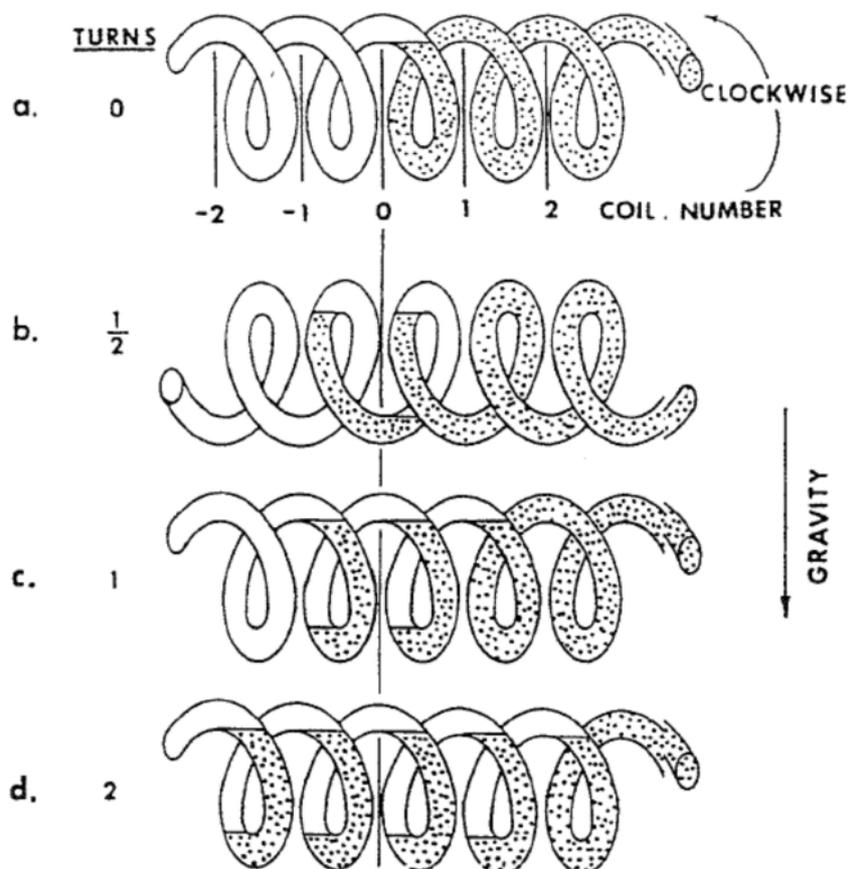


Abbildung 3-2: Einstellen des hydrodynamischen Gleichgewichtes von zwei miteinander nichtmischbaren Flüssigkeiten^[23]

Die oben genannten Phasenbewegungen finden in der Coil-Planeten-Zentrifuge jedoch nicht immer in dieser Form statt, da in der CPC nicht das Erdschwerfeld für die Phasenverteilung verantwortlich ist sondern die Zentrifugalkraft. Jedoch trägt sie zum Verständnis der Phasenbewegungen im Zentrifugalfeld bei.

3.2 Phasenbewegung im Coil^{[23][24]}

Nun soll der Fall betrachtet werden, in welchem eine mobile Phase durch eine stationäre Phase im Schlauch geführt wird. Die Wickelhalterung dreht sich wiederum nur langsam (unter 10 min^{-1}) um die eigene Achse. Dabei ist, wie in Abbildung 3-3 dargestellt, das Coil zuerst vollständig mit der schweren Phase, als stationäre Phase gefüllt. Der Schlauch ist linksgewunden und dreht sich dabei gegen den Uhrzeigersinn. Nun wird über dem Head-Ende die mobile Phase in das Coil gepumpt. Wenn die mobile Phase in das Coil eingeleitet wird, tritt diese sofort in Wechselwirkung mit der stationären Phase. Dabei stellt sich bereits nach der ersten Windung ein hydro-

dynamisches Gleichgewicht ein. Jene Phase wird dabei dispergiert, welche die geringe Oberflächenaffinität zum Schlauch besitzt. Da ständig mobile Phase am Head in das Coil gepumpt wird, stört dies das hydrodynamische Gleichgewicht, jedoch treibt die stationäre Phase die mobile Phase in Richtung Tail um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Dies geschieht so lange bis sich über das ganze Coil das hydrodynamische Gleichgewicht ausgebildet hat. Wird nun weiter mobile Phase in das Coil gepumpt, wird die gleiche Menge an mobiler Phase am Tail wieder aus dem Coil verdrängt.

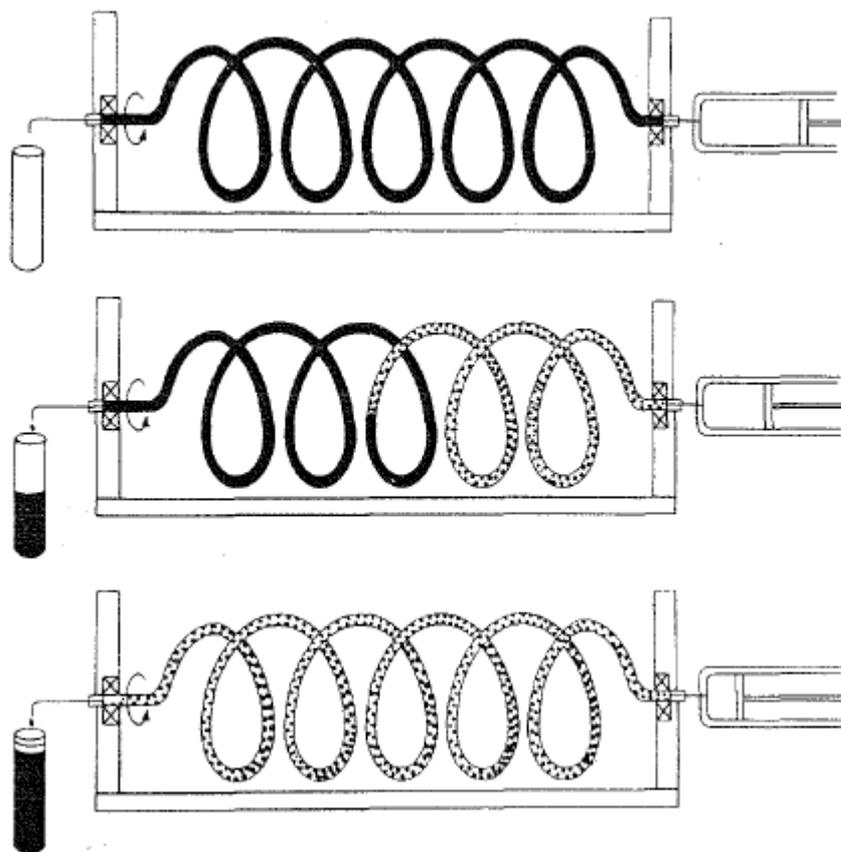


Abbildung 3-3: Durchfluss der mobilen (leichten) Phase durch eine stationäre (schwere) Phase in einem helixförmigen, rotierenden Schlauch^[23]

Wenn nun eine Probe über den Head des Coils aufgegeben wird, wird diese, entsprechend dem Verteilungskoeffizienten zwischen mobiler und stationärer Phase, aufgetrennt.

Natürlich kann auch die schwere Phase als mobile Phase heran gezogen werden, jedoch muss diese über das Tail-Ende in das Coil gepumpt werden.

Das gezeigte Modell besitzt alle Eigenschaften welche für einen Trennprozess nötig sind, da durch das Kaskadenmischen eine große Anzahl an Tropfen entsteht. Eine Erhöhung der Tropfenanzahl bringt eine Vergrößerung der Phasengrenzfläche mit sich und damit eine Erhöhung des Stoffaustausches.

In der vorliegenden Arbeit soll jedoch nicht eine Phase zurückgehalten werden, sondern beide Phasen sollen kontinuierlich im Gegenstrom geführt werden.

3.3 Phasenverteilung bei hoher Rotationsgeschwindigkeit^[23]

Die Phasenverteilung in den voran betrachteten Fällen gilt nur bei Drehzahlen unter 10 min^{-1} , jedoch wird die Gegenstromverteilungschromatographie in CPCs bei einer Drehzahl von 400 min^{-1} bis 1300 min^{-1} durchgeführt. Die Phasenverteilung hängt von der Erdbeschleunigung und von der Stärke der angelegten Zentrifugalkraft ab, welche wiederum von der Drehzahl abhängig ist. Bereits erste Veränderungen bei der Phasenverteilung treten bei einer Drehzahl von circa 10 min^{-1} auf. Abhängig vom Stoffsystem kommt es bei einer Drehzahl von ungefähr 100 min^{-1} , wie in Abbildung 3-4 dargestellt, zu einer unsymmetrischen oder unilateralen Verteilung.

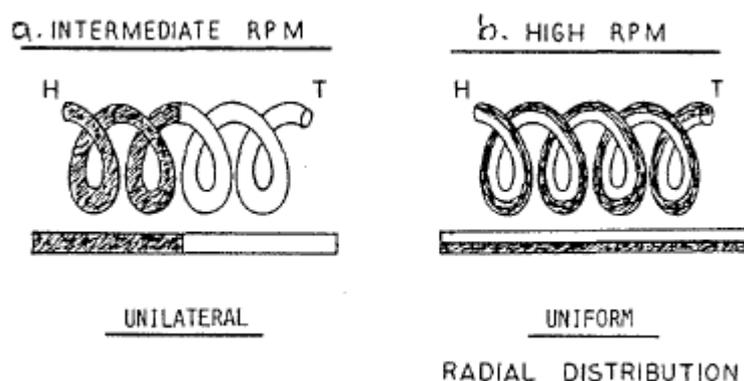


Abbildung 3-4: Phasenverteilung in einem Coil bei erhöhter Rotationsgeschwindigkeit^[23]

Ab ungefähr 300 min^{-1} ist die Umdrehungsgeschwindigkeit größer als die kritische Umdrehungsgeschwindigkeit und es entsteht wieder eine gleichmäßige, uniforme Verteilung. Ab der kritischen Umdrehungsgeschwindigkeit kann die Erdbeschleunigung gegenüber der Zentrifugalbeschleunigung vernachlässigt werden. Dabei wird die schwere Phase an die Außenwand des Coils gedrückt. Diese Phasenverteilung

ist jedoch nicht erwünscht, da es nicht zu einer Durchmischung der beiden Phasen kommt, sondern diese werden nur aneinander vorbei geführt. Um diese radiale Phasenverteilung zu vermeiden, lässt man nun in der CPC das Coil um eine zweite Rotationsachse drehen. Diese wird als Revolutionsachse bezeichnet. Dadurch kommt es zur ortsabhängigen Beschleunigung, welche von der Position am Coil abhängt.

Die Anordnung der beiden Rotationsachsen zueinander kann in verschiedenen Bauformen realisiert werden welche im folgenden Kapitel beschrieben werden, jedoch ist eine genau Bestimmung der Phasenverteilung nur noch bedingt möglich.

3.4 Verschiedene Bauformen einer CPC^{[8][11]}

In Abbildung 3-5 sind die verschiedenen Bauformen einer Coil-Planeten-Zentrifuge dargestellt. Bei jeder Bauform rotiert ein zylindrisches Coil um die Hauptachse, die Revolutionsachse der Zentrifuge und gleichzeitig dazu um die eigene Achse, die Rotationsachse.

Das Coil kann sich dabei mit synchronen und asynchronen Winkelgeschwindigkeiten um die beiden Achsen drehen. Die synchrone Bauweise hat den Vorteil, dass die Schläuche, welche die einzelnen Elemente in der Zentrifuge miteinander verbinden, nach außen hin rotationsfrei sind. Die Schläuche, welche aus der Zentrifuge austreten, sind fest mit dem Deckel der Zentrifuge verbunden. Durch die Rotation der Schläuche um die Revolutionsachse drehen sich die Schläuche in einander ein, jedoch werden diese durch die Eigenrotation des Coils sofort wieder ausgedreht. Deshalb müssen bei allen synchronen Bauformen keine rotierenden Dichtungen verwendet werden, was den Verschleiß, Undichtheiten und Fremdkontaminationen verringert.

Die Bauform des Typs I, bei welcher das Coil parallel zur Revolutionsachse rotiert, kann auf zwei verschiedene Arten verändert werden um zu den anderen Bauformen zu gelangen. In der linken Spalte, in Abbildung 3-5 wird das Coil in Richtung der Revolutionsachse geneigt welche zum Bautyp L und J, und deren Mischformen I-L und J-L führt. In der rechten Spalte wird das Coil tangential gedreht, was zum Bautyp X und weiter wieder zum Typ J führt. Die Mischformen werden dementsprechend als I-X und J-X bezeichnet.

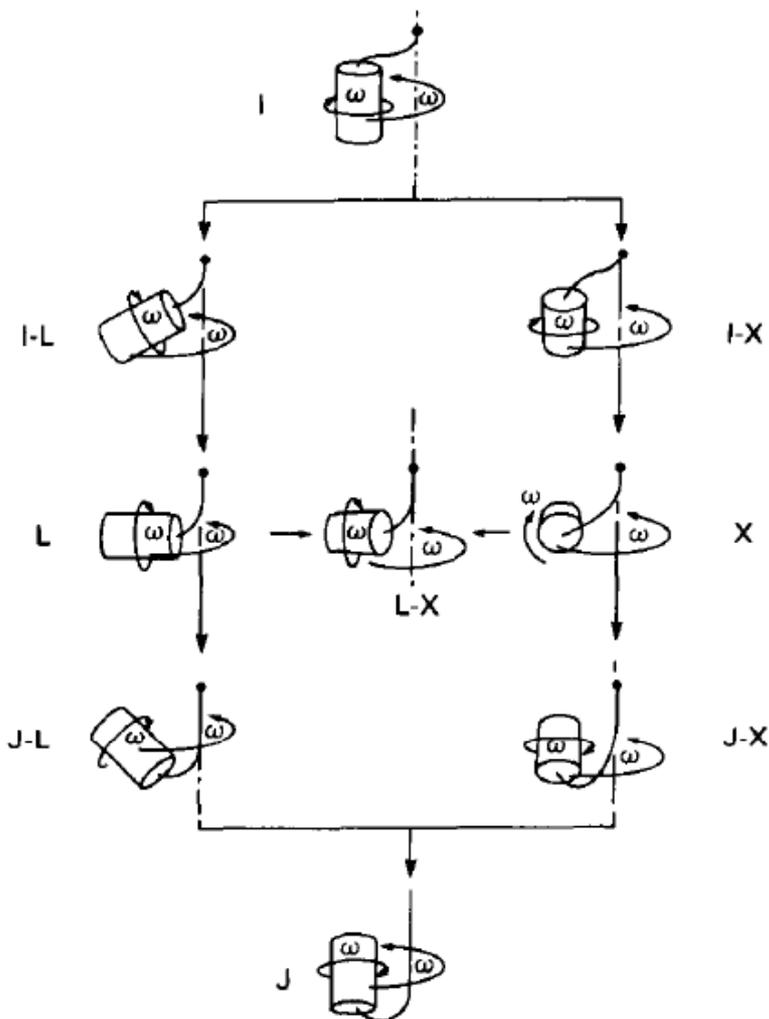


Abbildung 3-5: Verschiedene Bauformen einer CPC^[8]

Eine weitere Mischform ist der Typ X-L, bei welcher das Coil parallel zum Radius der Hauptdrehachse verschoben wird. Von den Mischformen ist der Typ X-L von größter Bedeutung. Diese kann noch, wie in Abbildung 3-6 dargestellt, weiter unterteilt werden und wird durch das Verhältnis von R zu L charakterisiert.

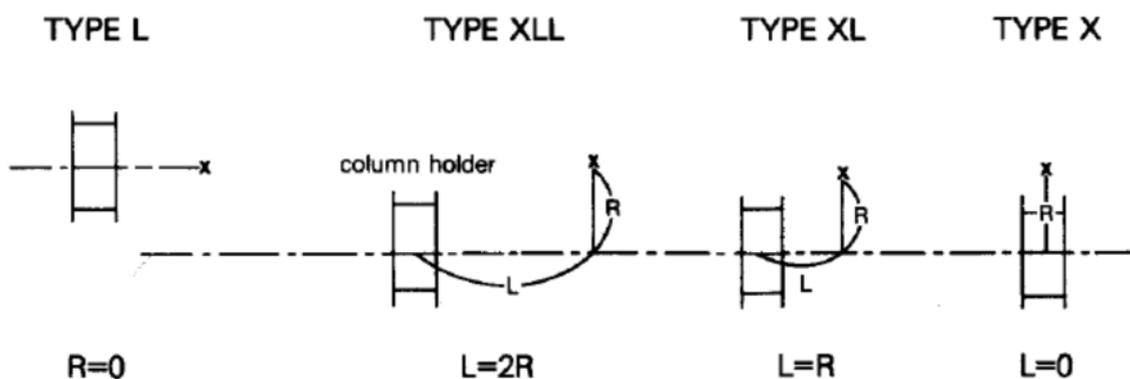


Abbildung 3-6: Verschiedene Hybridmodelle der X-L Bauform^[11]

Dabei ist R der Radius um die Revolutionsachse und L die Länge, um welche das Coil parallel vom Radius der Revolutionsachse verschoben ist. In dieser Arbeit handelt es sich um eine Zentrifuge der XLL-Bauform.

3.5 Phasenbewegung in den verschiedenen Bauformen^[23]

Die Phasenbewegung/-verteilung ist nicht nur von der Geometrie der Coil-Planeten-Zentrifuge abhängig sondern auch von anderen Einflussfaktoren. Die Phasentrennung steigt mit der Anzahl der Schlauchwindungen. Sie sinkt jedoch mit einer Zunahme des Schlauchdurchmessers. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Kontaktzeit der beiden Phasen, welche über die Rotationsgeschwindigkeit und der Flussrate der mobilen Phase geregelt wird. Durch eine lange Kontaktzeit kommt es zu einer hohen Trenneffektivität der beiden Phasen. Außerdem spielt die Viskosität der beiden Phasen eine entscheidende Rolle. Mit einer Erhöhung der Viskosität sinkt die Trenneffektivität.

Die Phasenverteilungen, wie sie in den folgenden Kapiteln beschrieben sind, wurden anhand von mathematischen Berechnungen und Laborversuchen bestimmt, in welchem nur eine Phase durch das Coil geleitet wurde und die andere stationär im Coil zurückgehalten wurde. Das Zurückhalten der stationären Phase wird durch die Zentrifugalkraft ermöglicht. Da sich die Zentrifugalkräfte bei jeder Bauform unterscheiden, wird die stationäre Phase auch bei jeder Bauform unterschiedlich stark zurückgehalten.

In konkreten Fall wird einen Gegenstromprozess betrachtet, jedoch kann erwartet werden, dass die Phasenbewegungen sehr ähnlich sind.

3.5.1 Phasenbewegungen in der I- Bauform^{[14][23]}

Bei der I-Bauform dreht sich ein zylindrisches Coil um die Revolutionsachse der Zentrifuge. Gleichzeitig rotiert das Coil um seine eigene Achse. Die beiden Rotationsachsen sind parallel zueinander angeordnet, wobei die Drehrichtung entgegengesetzt ist. Bei einer synchronen Bauform ist die Rotationsgeschwindigkeit um die Rotationsachse und um die Revolutionsachse gleich groß.

Durch die gleiche Winkelgeschwindigkeit um die beiden Achsen, in die entgegengesetzte Richtung wird ein homogenes Zentrifugalfeld erzeugt, in welchem jeder Punkt

des Coils derselben Tangentialbeschleunigung unterworfen ist, welche relativ zur Richtung der Revolutionsachse zeigt. Daher erfolgt die Phasenverteilung, wie in Kapitel 3.1 gezeigt und in Abbildung 3-7 dargestellt, durch Kaskadenmischvorgänge wobei lediglich das Erdschwerefeld durch das Zentrifugalfeld ersetzt wurde. Jedoch kommt es bei Rotationsgeschwindigkeiten, größenordnungsmäßig über 300 min^{-1} , nicht zu einer uniformen Phasenverteilung, da sich die Zentrifugalbeschleunigungen um die beiden Rotationsachsen, mit einer Erhöhung der Drehzahl simultan erhöhen.

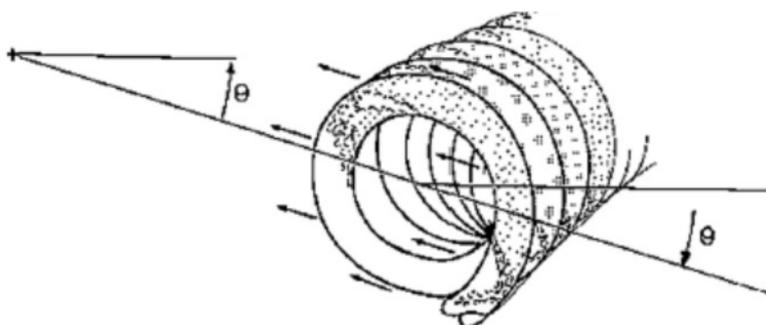


Abbildung 3-7: Kaskadenmischen bei CPCs des I-Typ^[14]

Die Phasenverteilung des I-Typen ist dabei unabhängig sowohl von den geometrischen Verhältnissen der Zentrifuge, als auch von dem Polaritäts- und Dichteunterschied der beiden flüssigen Phasen. Durch die hohe Mischrate sind die beiden Phasen jedoch gleichermaßen über das ganze Coil verteilt, was eine Phasentrennung nicht möglich macht.

3.5.2 Phasenbewegungen in der J-Bauform^[14]

Die J-Bauform entspricht jener der I-Bauform, jedoch besitzt die Eigenrotation des Coils denselben Drehsinn wie die Rotation um die Revolutionsachse. Durch diese Veränderung ändert sich auch die Phasenverteilung. In der J-Bauform ist die Phasenverteilung abhängig vom Parameter β , welcher das Verhältnis zwischen dem Coilradius r und dem Revolutionsradius R beschreibt. Für den J-Typ gibt es dabei zwei kritische Werte bei $\beta = 0,25$ und $\beta = 0,5$. Diese Werte unterteilen das hydrodynamische Verhalten in drei Regionen.

Im Bereich $0 \leq \beta \leq 0,25$ wechselt, nach jeder halben Umdrehung die resultierenden Beschleunigungsvektoren ihre Richtung relativ zur Rotationsachse des Coils. Deshalb kommt es zu Kaskadenmischvorgängen.

Ab $\beta \geq 0,5$ zeigen die resultierenden Beschleunigungsvektoren, wie in Abbildung 3-8 dargestellt, relativ zur Rotationsachse des Coils. Nun kommt es nicht mehr zum Kaskadenmischen sondern es bildet sich uniforme Verteilung der beiden Phasen mit einer Phasengrenze über das ganze Coil verteilt. Es kommt zum Wellenmischen wobei eine Phase zum Head des Coils wandert und die andere zum Tail.

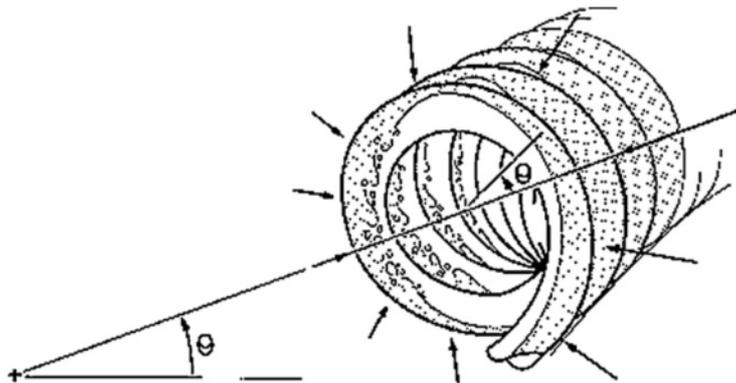


Abbildung 3-8: Wellenmischen im J-Typ^[14]

Bei $0,25 < \beta < 0,5$ ist die Akkumulation der beiden Phasen am Head und am Tail abhängig von der Polarität der organischen Phase. Bei polaren hydrophilen Stoffsystemen wie z.B. n-Butanol + Wasser, sammelt sich die schwere Phase am Head des Coils an, während sich die leichtere Phase bei nicht polaren, hydrophoben Stoffsystemen wie Hexan + Wasser am Head ansammelt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Richtung der Tangentialgeschwindigkeit, wie in Abbildung 3-9 nach jeder halben Drehung ändert, jedoch die resultierende Tangentialgeschwindigkeit immer noch in die Richtung des Head-Endes zeigt.

Bei β -Werten über 0,5 haben alle Stoffsysteme die gleiche hydrodynamische Verteilung. Die schwerere Phase sammelt sich am Tail und die leichtere am Head des Coils an. Hierbei wechselt die Tangentialgeschwindigkeit nicht mehr die Richtung, wodurch der Archimedische Schraubeneffekt immer in dieselbe Richtung führt, was zu einer einheitlichen Verteilung für alle Stoffsysteme führt.

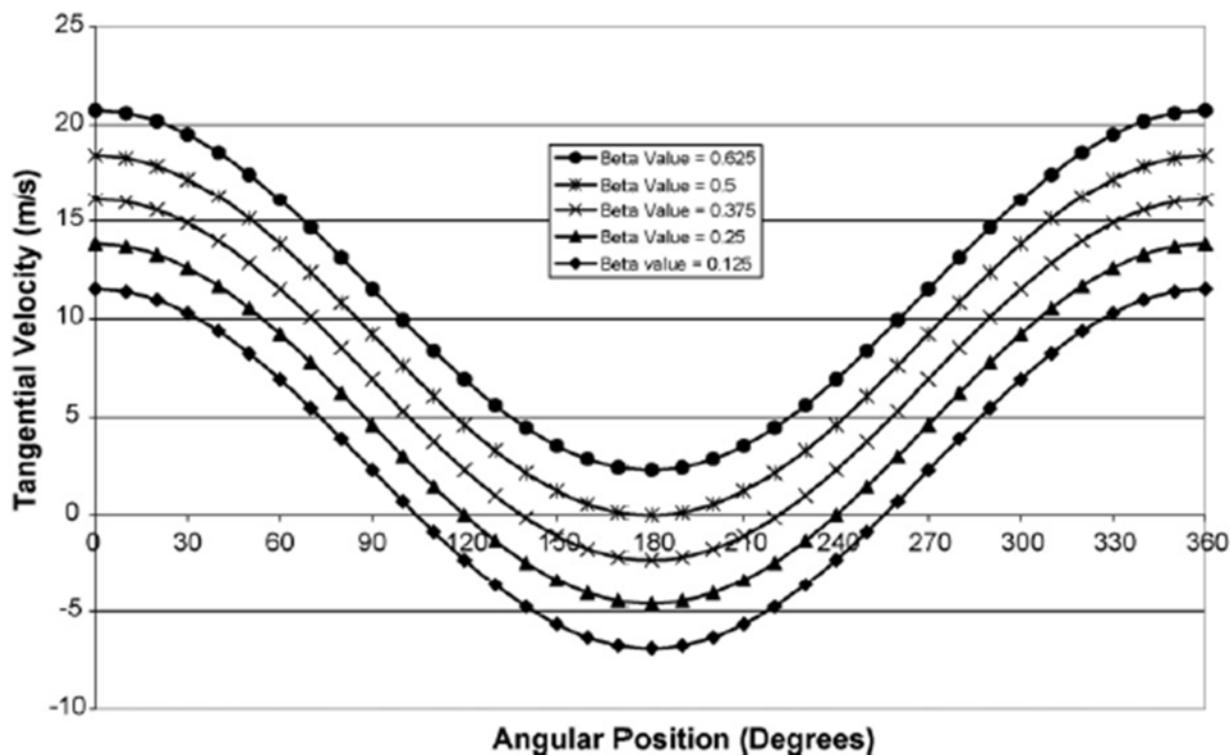


Abbildung 3-9: Tangentialgeschwindigkeit an verschiedenen Positionen am Coil, für unterschiedliche Werte von β ^[14]

3.5.3 Phasenbewegung in der L-Bauform^[23]

Auch bei der L-Bauform dreht sich das Coil sowohl um die Revolutionsachse als auch um seine eigene Achse. Jedoch stehen die beiden Achsen, wie in Abbildung 3-10 dargestellt ist nun normal zueinander.

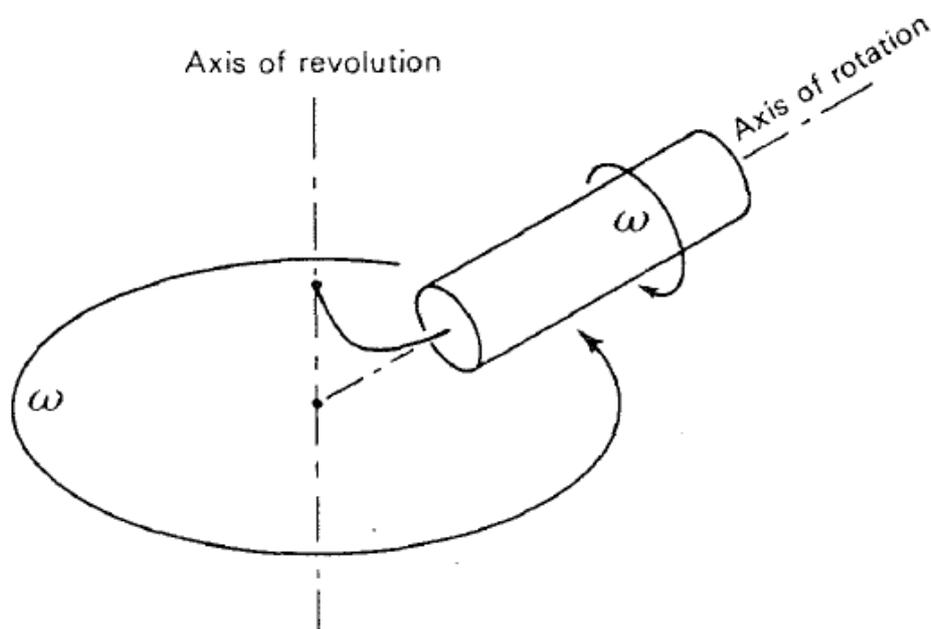


Abbildung 3-10: Planetenbewegung bei der L-Bauform^[23]

Die Richtung der Zentrifugalkräfte ist über das ganze Coil gleichmäßig verteilt, da die Zentrifugalkräfte, welche durch die Rotation um die einzelnen Achsen erzeugt werden immer normal zueinander stehen.

Die Eigenrotation des Coils führt zu einer uniformen Verteilung der beiden Phasen mit nur einer Phasengrenze, wobei sich die schwere Phase an der Außenseite des Schlauches und die leichte Phase an der Innenseite des Coils verteilen. Die Rotation um die Revolutionsachse führt zu einer unilateralen Verteilung innerhalb des Coils. Dabei wird die schwere Phase zu jenem Ende des Coils geführt welches weiter von der Revolutionsachse entfernt ist.

Die resultierende Phasenverteilung im L-Typen ist nun eine Kombination aus einer unilateralen und uniformen Phasenverteilung. Welche Verteilung in der synchronen Bauweise stärker ausgeprägt ist hängt von β ab. Durch die Kombination der beiden Komponenten der Zentrifugalkraft kann eine sehr gute Phasentrennung erzielt werden, jedoch ist die Durchmischung der beiden Phasen eher gering, da es über das gesamte Coil nur wenige Phasengrenzflächen gibt über welche der Stofftransport stattfindet.

3.5.4 Phasenbewegung in der X-Bauform^{[6][7]}

Bei der X-Bauform bildet die Rotationsachse des Coils eine Tangente an die Umlaufbahn um die Revolutionsachse. Die herrschenden Zentrifugalkräfte im X-Typ ähneln jenen im J-Typ. Dies würde auch auf eine unilaterale Verteilung hinweisen, wobei der Übergang von Kaskaden- zu Wellenmischen beim X-Typ bei $\beta=0,5$ liegt. Bei diesem Wert kommt es jedoch nicht zum vollständigen Übergang von Kaskaden- zu Wellenmischvorgängen. Wie in Abbildung 3-11 dargestellt, kommt es nur in Bereichen, welche weiter von der Revolutionsachse entfernt sind zu mildem Wellenmischen.

In jener Hälfte, die näher an der Revolutionsachse ist, kommt es zu starken Mischvorgängen, welche in der unteren Hälfte weiter ausgeprägt sind als in der oberen. Die starken Mischvorgänge können wahrscheinlich auf ein parallel zur Rotationsachse des Coils oszillierendes Kraffeld zurückgeführt werden, welches im J-Typ nicht existiert.

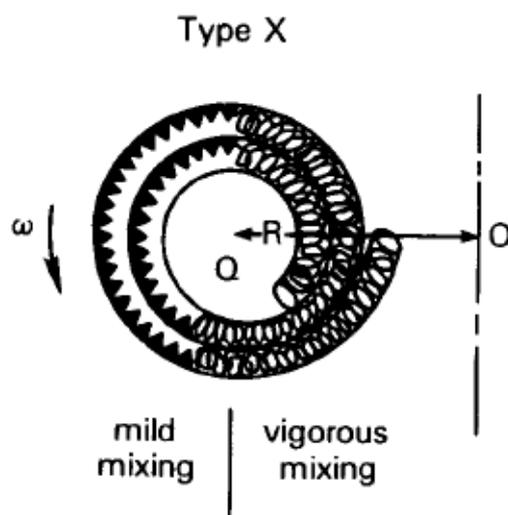
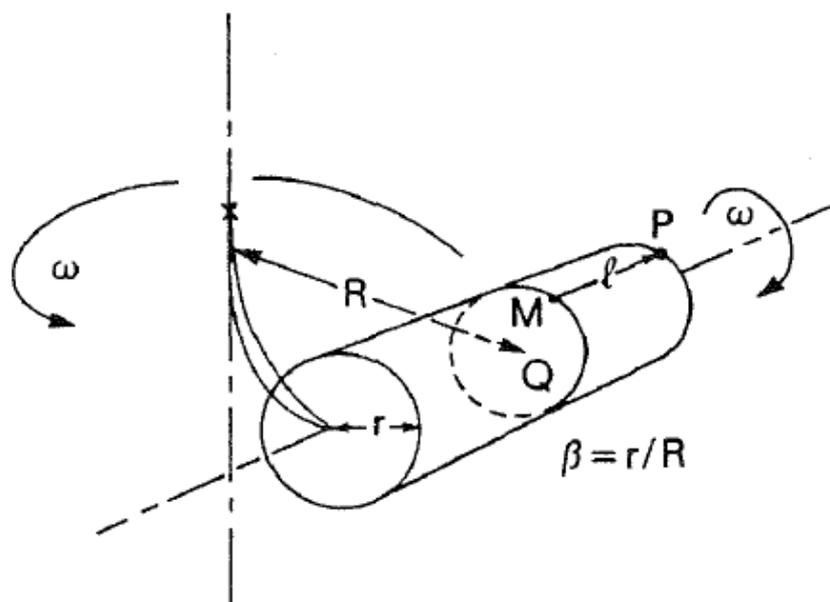


Abbildung 3-11: Phasenverteilung im X-Bautyp bei $\beta > 0,5$ ^[7]

Durch diese Zone der starken Mischvorgänge, kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Phasengrenzflächen, was auch den Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen gegenüber der J-Bauform stark erhöht. Durch die starken Mischvorgänge wird jedoch die Phasentrennung an den Schlauchenden vermindert. Bei einer Verwendung von sehr hydrophoben organischen Phasen kann immer noch eine sehr hohe Phasentrennung erzielt werden, jedoch nimmt der Falschstrag der Phasen mit steigender Hydrophilie der Stoffsysteme zu. Vor allem hydrophile Stoffsysteme wie Butanol + Wasser weisen Retentionen von unter 50 % auf. Auch beim X-Typ eluieren die hydrophilen Stoffsysteme verkehrt. So sammeln sich die leichte Phase am Tail-Ende und die schwere Phase am Head-Ende des Coils an. Auch das Verhältnis von Rotations- zum Revolutionsradius spielt dabei eine Rolle. Mit zunehmend größeren Werten für β steigt auch die Retention. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich bei einer Erhöhung des Coilradiuses die Zone der starken Mischvorgänge verkleinert und damit die Phasentrennung besser vonstattengeht.

3.5.5 Phasenbewegung in der XL- und XLL-Bauform^{[8][9]}

Bei der XL-Bauform ist die Positionierung des Coils, wie in Abbildung 3-12 dargestellt, ident zu jener des X-Typen, jedoch ist beim XL-Typen das Coil um die Länge L seitwärts versetzt. Beim Typ XL sind der Radius R und die Versetzung L gleich groß. Bei der Bauform XLL ist die Versetzung L doppelt so groß wie der Radius R.

Abbildung 3-12: Planetenbewegung im Bautyp XL^[8]

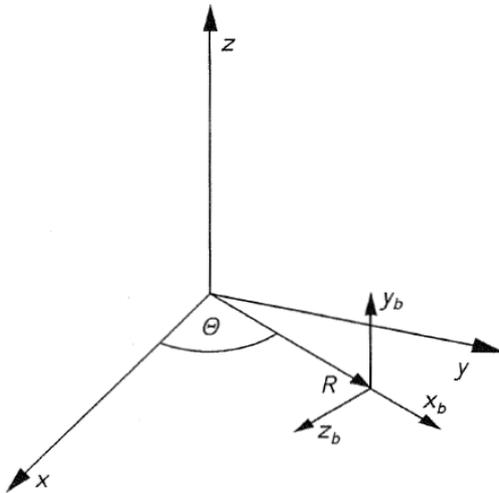
Die Phasenbewegung im Typen XL ist eine Mischung aus den Phasenbewegungen in der X-Bauform und der L-Bauform. Wie im Bautyp X kommt es wieder zu Zonen, in welchen heftiges Mischen stattfindet und Zonen in welchen es zum Wellenmischen kommt. Die Versetzung um die Länge L bewirkt nun eine unilaterale Verteilung im Coil, was zu einer Verbesserung der Phasentrennung bei allen Stoffsystemen führt. Jedoch führt diese zu einer Minimierung der Zone der heftigen Mischvorgänge.

Eine weitere Vergrößerung der Versetzungslänge L, wie im Typen XLL, führt zu einer noch besseren Phasentrennung. Sogar bei sehr hydrophilen Stoffsystemen kann dabei eine Retention größer als 50% erzielt werden^[11].

3.6 Mathematische Beschreibung des Beschleunigungsfeldes beim XLL-Bautyp^[22]

Um die Beschleunigungsverhältnisse beziehungsweise die Kräfteverhältnisse im Coil der XLL-Coil-Planeten-Zentrifuge bestimmen zu können, muss ein dafür geeignetes Koordinatensystem eingeführt werden, welches in Abbildung 3-13 dargestellt ist.

Dabei handelt es sich um ein Koordinatensystem welches sich mit dem Coil mitbewegt (x_b , y_b , z_b). Der Ursprung des sich mitbewegenden Koordinatensystems liegt immer um R entfernt von der Revolutionsachse.

Abbildung 3-13: Mitbewegtes Koordinatensystem relativ zum Coil^[22]

Mit den folgenden Gleichungen können die Beschleunigungen im mitbewegtem Koordinatensystem, an einem bestimmten Punkt am Coil der XLL-Zentrifuge berechnet werden.

$$a_{x_b} = -R * \omega^2 * (1 - 2 * \beta * \cos\theta) \quad 3-1$$

$$a_{y_b} = -R * \omega^2 * \beta * \sin\theta \quad 3-2$$

$$a_{z_b} = -2 * R * \omega^2 * \beta * \sin\theta - L * \omega^2 \quad 3-3$$

Mit $\theta = \omega * t, \quad \beta = \frac{r}{R} \quad 3-4$

Dabei ist ω die Winkelgeschwindigkeit, r der Coilradius, R der Revolutionsradius und L die seitliche Versetzung in Bezug auf den Revolutionsradius.

4 Anlagenbeschreibung

Die Anlage besteht aus zwei HPLC-Pumpen, einem Frequenzumrichter und aus der Zentrifuge selbst.

In Abbildung 4-1 sind sowohl die HPLC-Pumpen als auch der Frequenzumrichter dargestellt.



Abbildung 4-1: Equipment zur Steuerung der Zentrifuge

Die Pumpen werden für den Transport der organischen und der wässrigen Phase verwendet. Der Frequenzumrichter ist mit dem Elektromotor der Zentrifuge verbunden, welcher eine stufenlose Drehzahlregelung ermöglicht. Der Frequenzumrichter besitzt neben dem Not-Aus-Schalter auch eine Drehzahlanzeige. Außerdem kann am Frequenzumrichter auch der Drehsinn der Zentrifuge geändert werden.

4.1 Aufbau der Zentrifuge

Bei der Zentrifuge, welche in Abbildung 4-2 dargestellt ist, handelt es sich um eine Weiterentwicklung der XLL-Coil-Planeten-Zentrifuge, welche von Pfennig^[22] verwendet wurde und für diese Arbeit weiter modifiziert wurde. Ein Zahnriemen (2) welcher für die Kraftübertragung zuständig ist, verbindet den Elektromotor (3) mit dem Läufer (1) der Zentrifuge. Die Riemenscheiben, auf welchen der Riemen läuft, haben ein Übersetzungsverhältnis von 1:1,33. Der Läufer ist am unteren Ende der Zentralwelle

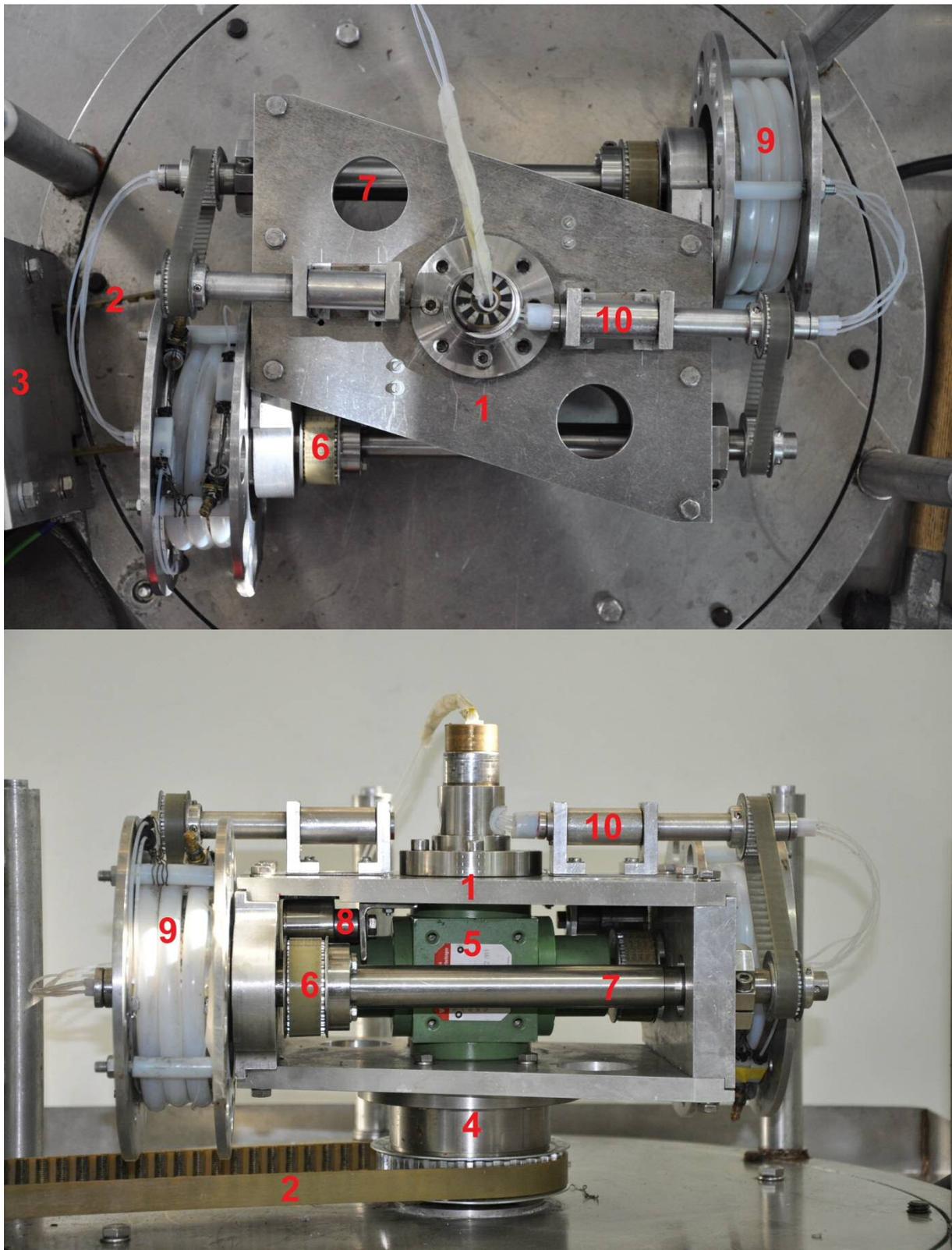


Abbildung 4-2: Grund- und Aufriss der XXL-Zentrifuge

mit einem Kugellager gelagert. Das obere Lager, welches zur Stabilisierung des Läufers im Gehäuse dient, ist in den Deckel des Gehäuses gepresst. Im Kegelradgetriebe (5) erfolgt die Kraftübertragung von der Hauptwelle auf zwei aus dem Getriebe

austretenden Sekundärwellen, welche im Verhältnis von 1:1 übersetzt sind. Die beiden Hohlwellen (7), auf welchen die Schlauchwickelhalter (9) befestigt sind, werden von den Sekundärwellen, über je einen Zahnriemen (6) angetrieben. Die Zahnriemen müssen mit je einer Spannrolle (8) gespannt werden, da es ansonsten zum Riemen-schlupf kommt, was zu einer asynchronen Betriebsweise führen würde. Die Hohlwellen sind mit je zwei Kugellagern im Läufer gelagert. Auf dem Schlauchwickelhalter wird der Schlauch (Coil) aufgewickelt in welchem der Extraktionsprozess stattfindet. Gehalten wird dieser durch vier Schrauben, welche mit Teflon ummantelt sind. Auf der anderen Seite der beiden Hohlwellen ist je eine Riemenscheibe angebracht. Über diese werden mit je einem Riemen die Führungswellen (10) angetrieben. Diese sind für das korrekte Ausdrehen der Schläuche verantwortlich. An den Enden der Führungswellen und der beiden Hohlwellen wurden Aluminiumstopfen angebracht, welche mit Madenschrauben fixiert wurden. Wie in Abbildung 4-3 dargestellt, führen Teflon-Führungsschläuche durch die Führungswelle und die Hohlwelle die mit den Aluminiumstopfen befestigt sind.

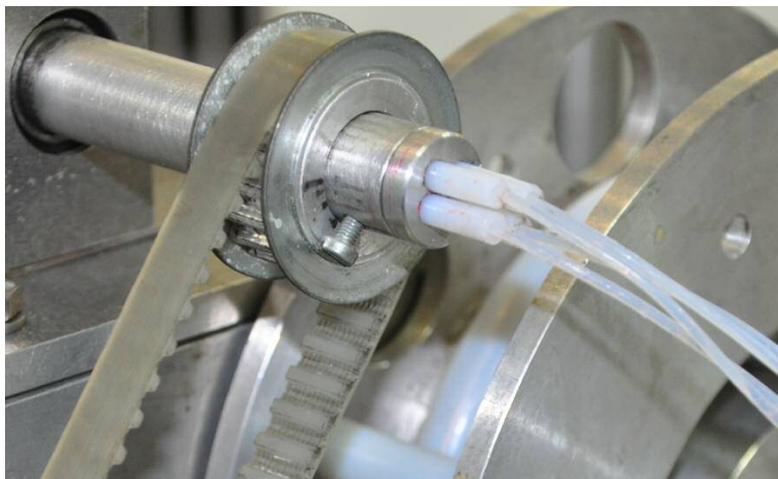


Abbildung 4-3: Schlauchführungswelle mit Zahnscheibe, Riemen, Aluminiumstopfen und Teflon-Führungsschläuche

Diese Führungsschläuche mit einem Außendurchmesser von 4 mm und einem Innendurchmesser von 2 mm dienen zur Verringerung der Reibung zwischen den phasenführenden Schläuchen und den Metallteilen der Zentrifuge. Dies ermöglicht ebenfalls die phasenführenden Schläuche zu wechseln ohne dabei den Läufer zu zerlegen. Auch beim Eintritt der Schläuche in die Zentrifuge wurden die Wände des Läufers mit Teflon ausgekleidet. Alle Teile wurden symmetrisch angebracht um eine Unwucht des Läufers zu vermeiden.

Wichtige Parameter für die Zentrifuge sind der Radius R mit 72,5 mm und die Verschiebung um die Länge L mit 128,5 mm an der Coilrückseite und mit 168,5 mm an der Coilvorderseite. Der mittlere Coilradius r beträgt 55 mm mit einem Schlauchaußendurchmesser von 10 mm. Damit ergibt sich ein β -Wert von 0,76.

Die phasenführenden Schläuche, mit einem Außendurchmesser von 1,6 mm und einem Innendurchmesser von 0,8 mm führen von der Pumpe, über den Deckel der Zentrifuge auf den Läufer. Nach der ersten 90°-Biegung verlaufen die Schläuche weiter durch die Schlauchführungswelle in die erste Hohlwelle. Je nachdem um welche Phase es sich handelt führen die Schläuche in das erste oder in das zweite Coil. Bei den Coils selbst handelt es sich um dickere Teflonschläuche (AD: 10 mm, ID: 8 mm) mit einer Länge von 900 mm und einem Volumen von 45 ml. In diesen findet der Extraktionsprozess statt. Die Coils werde in weiterer Folge auch als Säule bezeichnet. Nach dem Extraktionsprozess werden die Phasen über einen dünnen Schlauch durch die Hohlwelle und die Führungswelle aus der Zentrifuge hinaus geführt. Die zwei eintretenden und die zwei austretenden Schläuche werden zusammen über dem Deckel mit einer Klemmvorrichtung fixiert. Da die Winkelgeschwindigkeit des Läufers, der Coils und der Schlauchführungswelle ident ist, sind alle Schläuche am Austritt der Zentrifuge rotationsfrei.

4.1.1 Übergangsstücke und Schlauchverbindungen

Die Übergänge der Phasen von den phasenführenden Schläuchen in die Säule erfolgen über speziell angefertigte Übergangsstücke, welche in Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 dargestellt sind.

Die Übergangsstücke bestehen aus einem Edelstahlrohr, mit einer Länge von 15 mm und einem Außendurchmesser von 8 mm, und zwei Edelstahlkapillaren die durch das Rohr führen. Die Kapillaren sind im Rohr festgelötet. Gleichzeitig verschließt die Lötnaht auch das Rohr. Das Rohr wird mit einer Schlauchschelle in der Säule fixiert. Auf der Außenseite der Säule ragen die beide Kapillaren 40 mm aus dem Zylinder heraus. An diesen Enden werden die phasenführenden Schläuche befestigt. Zur Verbindung der dünnen Schläuche mit den Übergangsstücken wurden Standard-HPLC-Verschraubungen aus PTFE verwendet.



Abbildung 4-4: Eingebautes Übergangsstück

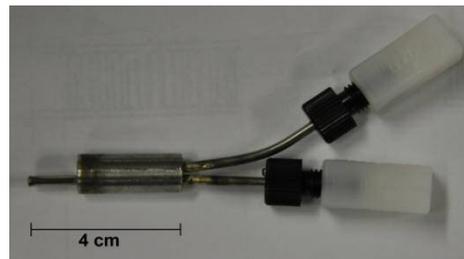


Abbildung 4-5: Übergangsstück mit Koaleszenzzone

Die HPLC-Verschraubungen müssen beispielsweise mit einem Draht, wie in Abbildung 4-4 dargestellt, an den Schlauchschellen befestigt werden, welche die Übergangsstücke in der Säule fixieren. Geschieht dies nicht, so würden sich die HPLC-Verschraubungen durch die hohe Zentrifugalkraft lösen. Die Kapillaren reichen unterschiedlich weit in das Innere eines Coils hinein. Wie in Abbildung 4-5 dargestellt endet eine der Kapillare bündig mit dem Zylinder, wohingegen die andere 40 mm in die Säule hinein reicht. Durch letztere wird eine Phase aufgegeben, über die andere Kapillare wird die komplementäre Phase abgezogen. Der Raum zwischen Phaseneintritt und Phasenaustritt dient als Koaleszenzzone.

4.1.2 Phasenführung

Bei der Phasenführung wird zwischen dem Kreislauf der organischen Phase und jenem der wässrigen Phase unterschieden. Die im Folgenden beschriebene Phasenführung gilt jedoch nur wenn die organische Phase leichter ist als die wässrige. Die beiden Kreisläufe sind in Abbildung 4-6 dargestellt.

Die wässrige Phase tritt über Schlauch 1 in die Zentrifuge ein. Nach der Schlauchführungswelle erfolgt nun der Übergang der wässrigen Phase von Schlauch 1 in Coil 1 am Schlauchwickelhalter. Die wässrige Phase wird auf der Innenseite des Coils aufgegeben, und über Schlauch 6 auf der Außenseite wieder abgezogen. Durch diesen Schlauch passiert sie die Hohlwelle und wird weiter in Coil 2 geleitet. Hier wird die wässrige Phase wieder auf der Innenseite des Coils aufgegeben und über Schlauch 3 an der Außenseite abgezogen. Schlauch 3 führt wieder zurück durch die Hohlwelle und über die Schlauchführungswelle aus der Zentrifuge.

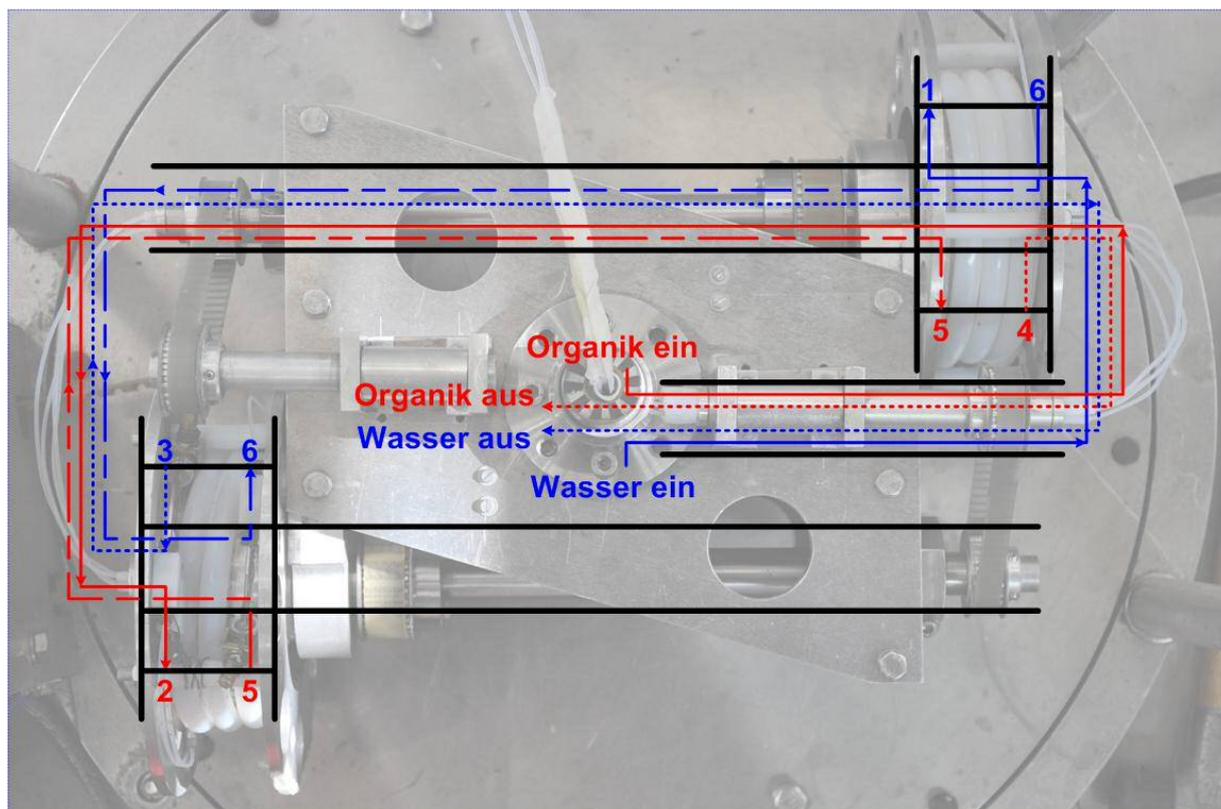


Abbildung 4-6: Phasenführung in der XLL-Coil-Planeten-Zentrifuge

Parallel tritt die organische Phase über Schlauch 2 in die Zentrifuge ein und wird durch die Schlauchführungswelle und die Hohlwelle direkt auf den zweiten Schlauchwickelhalter geführt. Dort wird die organische Phase auf der Coilaußenseite aufgegeben und über Schlauch 5 innen abgezogen. Schlauch 5 führt nun wieder zurück auf den ersten Schlauchwickelhalter wo die organische Phase wieder auf der Coilaußenseite aufgegeben und über Schlauch 4 auf der Innenseite abgezogen wird. Dieser führt am Ende die organische Phase über die Schlauchführungswelle wieder aus der Zentrifuge.

4.1.3 Drallfreiheit der Schläuche

Um die Drallfreiheit zu gewährleisten, muss sich jede Welle mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit drehen. Deshalb geschieht die Kraftübertragung von den Sekundärwellen auf die Hohlwellen und von den Hohlwellen auf die Führungswellen mit einer Übersetzung von 1:1. Wie in Abbildung 4-7 illustriert, müssen die Welle den entgegengesetzten Drehsinn besitzen, um ein Verdrillen der Schläuche bei den beiden 180°-Biegungen zu vermeiden.

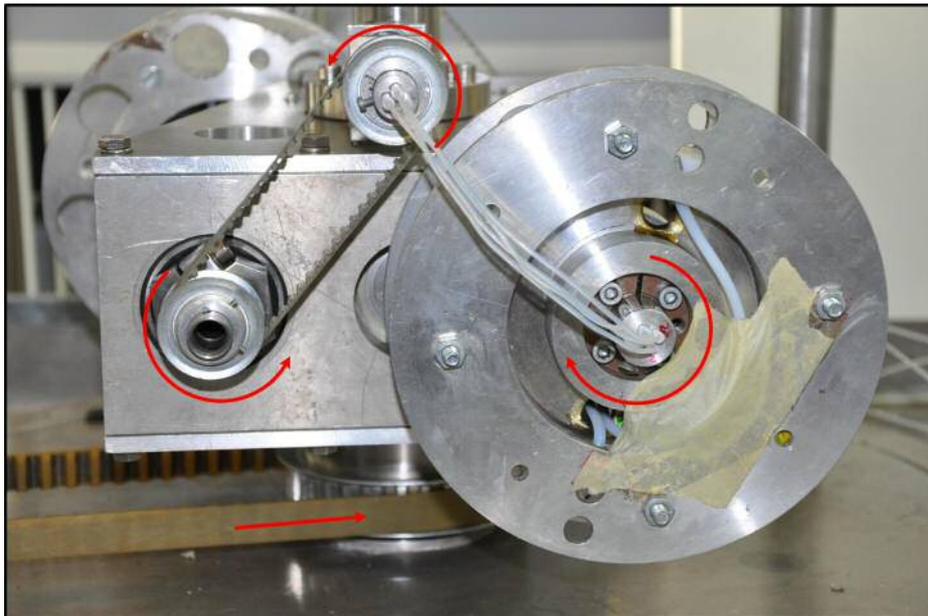


Abbildung 4-7: Darstellung der Drehrichtung der einzelnen Wellen welche für die Drallfreiheit der Schläuche sorgt.

Durch die Kraftübertragung über das Kegelradgetriebe drehen sich die beiden Hohlwellen in die entgegengesetzte Richtung. Aufgrund dessen kann über jene Hohlwelle, welche nicht mit den Schläuchen der Führungswelle verbunden ist, letztere angetrieben werden, wie in Abbildung 4-7 dargestellt ist. Diese besitzt folglich den entgegengesetzten Drehsinn wie die Hohlwelle, die mit den Schläuchen verbunden ist. Dadurch können sich die Schläuche bei jeder 180°-Biegung gegeneinander ausdrehen.

Ein weiterer wichtiger Punkt um die Verdrillung der Schläuche zu verhindern, ist die Anordnung der vier Schläuche beim Austritt aus der Führungswelle zu ihrer Positionierung beim Eintritt der Hohlwelle, beziehungsweise bei ihrem Austritt aus der Hohlwelle zum Eintritt in die andere Hohlwelle. Da die Wellen den entgegengesetzten Drehsinn besitzen, ändert sich auch die Distanz zwischen Schlauchaus- und Schlaucheintritt aus den Wellen. Deshalb muss die Position vom Schlauchaustritt zum Schlaucheintritt immer um 90° versetzt sein. Dadurch bleibt die Krümmung der vier Schläuche immer annähernd gleich und das Umklappen/Ausdrehen der Schläuche wird erleichtert. Dies bringt eine Minimierung der Reibung mit sich.

4.2 Maximale Beschleunigung der Phasen bei verschiedenen Drehzahlen

Mit den Formeln aus Kapitel 3.6 wurden für verschiedene Drehzahlen, der für diese Arbeit verwendeten XLL-Coil-Planeten-Zentrifuge die resultierende Beschleunigung am Coil berechnet. Berechnet wurde die Zentrifugalbeschleunigung an bestimmten Punkten auf der Coilaußenseite. Die berechneten Beschleunigungen gelten, wenn der Läufer sich gegen und das Coil sich mit dem Uhrzeigersinn dreht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

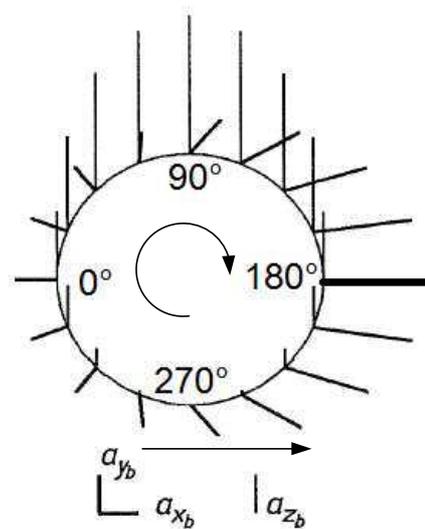
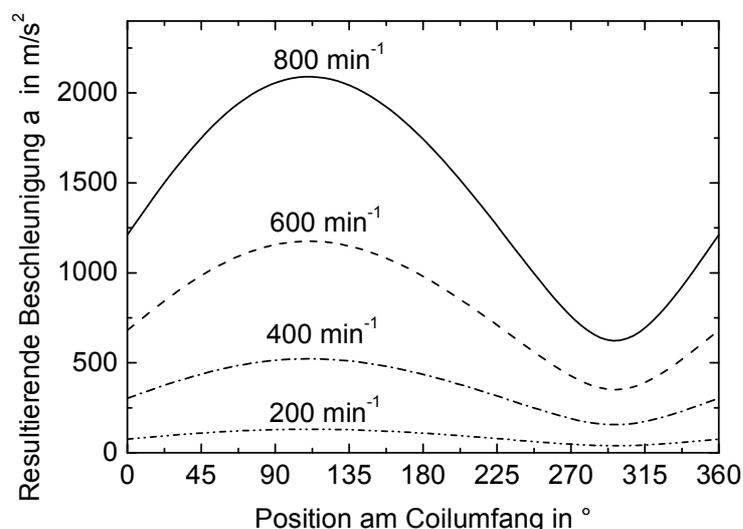


Abbildung 4-8: Resultierende Beschleunigungen an ausgewählten Punkten am Coil bei verschiedenen Drehzahlen

Abbildung 4-9: Richtung der Beschleunigungsvektoren^[22]

Die Beschleunigung steigt mit zunehmender Drehzahl. Bei einer Drehzahl von 800 min⁻¹ kann die resultierende Beschleunigung bis zu 2000 m/s² erreichen, was in etwa der 200-fachen Erdbeschleunigung entspricht. Die höchste Beschleunigung kann bei 90° erzielt werden, da hier, wie in Abbildung 4-9 dargestellt, der Beschleunigungsvektor a_z am größten ist. Die Vektoren in der Kreisebene repräsentieren das Zentrifugalfeld in x_b, y_b -Richtung und die vertikalen, nach oben gerichteten Vektoren repräsentieren die Beschleunigungsvektoren in z_b -Richtung. Die nach außen gerichtete Zentrifugalbeschleunigung a_z hat ihr Maximum bei 90° und ihr Minimum bei 270°. Die Rotation des Läufers verursacht eine stärkere Zentrifugalkraft als jene des Coils, was dazu führt, dass das Maximum der Zentrifugalbeschleunigung in z -Richtung größer ist als jenes in der x - y -Ebene. Das x - y -Beschleunigungsfeld hat sein Maximum bei

180°, da die Zentrifugalbeschleunigungen in x-Richtung, von der Rotation des Läufers und jener des Coils sich hier addieren. Diese Unterschiede der Zentrifugalbeschleunigung an verschiedenen Punkten am Coil führen tendenziell zu ständigen Mischungs- und Entmischungsvorgängen in der Säule und damit zu einer hohen Anzahl an theoretischen Trennstufen.

5 Inbetriebnahme der Anlage

Bevor die eigentlichen Extraktionsversuche durchgeführt werden können, musste die Anlage noch auf Dichtheit, Funktionsweise und bezüglich Phasentrennverhalten getestet werden.

5.1 Dichtheitskontrolle und Drehzahlmessung

Nachdem die Zentrifuge fertig zusammengesetzt war, musste sie erst einer Dichtheitsprobe unterzogen werden. Dazu wurde die Zentrifuge nur mit Wasser im Gegenstrom, bei einer Flussrate von jeweils 5 ml/min und einer Drehzahl von 800 min^{-1} für drei Stunden betrieben. Im 30-Minuten Takt wurde die Zentrifuge abgeschaltet und auf Leckagen untersucht.

Bei den ersten Versuchen lösten sich nach ca. 5 Minuten bei 800 min^{-1} , die HPLC-Verschraubungen von den Übergangsstücken. Diese wurden daraufhin mit je einem Draht an der Schlauchschelle befestigt.

Bevor mit den Phasentrennungsversuchen begonnen werden konnte, musste die Drehzahlanzeige des Frequenzumrichters auf ihre Richtigkeit überprüft werden. Dazu wurde mit einem zusätzlichen Drehzahlmesser die Drehzahl gemessen und mit der Anzeige des Frequenzumrichters abgeglichen. Der Vergleich ist in Tabelle 5-1 dargestellt.

Angezeigte Drehzahl [min^{-1}]	Gemessene Drehzahl [min^{-1}]
300	250
400	350
500	460
600	560
700	680
800	790

Tabelle 5-1: Unterschied zwischen angezeigter und gemessener Drehzahl

Sowohl auf dem Drehzahlmesser als auch auf der Anzeige des Frequenzumrichters schwankte die angezeigte Drehzahl in einem Bereich von 20 min^{-1} . Die in Tabelle 5-1 notierten Werte stellen die jeweiligen Mittelwerte dar.

Zwischen Drehzahlmesser und Frequenzumrichter traten vor allem in Bereichen niedriger Drehzahlen größere Abweichungen auf. Je höher die Drehzahl desto gerin-

ger waren die Abweichungen von der gezeigten und gemessenen Drehzahl. Die bei den folgenden Versuchen angegebenen Drehzahlen wurden von der Anzeige des Frequenzumrichters abgelesen.

5.2 Erste Probeversuche

Als erstes Testsystem zur Untersuchung der Phasentrennung wurde Shellsol-T + Wasser verwendet. Shellsol-T ist ein Iso-Aliphatisches-Lösungsmittel und verfügt über einen sehr niedrigen Dampfdruck, was aus Sicherheitsgründen von Vorteil war. Ito et al.^[7] zeigten, dass die beste Phasentrennung mit unpolaren organischen Lösungsmitteln und Wasser erzielt werden kann. Die Betriebsbedingungen wurden nach Empfehlungen von Ito et al.^[11] und Pfennig^[22] folgendermaßen gewählt.

Drehrichtung von oben auf die Apparatur	Gegen den Uhrzeigersinn
Schlauchwindung	Links gewunden
Drehzahl [min^{-1}]	600
Flussrate der organischen Phase [ml/min]	1
Flussrate der wässrigen Phase [ml/min]	1
Aufgabe der wässrigen Phase	Innenseite des Coils
Vorgelegte Phase	Wässrige Phase

Tabelle 5-2: Betriebsbedingungen für die Inbetriebnahme

Die organische Phase wurde mit Sudanrot eingefärbt um eine visuelle Phasenanalyse zu ermöglichen, ohne die Schläuche dabei zu entleeren. Nach 10, 30, 45 und 60 Minuten wurde das Phasenverhältnis aus den einzelnen Schläuchen bestimmt. Dazu wurden zu den jeweiligen Zeitpunkten Proben von Schlauch 3 und Schlauch 4 im Zeitraum einer Minute entnommen, um den jeweiligen Fluss und das Phasenverhältnis zu bestimmen.

Unter den oben genannten Betriebsbedingungen konnte kein Gegenstrom der Phasen erzeugt werden. Bei Schlauch 4, aus welchem nur die organische Phase austreten sollte, trat zu jedem Zeitpunkt nur wässrige Phase aus. Das gleiche Phänomen trat vici versa bei Schlauch 3 auf. Bei Schlauch 3 trat jedoch nach 10 und 30 Minuten nur Wasser aus und nach 45 Minuten nur Organik. Dies ist jedoch leicht zu erklären, da die Säulen am Anfang nur mit Wasser gefüllt waren. Auch bei anderen Rotations-

geschwindigkeiten, wie sie in Abbildung 5-1 zu sehen sind, trat dieselbe Phasenverteilung auf.

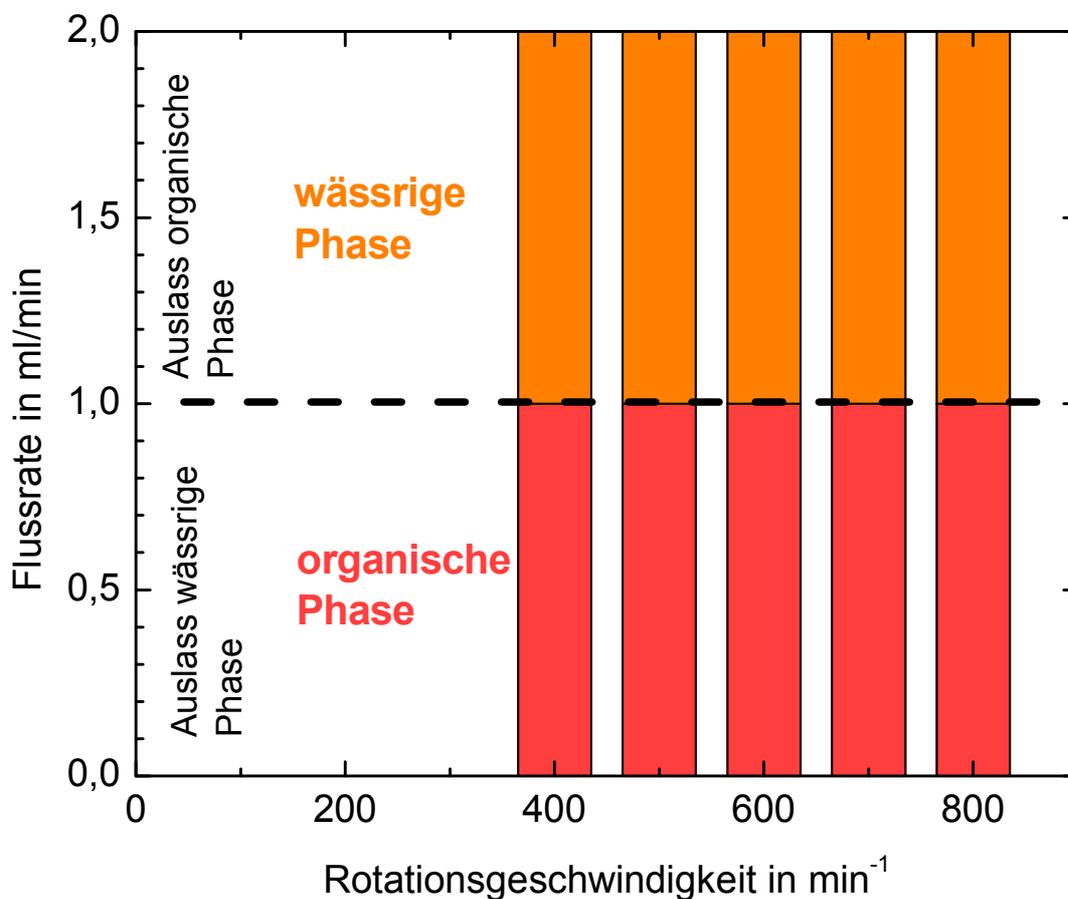


Abbildung 5-1: Phasenverteilung bei den ersten Probeläufen

Im Diagramm ist auf der Abszisse die Drehzahl aufgetragen, bei welcher die Messung stattgefunden hat und auf der Ordinate ist die Flussrate beider Auslassströme aufgetragen. Das Diagramm kann in zwei Teile unterteilt werden. Der Teil unter der gepunkteten Linie repräsentiert den Fluss am Auslass von Schlauch 3, an welchem nur die wässrige Phase austreten sollte. Der Bereich über der gepunkteten Linie zeigt den Fluss am Auslass von Schlauch 4, an welchem nur die organische Phase austreten sollte. Im Diagramm ist der Fluss der organischen Phase, welcher am Auslass der wässrigen Phase austritt, durch einen roten Balken repräsentiert. Der Fluss der wässrigen Phase am Auslass der organischen Phase ist durch einen orangefarbenen Balken dargestellt.

Die Phasenverteilungen in Abbildung 5-1 wurden nach einer Versuchsdauer von 60 Minuten gemessen. Diese Phasenverteilungen können als stationär betrachtet wer-

den, da sich die Austrittsflussrate an den entsprechenden Coilenden im Vergleich zu den vorherigen Messpunkten nicht mehr änderte.

Sowohl eine Änderung des Drehsinnes als auch eine Aufgabe der wässrigen Phase auf der Außenseite des Coils führte zu keiner Verbesserung.

Als erste Konsequenz wurden die Koaleszenzzonen an den beiden Einlässen von 40 mm auf 200 mm vergrößert, da vermutet wurde, dass der Einlass der wässrigen Phase und der Auslass der organischen Phase beziehungsweise der Einlass der organischen Phase und der Auslass der wässrigen Phase zu nahe beieinander lagen und durch Kurzschlussströme die jeweilige Phase nicht in das Coil eintrat. Auch nach einer Verlängerung der Koaleszenzzone traten die Phasen am selben Ende der Säule wieder aus an welchem sie eingetreten waren.

Eine visuelle Phasenanalyse zeigte, dass sich in Coil 1 vorwiegend die wässrige Phase und in Coil 2 vorwiegend die organische Phase angesammelt hat. Daher wird vermutet, dass die für den Transfer zwischen den Coils zuständige treibende Kraft, aufgrund von Druckverlusten zu gering war. Genauer kann dies zum jetzigen Zeitpunkt nicht erörtert werden.

Aus diesem Grund wurde die Säule auf Coil 1 kurzgeschlossen, indem Schlauch 1 mit Schlauch 6 und Schlauch 4 mit Schlauch 5 direkt verbunden wurde. Folglich fand der Phasenkontakt beziehungsweise der Stoffaustausch nur noch in Coil 2 statt.

Unter diesen Bedingungen konnte der Gegenstrom beider Phasen erzeugt werden. Dies gelang jedoch nur bei einer Drehrichtung der Zentrifuge im Uhrzeigersinn.

6 Phasentrennungsverhalten von verschiedenen Stoffsystemen im Gegenstrom

Aufgrund der Ergebnisse aus den Vorversuchen wurden alle Versuche, wenn nicht anders angegeben, bei folgenden Betriebsbedingungen, wie sie in Tabelle 6-1 angegeben sind, durchgeführt.

Drehzahl [min^{-1}]	200 - 800
Drehrichtung	Rechts, im Uhrzeigersinn
Schlauchwindung	Links
Flussrate der organischen Phase [ml/min]	1
Flussrate der wässrigen Phase [ml/min]	1
Aufgabe der wässrigen Phase	Innenseite des Coils
Vorgelegte Phase	Wässrige Phase
Versuchszeit [min]	60 - 300

Tabelle 6-1: Betriebsbedingungen für Phasentrennversuchen

Zudem wurden die beiden Phasen nur auf Coil 2 im Gegenstrom geführt und die Koaleszenzzone am Säulenende an der Außenseite des Coils betrug 200 mm. Die Versuchsdauer war für jedes Stoffsystem unterschiedlich, da die Zeit, bis sich ein hydrodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, für jedes Stoffsystem unterschiedlich lang war. Genauer wird dies in Kapitel 6.5 erörtert.

6.1 Phasentrennung von Shellsol-T + Wasser bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten

Für das Stoffsystem Shellsol-T + Wasser sind die Phasenverhältnisse am Auslass bei verschiedenen Drehzahlen in Abbildung 6-1 dargestellt. Im Diagramm ist der Fluss der wässrigen Phase, welcher am Auslass der wässrigen Phase austritt, durch einen blauen Balken und jener der organischen Phase am Auslass von Schlauch 3 durch einen roten Balken repräsentiert. Der Fluss der wässrigen Phase am Auslass der organischen Phase ist durch einen orangen Balken und die organische Phase durch einen grünen Balken dargestellt.

Bei einer Drehzahl zwischen 300 und 400 Umdrehungen pro Minute für das Stoffsystem Shellsol-T + Wasser erfolgte die Phasentrennung perfekt. Bei niedrigeren Drehzahlen war die Zentrifugalkraft, welche durch die Rotation des Coils erzeugt wurde,

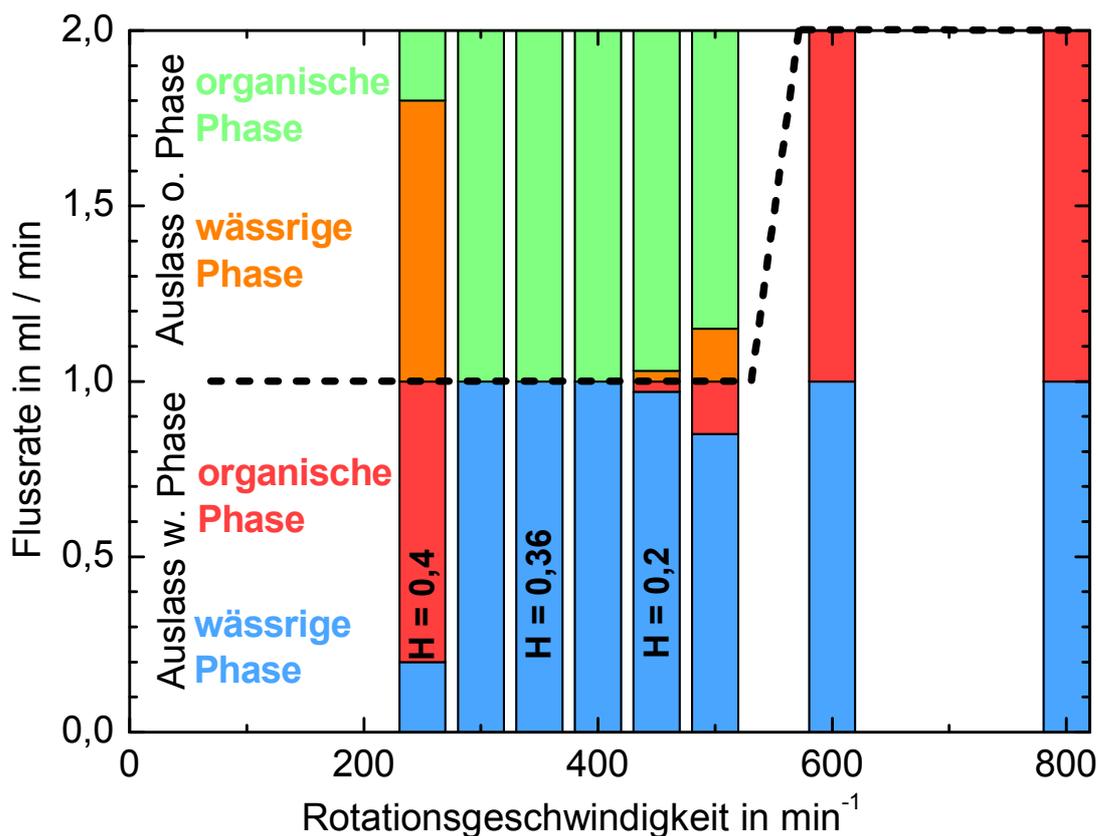


Abbildung 6-1: Phasentrennung Shellsol-T + Wasser bei verschiedenen Drehzahlen

zu schwach um ein unilaterales Phasenverhältnis im Coil zu erzeugen. Deshalb sank die Phasentrennung und die Phasen treten mehrheitlich am falschen Auslass aus. Ab einer Drehzahl von 450 min^{-1} begann sich die Phasentrennung zu verschlechtern. Obwohl der Fehlaustrag bei 450 min^{-1} und 500 min^{-1} mit 3 % beziehungsweise 15 % gering war, brach bei höheren Drehzahlen der Gegenstrom der beiden Phasen vollkommen zusammen. Ab einer Drehzahl von 600 min^{-1} wurde die Zentrifugalkraft, die durch die Rotation des Läufers entsteht, zu stark und worauf beide Phasen am Auslass der wässrigen Phase austraten.

Für das Stoffsystem Shellsol-T + Wasser wurde auch der Hold-Up der organischen Phase über das Phasenverhältnis im Coil, bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten ermittelt. Berechnet wurde dieser als Verhältnis der organischen Phase in der Säule zum Gesamtvolumen der Säule. Tendenziell sank der Hold-Up im Bereich von 250 min^{-1} bis 450 min^{-1} mit zunehmender Drehzahl.

6.2 Phasentrennung von Ölsäure + Wasser bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten

Weiters wurde das Stoffsystem Ölsäure + Wasser untersucht. Ölsäure ist etwas polarer und um das 30-fache viskoser als Shellsol-T (s. Tabelle 10-9). Aufgrund der höheren Viskosität ist das Absetzverhalten bzw. die Phasentrennung beim System Ölsäure + Wasser schlechter als bei Shellsol-T + Wasser. Das System Ölsäure + Wasser wurde bei konstantem Fluss in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit untersucht. Die Messungen wurden unter den Standardbetriebsbedingungen durchgeführt, welche in Tabelle 6-1 angegeben sind.

Das Phasentrennungsverhalten vom System Ölsäure + Wasser ist in Abbildung 6-2 dargestellt.

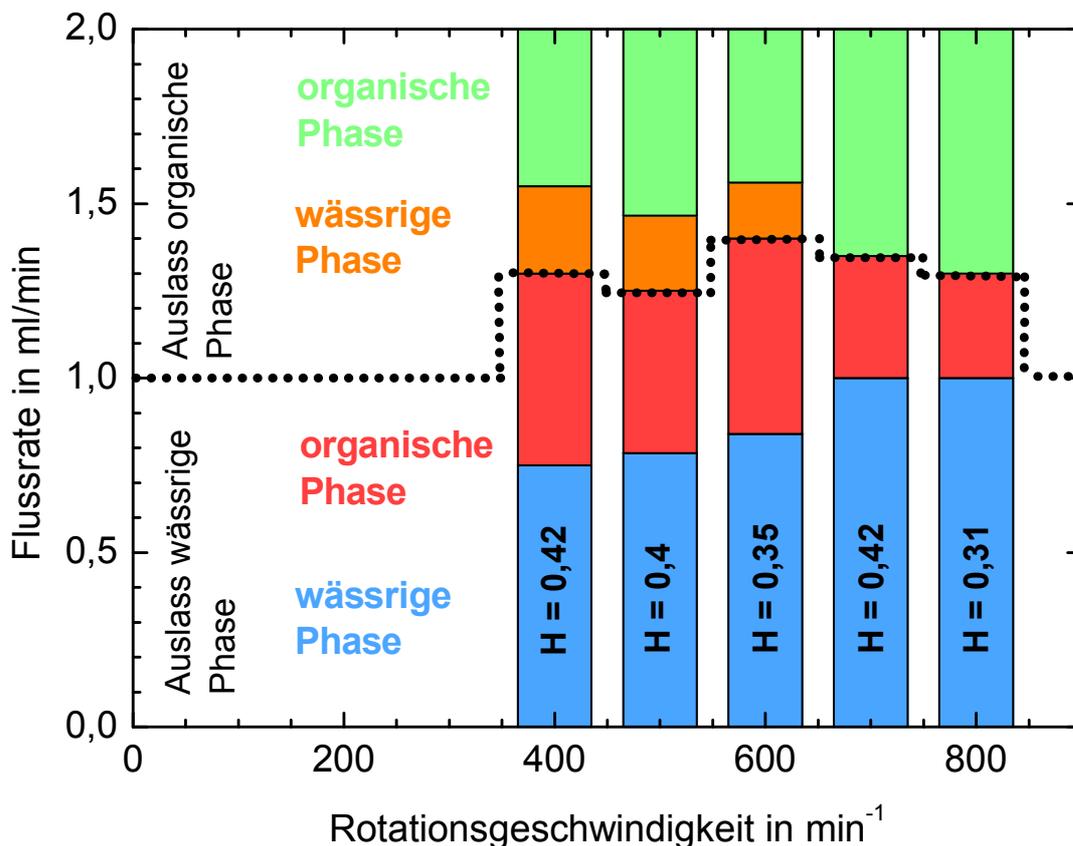


Abbildung 6-2: Phasentrennung von Ölsäure + Wasser bei verschiedenen Drehzahlen

Bei diesem Stoffsystem sticht klar heraus, dass mit höherer Drehzahl eine bessere Phasentrennung erreicht werden konnte. Die organische Phase konnte ab einer Rotationsgeschwindigkeit von 700 min^{-1} rein gewonnen werden. Jedoch wurde immer

ein großer Teil der organischen Phase falsch ausgetragen. Bei einer Umdrehungszahl von 400 min^{-1} bzw. 600 min^{-1} trat mehr als die Hälfte der organischen Phase am falschen Schlauchende aus. Dies bedeutet, dass weniger als die Hälfte der organischen Phase tatsächlich im Gegenstrom geführt wurde. Bei der wässrigen Phase war der Falschaustrag bei weitem geringer als jene bei der organischen Phase. Hier lag der Falschaustrag bei maximal 25 % was wiederum bedeutet, dass mindestens 75 % der wässrigen Phase im Gegenstrom geführt wurden. Ab einer Drehzahl von 700 min^{-1} wurden 100 % der wässrigen Phase im Gegenstrom geführt. Warum der Gegenstrom wesentlich besser mit der wässrigen Phase funktionierte, lag daran, dass die wässrige Phase in Richtung der Zentrifugalkraft des Läufers floss. Die organische Phase musste in die entgegengesetzte Richtung fließen. Im Vergleich zum Stoffsystem Shellsol-T + Wasser konnte bei diesem Stoffsystem, im Bereich von 400 min^{-1} bis 800 min^{-1} keine Zusammenbruch des Gegenstromes festgestellt werden. Dieser tritt vermutlich erst bei höheren Umdrehungszahlen ein. Bei der Betrachtung des Hold-Ups der organischen Phase war keine Tendenz zu erkennen. Der Hold-Up lag im Drehzahlbereich von 400 min^{-1} bis 800 min^{-1} zwischen $H = 0,31$ und $H = 0,42$.

6.3 Phasentrennung bei verschiedenen Flussraten

Es sollten die Auswirkungen auf die Phasentrennung untersucht werden, wenn die Flussraten beider Ströme erhöht oder gesenkt werden und wenn sich die Flussraten der wässrigen und der organischen Phase unterscheiden. Um die Versuche besser vergleichen zu können, wurde hier mit normierten Flussraten gerechnet. Diese wurden aus dem Verhältnis des Einlassstromes und des Auslassstromes der jeweiligen Phase gebildet.

$$\dot{V}_{\text{normiert}} = \frac{\dot{V}_{\text{Auslass der Phase } i}}{\dot{V}_{\text{Einlass der Phase } i}} \quad 6-1$$

6.3.1 Phasentrennung von Ölsäure + Wasser bei gleichen Flussraten der beiden Phasen

Bei den folgenden Versuchen wurde das Phasentrennungsverhalten von Ölsäure + Wasser im Gegenstrom bei verschiedenen Flussraten der Einlassströme, bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 800 min^{-1} untersucht. Beide Einlassströme hatten da-

bei die gleiche Flussrate. Ansonsten galten die in Tabelle 6-1 angegebenen Betriebsbedingungen.

Für diesen Versuch konnten folgende Phasenverhältnisse, welche in Abbildung 6-3 dargestellt sind, gemessen werden. Die Flussraten jedes Austrittstromes wurden dabei auf 1 normiert.

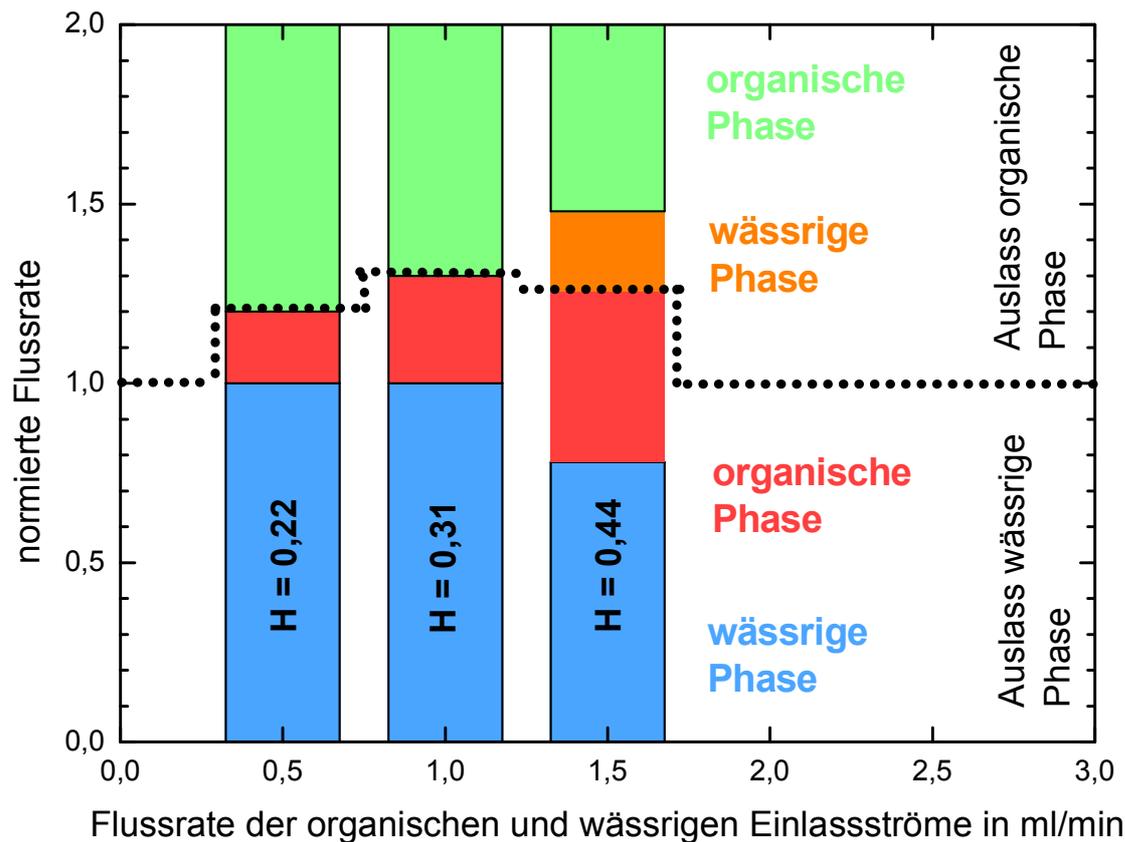


Abbildung 6-3: Phasenverteilung von Ölsäure + Wasser bei verschiedenen Flussraten der Einlassströme

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer kleinen Flussrate eine bessere Phasentrennung erzielt werden konnte. Bei einer Flussrate von 0,5 ml/min betrug der Falschausstrag der organischen Phase 20 %. Damit war der Falschausstrag der organischen Phase um 10 % geringer als bei einer Flussrate von 1 ml/min. Bei einer Flussrate von 1,5 ml/min hingegen verschlechterte sich die Phasentrennung rapide. In diesem Fall traten 22 % der wässrigen und 48 % der organischen Phase am falschen Schlauchende aus.

Beim Hold-Up war ein eindeutiger Trend zu erkennen. Je geringer die Flussrate der beiden Phasen, desto geringer war der Hold-Up der organischen Phase im Coil.

6.3.2 Phasentrennungsverhalten von n-Decan + Wasser bei unterschiedlichen Flussraten der beiden Phasen

In weiteren Untersuchungen wurde getestet, wie sich die Phasentrennung des Stoffsystems n-Decan + Wasser ändert, wenn sich die Flussrate der wässrigen Phase und der organischen Phase unterscheiden. Dazu wurde vorerst die organische Phase mit einer Flussrate von 0,5 ml/min geführt und die wässrige Phase mit 1 ml/min. Anschließend wurden die Flussraten vertauscht, der n-Decan-Strom mit 1 ml/min und der Wasser-Strom mit 0,5 ml/min eingestellt. Die übrigen Versuchsparameter wurden entsprechend Tabelle 6-1 gewählt.

Bei jenem Versuch, bei welchem der Strom der wässrigen Phase doppelt so groß war wie jener der organischen Phase, zeigte sich ein Maximum der Phasentrennung bei einer Drehzahl von 550 min^{-1} . Die organische Phase wurde zu 100 % am richtigen Schlauchende (Schlauch 4) ausgetragen. Die wässrige Phase wurde zu 85 % am richtigen Schlauchende (Schlauch 3) ausgetragen. Bei einer Drehzahl von 600 min^{-1} brach der Gegenstrom der organischen und der wässrigen Phase zusammen und beide Phasen wurden zu 100 % über Schlauch 3, dem Auslass der wässrigen Phase ausgetragen.

Wenn die organische Phase mit einer doppelt so großen Flussrate wie die wässrige Phase geführt wurde, konnte bei einer Drehzahl von 600 min^{-1} das Maximum der Phasentrennung erreicht werden. Die Phasentrennung gelang sogar noch besser, da nur 10 % der wässrigen Phase am falschen Schlauchende die Säule verließen. Die organische Phase wurde zu 100 % am richtigen Ende ausgetragen.

6.4 Phasentrennung bei unterschiedlicher Viskosität

Bei der Phasentrennung spielen einerseits die Dichte und andererseits die Viskosität eine entscheidende Rolle. Da die Phasentrennung bei Shellsol-T + Wasser bei sehr niedrigen Drehzahlen sehr gut funktioniert, jedoch beim System Ölsäure + Wasser auch bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 800 min^{-1} keine vollständige Phasentrennung erreicht werden konnte, wurden mehrere Gemische von Shellsol-T + Ölsäure + Wasser untersucht. Dazu wurden Ölsäure + Shellsol-T-Mischungen mit 60/40 gew.-%, 70/30 gew.-%, 80/20 gew.-%, 90/10 gew.-% gravimetrisch hergestellt und die dazugehörige Viskosität sowie die Dichte wurden mit einem Stabinger Viskosime-

ter bestimmt. Die Mischungszusammensetzungen und die entsprechenden Viskositäten und Dichten sind im Anhang in Tabelle 10-9 dargestellt.

Die Versuche wurden unter Standardbetriebsbedingungen, welche in Tabelle 6-1 angeführt sind, durchgeführt und die erhaltenen Flussraten wurden am Auslass der wässrigen und der organischen Phase gemessen. Die Phasentrennung der Gemische wurde bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 600 min^{-1} und 800 min^{-1} untersucht.

In Abbildung 6-4 sind die Phasentrennung von verschiedenen Gemischen aus Ölsäure + Shellsol-T + Wasser und die dazugehörigen kinematischen Viskositäten der organischen Phase, bei einer Drehzahl von 800 min^{-1} dargestellt.

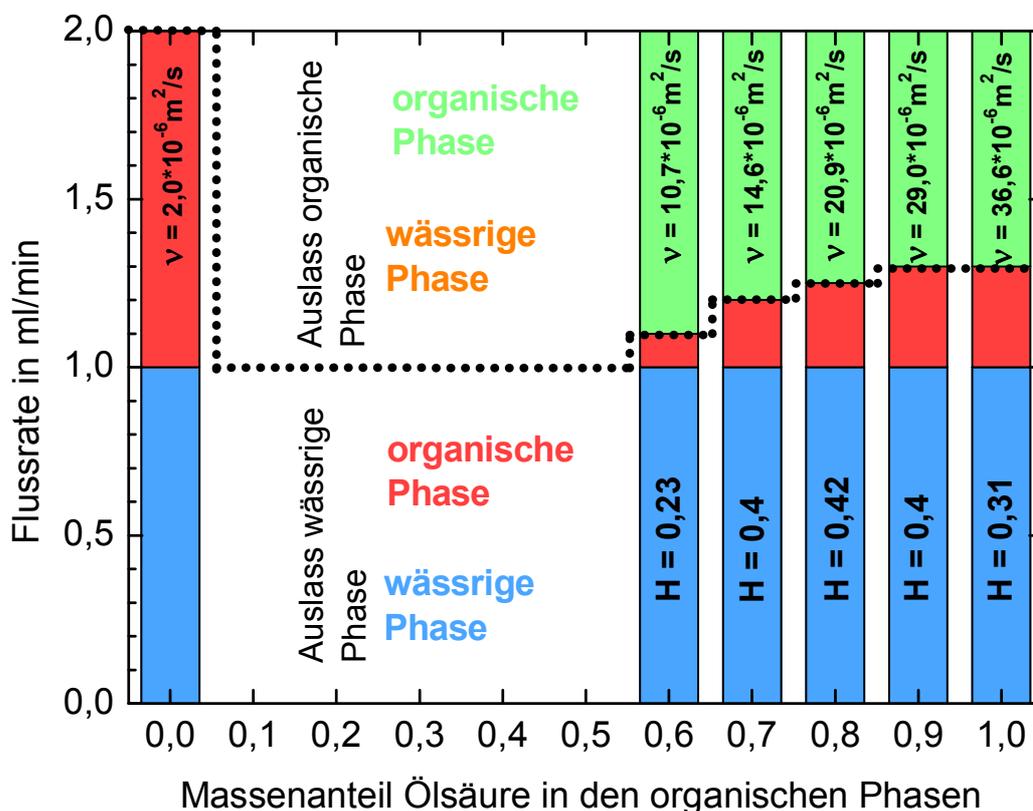


Abbildung 6-4: Phasentrennung von Ölsäure + Shellsol-T + Wasser bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 800 min^{-1}

Wie erwartet konnte die Phasentrennung durch Erhöhung des Massenanteils an Shellsol-T in der organischen Phase verbessert werden. Jedoch konnte keine vollständige Phasentrennung bei einer Drehzahl von 800 min^{-1} erreicht werden. Eine geringe Zugabe von Shellsol-T zu Ölsäure bewirkte noch keine Verbesserung der Phasentrennung, wie beim Vergleich der Ergebnisse der Phasentrennung der Sys-

re als organische Phase wurden nur noch 10% der wässrigen Phase falsch ausge-tragen. Sobald jedoch eine Mischung aus Ölsäure und Shellsol-T als organische Phase verwendet wurde, wurden 100 % der wässrigen Phase im Gegenstrom ge-führt. Wie bereits diskutiert wurde, betrug der Falschaustrag der organischen Phase, bei dieser Drehzahl und mit dem Stoffsystem Ölsäure + Wasser, mehr als 50 %. Mit der 80 gew.-%- und 90 gew.-%-Ölsäurelösung betrug der Falschaustrag der organi-schen Phase nur mehr 35 %. Bei der 70 gew.-%-Ölsäurelösung wurden bereits 75 % der organische Phase im Gegenstrom geführt, wobei der Fehlaustrag bei 600 min^{-1} damit immer noch um 5 % höher war als bei 800 min^{-1} . Über die Phasentrennung der 60 gew.-%-Ölsäuremischung + Wasser bei einer Drehzahl von 600 min^{-1} konnte kei-ne Aussage getroffen werden, da sich bei diesem Versuch auch nach 180 Minuten kein stationärer Zustand einstellte. Der Hold-Up blieb auch bei 600 min^{-1} über alle Versuche annähernd konstant.

Ein mathematisch beschreibbarer Zusammenhang zwischen Viskosität der einzelnen organischen Phasen und der Phasentrennung konnte nicht gefunden werden. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass sich mit sinkender Viskosität die Phasen-trennung bei gleichbleibender Drehzahl verbesserte. Je höher die Viskosität eines Gemisches ist, desto höher muss die Drehzahl der Zentrifuge gewählt werden um eine zufriedenstellende Phasentrennung zu erreichen.

6.5 Einstellen des hydrodynamischen Gleichgewichtes

Das hydrodynamische Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn das Volumen an organi-scher und wässriger Phase in der Säule konstant bleibt, beziehungsweise die Volu-mina an organischer und an wässriger Phase, welche über einen gewissen Zeitraum in die Säule eintreten, diese im gleichen Zeitraum wieder verlassen. Bei allen Pha-sentrennversuchen wurde zu Beginn Wasser in der Säule vorgelegt. Weshalb in den ersten Minuten der Versuche nur Wasser aus der Säule abgeführt wurde, da eine Akkumulation der organischen Phase stattfand. In der Theorie sollte sich die organi-sche Phase solange in der Säule akkumulieren, bis das hydrodynamische Gleichge-wicht erreicht wird. Dies würde beispielsweise bei einem Säulenvolumen von 45 ml, einem Hold-Up von $H = 0,4$ und einem Fluss der organischen und der wässrigen Phase von 1 ml/min bedeuten, dass sich nach 18 Minuten das hydrodynamische Gleichgewicht eingestellt haben sollte. Beim Stoffsystem Shellsol-T + Wasser war

dies auch immer der Fall. So konnte nach 30 Minuten immer dieselbe Menge an organischer Phase am Eintritt und am Austritt der Säule gemessen werden. Auch 45 Minuten und 60 Minuten nach Versuchsstart konnten die gleichen Flussraten der beiden Phasen festgestellt werden. Damit konnte bestätigt werden, dass sich das System im hydrodynamischen Gleichgewicht befindet. Bei dem Stoffsystem Ölsäure + Wasser dauerte die Gleichgewichtseinstellung länger und wurde meist erst nach 60 Minuten erreicht. Am interessantesten war jedoch die Gleichgewichtseinstellung bei den Mischungen mit Ölsäure + Shellsol-T + Wasser. Mit sinkendem Massenanteil an Ölsäure stieg die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung. Vor allem bei der 60 gew.-%-Ölsäure-Mischung zeigte sich ein interessanter zeitlicher Verlauf des Phasenverhältnisses, welcher in Abbildung 6-6 zu sehen ist, wobei die farbliche Markierung der Phasen analog zu Abbildung 6-5 ist.

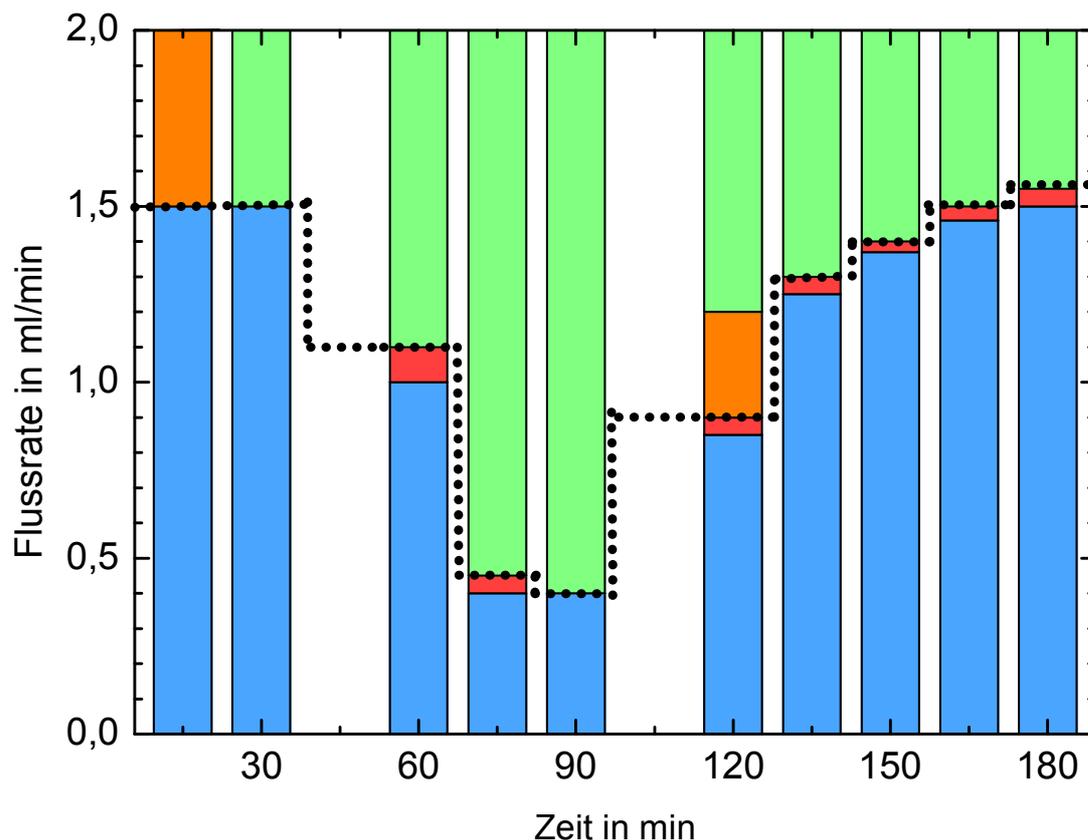


Abbildung 6-6: Zeitlicher Verlauf der Phasentrennung von Ölsäure + Shellsol-T (60/40 gew.-%) + Wasser bei 600 min^{-1}

Wie auch in den anderen Abbildungen ist die organische Phase mit grünen und roten Balken gekennzeichnet. Die wässrige Phase ist durch orange und blaue Balken dargestellt. Die Höhe der Balken unter der schwarz-gepunkteten Linie zeigt die Flussrate

zu einem bestimmten Zeitpunkt am Auslass der wässrigen Phase. Die Höhe der Balken über der schwarzen Linie zeigt die Flussrate zu einem bestimmten Zeitpunkt am Auslass der organischen Phase.

Bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufes der Phasentrennung beim Stoffsystem – Ölsäure + Shellsol-T (60/40 gew.-%) + Wasser wurde in den ersten 15 Minuten nur Wasser abgeführt. Das führte zu einer Akkumulation der organischen Phase, da nur Wasser in der Säule vorgelegt war. Nach 30 Minuten wurde zum ersten Mal auch organische Phase ausgestoßen, jedoch nur mit halb so großer Flussrate wie beim Eintrittsstrom. Nach 60 Minuten erweckt es den Eindruck, dass das hydrodynamische Gleichgewicht erreicht war, jedoch wurde nach 75 Minuten mehrheitlich die organische Phase ausgestoßen und es kam erneut zur Akkumulation von Wasser im Coil. Nach 120 Minuten kam es erneut zur Akkumulation der organischen Phase. Schlussendlich musste das Experiment aus zeitlichen Gründen nach 180 Minuten abgebrochen werden.

Die Phasentrennung selbst gelang, abgesehen vom Messpunkt nach 120 Minuten, sehr gut, obwohl die großen Schwankungen zeigten, dass sich bisher noch kein hydrodynamisches Gleichgewicht eingestellt hatte. Gegen Ende des Experimentes wurden die Flussraten der beiden Phasen konstanter, was eventuell auf eine baldige Einstellung des hydrodynamischen Gleichgewichtes hindeutet.

7 Extraktionsversuche

Zur Ermittlung der Trennleistung der Anlage wurden zwei Extraktionsversuche durchgeführt. Dazu wurde das Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser und das Standardstoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser gewählt. Mit den Eintrittskonzentrationen und den erhaltenen Austrittskonzentrationen wurde im X,Y-Beladungsdiagramm die Anzahl der theoretischen Trennstufen graphisch ermittelt.

7.1 n-Decan + Aceton + Wasser

n-Decan + Aceton + Wasser wurde als Extraktionssystem gewählt, da n-Decan einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzt, was aus sicherheitstechnischen Gründen sehr von Vorteil ist. Aceton ist zwar leicht flüchtig, doch während der Versuche in so geringen Konzentrationen in der Säule vorhanden, dass diese vernachlässigt werden kann. Bei diesem Versuch wurde Aceton aus der wässrigen Phase in die organische Phase extrahiert.

7.1.1 Auswahl der Betriebsbedingungen

Ziel dieses Versuches war es, möglichst viele Trennstufen nachzuweisen. Deshalb wurde die Flussraten der beiden Phasen so gewählt, dass die Bilanzlinie im X,Y-Beladungsdiagramm möglichst nahe an der Gleichgewichtskurve^[20] verläuft. Durch das Verhältnis der beiden Massenströme von Wasser und n-Decan ist die Steigung der Bilanzlinie \dot{m}_W/\dot{m}_D charakterisiert. Bei sehr geringer Aceton-Beladung verläuft die Gleichgewichtskurve annähernd linear, wodurch es sehr leicht war die optimalen Flussraten der beiden Phasen zu ermitteln. Das Verhältnis der beiden Massenströme wurde mit $\dot{m}_W/\dot{m}_D = 0,5$ gewählt, da für diese Steigung der Abstand zwischen der Bilanzlinie und der Gleichgewichtskurve am geringsten war. In Abbildung 7-1 ist die Bilanzlinie mit $\dot{m}_W/\dot{m}_D = 0,5$ und der untere Teil der Gleichgewichtskurve, welcher mit einer Langmuir-Isotherme gefittet wurde, im X,Y-Beladungsdiagramm dargestellt.

Die Langmuir-Isotherme wurde ursprünglich für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Partikeln verwendet^[21]. Damit können auch die experimentell ermittelten Daten von Flüssig/Flüssig-Gleichgewichten gefittet, und die grafische Stufenkonstruktion durchgeführt werden. Mit folgender Formel wurde der Fit für die Gleichgewichtsbedingungen von n-Decan + Shellsol-T + Wasser durchgeführt.

$$Y = \frac{S * C * X}{1 + C * X} \quad 7-1$$

X und Y sind dabei die Beladungen der jeweiligen Phase. S ist der Scaling-Faktor und C eine Konstante. Durch Variation von S wird die Steigung der Kurve bestimmt und mit C kann die Krümmung der Kurve variiert werden. Für den Fit in Abbildung 7-1 wurde $S = 0,275$ und $C = 3,16$ verwendet.

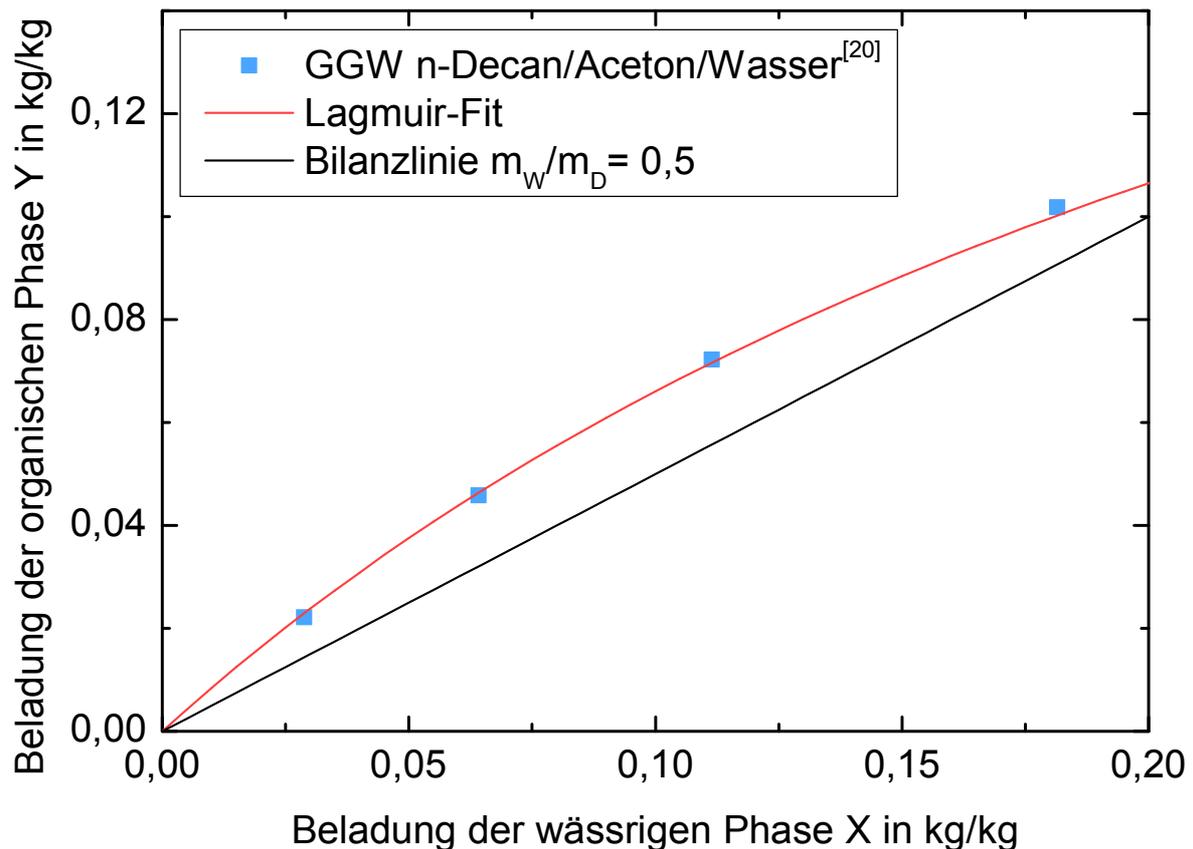


Abbildung 7-1: Gleichgewichtskurve von n-Decan + Aceton + Wasser mit der Bilanzlinie $\dot{m}_W/\dot{m}_D = 0,5$

Mit einer Steigung der Bilanzlinie von $\dot{m}_W/\dot{m}_D = 0,5$ für das System n-Decan + Aceton + Wasser sind demnach sehr viele Gleichgewichtseinstellungen, für eine nahezu vollständige Abtrennung von Aceton aus der wässrigen Phase nötig.

Für diese Betriebsbedingungen wurde die Flussrate der wässrigen Phase mit 0,5 ml/min festgelegt. Der Fluss der organischen Phase wurde mit 1,13 ml/min berechnet. Die Berechnungen sind im Anhang (s. Kapitel 10.3) zu finden.

7.1.2 Durchführung der Extraktion mit dem Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser

Für diesen Stofftransportversuch mit dem System n-Decan + Aceton + Wasser wurden die Betriebsparameter der Zentrifuge, abgesehen von den Flussraten der beiden Phasen, gleich gewählt, wie bei den Phasentrennversuchen (s. Tabelle 6-1).

Vor dem Extraktionsversuch mussten noch Phasentrennungsversuche für das Stoffsystem n-Decan + Wasser bei den vorher berechneten Flussraten durchgeführt werden. Dabei ergab sich die beste Phasentrennung bei einer Drehzahl von 600 min^{-1} , bei einem Hold-Up der organischen Phase von $H = 0,29$.

Vor dem Versuchsstart wurde Wasser in der Säule vorgelegt. Beim Versuchsstart wurde Wasser mit einer Flussrate von 0,5 ml/min und reines n-Decan mit einer Flussrate von 1,13 ml/min in die Säule gepumpt. Nach etwa 30 Minuten hatte sich das hydrodynamische Gleichgewicht eingestellt und es wurde anstatt reinen Wassers die Aceton-Wasser-Lösung mit gleichbleibender Flussrate in die Säule gepumpt.

Nach 15, 25, 35, 45, 55 und 95 Minuten, nachdem begonnen wurde Aceton-Wasser-Lösung in die Säule zu pumpen, wurden jeweils Proben am Auslass der organischen, sowie an jenem der wässrigen Phase entnommen. Sämtliche Proben am Auslass der wässrigen Phase enthielten ausschließlich reine wässrige Phase. Am Auslass der organischen Phase enthielten die Proben immer noch 10 % wässrige Phase.

Die Aceton-Konzentration in den Proben wurde mit Hilfe von UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Alle Kalibrationsgeraden und berechneten Konzentrationen sind im Anhang (Kapitel 10.3.2) zu finden.

7.1.3 Ergebnisse des Extraktionsversuches mit dem Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser

Der zeitliche Verlauf der Austrittskonzentrationen von Aceton in der wässrigen und in der organischen Phase ist in Abbildung 7-2 dargestellt.

Darin ist zu sehen, dass die Aceton-Konzentration der wässrigen Phase nach 15 Minuten nahezu linear ansteigt. Dies ist leicht nachvollziehbar, da bei Versuchsstart in der Säule reines Wasser vorgelegt war.

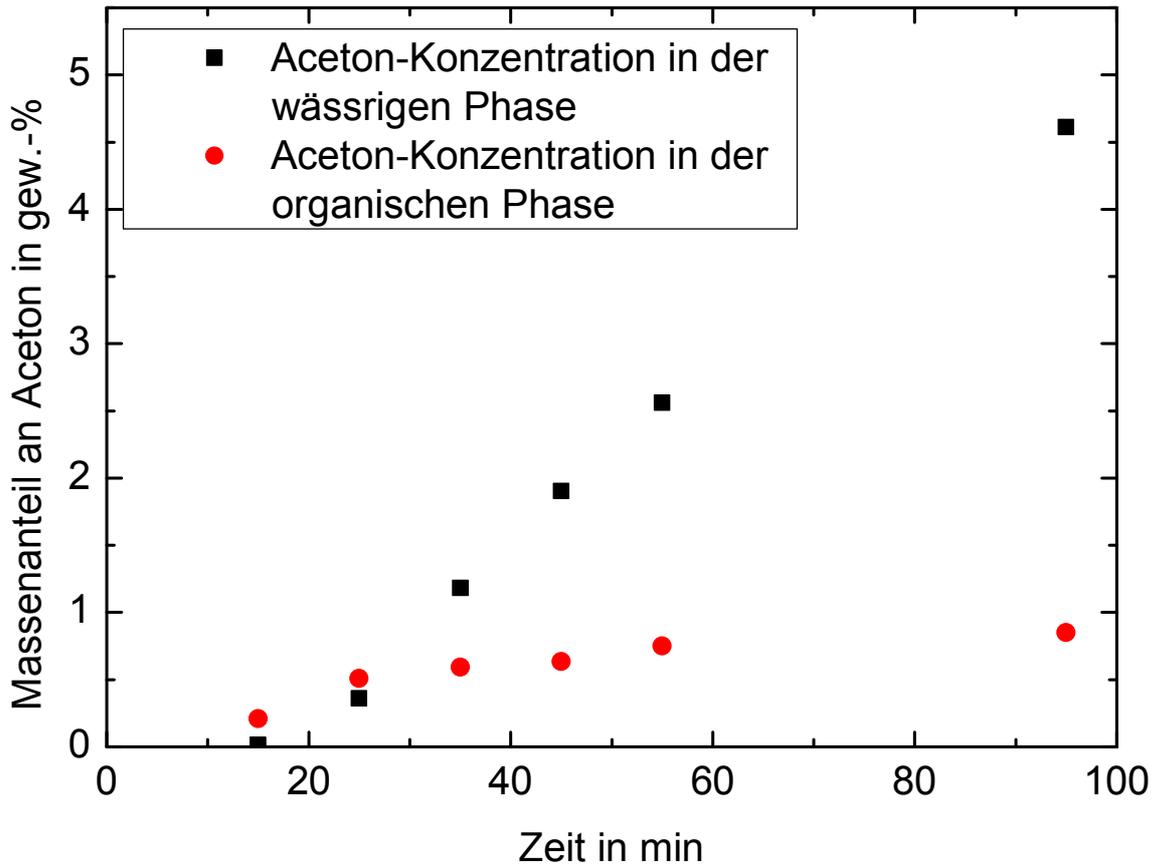


Abbildung 7-2: Zeitlicher Verlauf der Aceton-Konzentration beim Extraktionsversuch n-Decan + Aceton + Wasser

Wenn man von einer Pfropfenströmung ausgeht, einem Hold-Up der organischen Phase von $H = 0,28$ und einer Flussrate von $0,5 \text{ ml/min}$ sollte sich nach 64 Minuten die Aceton-Konzentration am Austritt der beiden Phasen stabilisieren. Da jedoch bei der Zentrifuge nicht von einer Pfropfenströmung ausgegangen werden kann, wurde die Messung um 30 Minuten verlängert. Doch auch nach 95 Minuten konnte noch nicht vom chemischen Gleichgewicht ausgegangen werden, da der Anstieg der Aceton-Konzentration in der austretenden wässrigen Phase zwischen 55 und 95 Minuten jenem zwischen 25 und 55 Minuten gleicht.

Die Aceton-Konzentration in der organischen Phase ist im zeitlichen Verlauf von $0,2 \text{ gew.-%}$ auf $0,8 \text{ gew.-%}$ gestiegen. Zwischen 55 Minuten und 95 Minuten blieb die Konzentration jedoch annähernd konstant. Dies würde, im Gegensatz zur wässrigen Phase, auf den chemischen Gleichgewichtszustand hindeuten.

Wenn man die Massenbilanz des Extraktionsprozesses

$$\dot{m}_W * X_{Ac, Ein} + \dot{m}_D * Y_{Ac, Ein} = \dot{m}_W * X_{Ac, Aus} + \dot{m}_D * Y_{Ac, Aus}$$

betrachtet, steht \dot{m}_W und \dot{m}_D für den Massenstrom von reinem Wasser beziehungsweise reinem n-Decan. $X_{Ac, Ein}$ beziehungsweise $Y_{Ac, Aus}$ ist die jeweilige Aceton-Beladung im Eintrittsstrom der wässrigen Phase beziehungsweise im Austrittsstrom der organischen Phase. Über die Massenbilanz wurde mit der nach 90 Minuten gemessenen Ausgangsbeladung der wässrigen Phase die Ausgangsbeladung der organischen Phase berechnet. Für die berechnete Ausgangsbeladung der organischen Phase erhält man $Y_{Ac, Aus, berechnet} = 0,0598$. Die gemessene Ausgangsbeladung lag jedoch bei $Y_{Ac, Aus, gemessen} = 0,0086$ und damit ist die Massenbilanz nicht erfüllt. Dies deutet darauf hin, dass es zu einer Akkumulation von Aceton in der Säule gekommen war, beziehungsweise dass sich das chemische Gleichgewicht noch nicht eingestellt hatte. Es konnte ausgeschlossen werden, dass sich Aceton aus dem Vorlagebehälter der wässrigen Phase verflüchtigt hat, da sowohl vor dem Versuch als auch nach dem Versuch die wässrige Aceton-Lösung vermessen wurde und dabei annähernd die gleichen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten.

Der Vollständigkeit wegen, wurden auch die Anzahl der theoretischen Trennstufen im Beladungsdiagramm, welches in Abbildung 7-3 zu sehen ist, ermittelt.

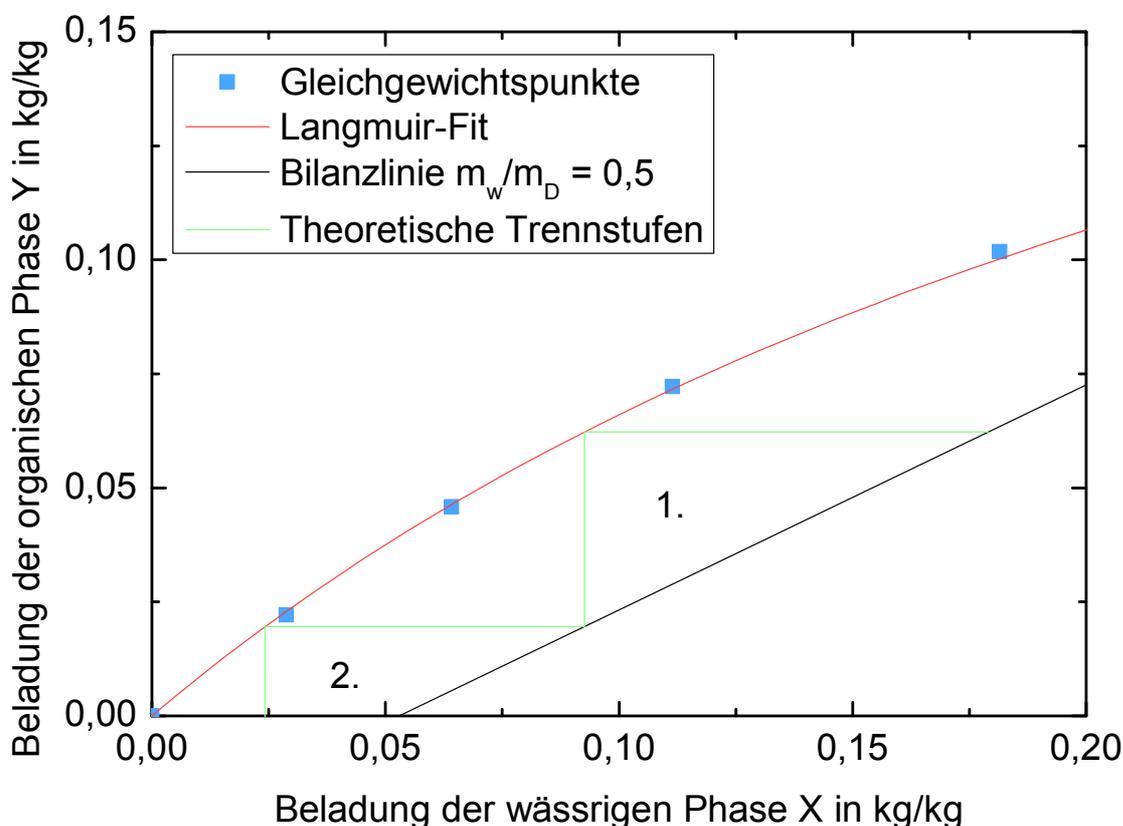


Abbildung 7-3: Bestimmung der Anzahl der Theoretischen Trennstufen für das Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser

Die Lage der Bilanzlinie wurde mittels Eingangs- und Ausgangsbeladung der wässrigen Phase, sowie durch das Verhältnis der Flussraten bestimmt.

Für dieses Stoffsystem konnten lediglich 1,5 Trennstufen nachgewiesen werden. Aufgrund des Beschleunigungsfeldes und die damit einhergehenden Mischungs- und Entmischungsvorgänge wurden deutlich mehr Trennstufen erwartet.

Die Bestimmung der Trennleistung auf Basis dieses Versuches wird angezweifelt. Der Versuch müsste wiederholt werden um die erhaltenen Messdaten zu verifizieren. Vor allem müsste die Laufzeit deutlich länger gewählt werden, da der Zeitraum bis zur Einstellung des hydrodynamischen Gleichgewichtes deutlich kürzer war als jener bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichtes. Der Versuch wurde dennoch nicht wiederholt, da für diesen Messbereich zu wenige Daten des Flüssig/Flüssiggleichgewichtes für eine sinnvolle Beurteilung der Trennleistung vorhanden sind. Deshalb wurde auf das EFCE-Standard-Testsystem Butylacetat + Aceton + Wasser umgestellt.

7.2 Butylacetat + Aceton + Wasser

Zur Ermittlung der Trennleistung der Anlage und um diese mit anderen Anlagentypen besser vergleichen zu können, wurde ein Extraktionsversuch mit dem Standardtestsystem Butylacetat + Aceton + Wasser durchgeführt. Es wurde Aceton von der organischen in die wässrige Phase extrahiert.

7.2.1 Auswahl der Betriebsbedingungen

Ziel dieses Versuches war es, wie zuvor den Stoffaustausch in der Coil-Planeten-Zentrifuge im Gegenstromprozess zu untersuchen. Das Verhältnis der Massenströme von reinem Butylacetat zu Wasser \dot{m}_B/\dot{m}_W wurde auch bei diesem Versuch so gewählt, dass eine möglichst große Anzahl an Trennstufen nötig wäre, um eine nahezu vollständige Abtrennung der Übergangskomponente zu erreichen. Deshalb sollte die Bilanzlinie im X,Y-Beladungsdiagramm wieder möglichst nahe an der Gleichgewichtskurve^[17] von Butylacetat + Aceton + Wasser verlaufen. Die Gleichgewichtskurve, sowie die optimale Bilanzlinie für den Nachweis einer hohen Anzahl an Trennstufen sind in Abbildung 7-4 dargestellt.

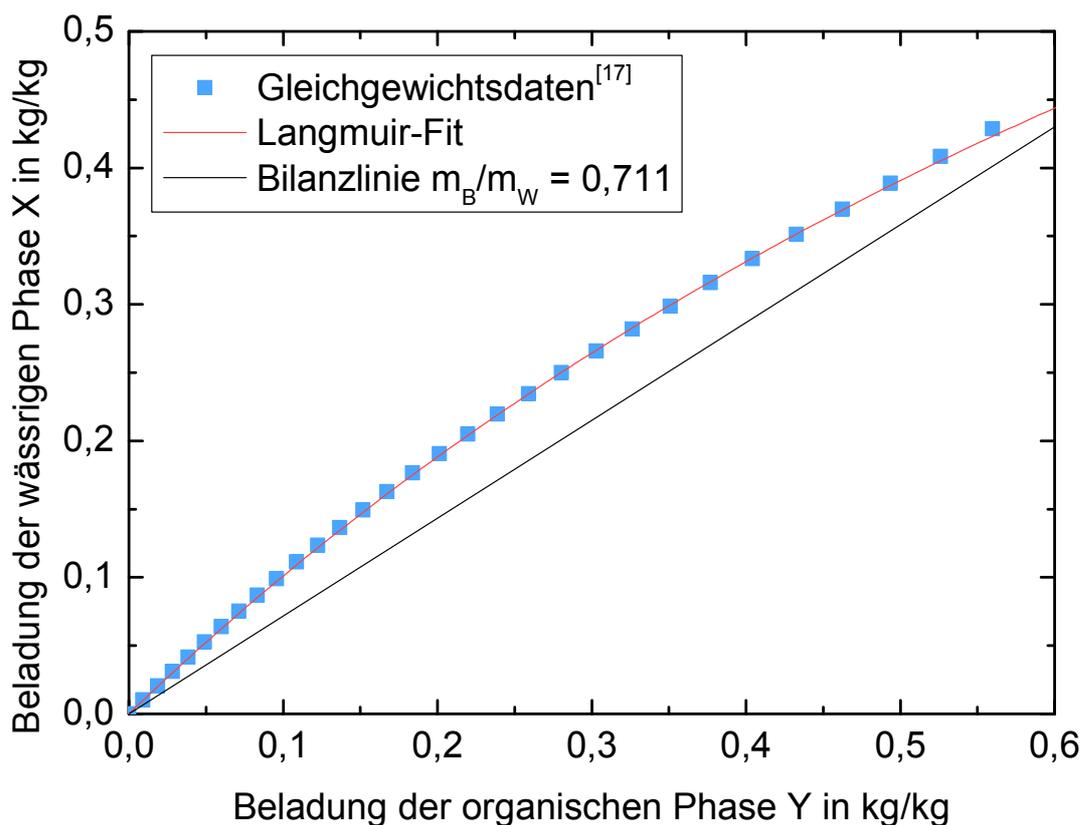


Abbildung 7-4: Gleichgewichtsgerade und die optimale Bilanzlinie für Butylacetat + Aceton + Wasser

Die Punkte der Gleichgewichtskurve wurden, ebenso wie in Kapitel 7.1.1, mit der Langmuir-Isotherme gefittet. Der Fit mit der geringsten Abweichung von den Gleichgewichtsdaten konnte mit $S = 1,38$ und $C = 0,79$ erreicht werden.

Die Aceton-Beladung der organischen Phase wurde auf der Abszisse, jene der wässrigen Phase auf der Ordinate aufgetragen. Die optimalste Bilanzlinie für diese Gleichgewichtsdaten war jene mit einer Steigung, beziehungsweise einem \dot{m}_B/\dot{m}_W -Verhältnis von 0,711. Das bedeutet bei einem Butylacetatstrom von $\dot{m}_B = 0,711$ g/min müssen $\dot{m}_W = 1,00$ g/min Wasser im Gegenstrom geführt werden. Für die vorgegebene Anfangsbeladung der organischen Phase von $Y_{Ac, Ein} = 0,295$ ergibt sich ein Volumenstrom der organischen Phase von $\dot{V}_{OP, Ein} = 1,08$ ml/min. Der dazugehörige Fluss der wässrigen Phase beträgt $\dot{V}_{WP, Ein} = 1,00$ ml/min. Die Berechnungen der Flussraten sind im Anhang (s. Kapitel 10.3.3) zu finden.

7.2.2 Durchführung der Extraktion

Die Betriebsparameter der Zentrifuge wurden abgesehen von den Flussraten der organischen und der wässrigen Phase so gewählt, wie in Tabelle 6-1 angeführt.

Die Drehzahlen wurden bei dem Versuch zwischen 500 min^{-1} und 700 min^{-1} variiert und in der Säule wurde Wasser vorgelegt. Die organische Phase, deren Aceton-Beladung $Y_{Ac, Ein} = 0,295$ betrug, wurde mit einer Flussrate von $\dot{V}_{OP, Ein} = 1,08 \text{ ml/min}$ gefördert, die Flussrate der wässrigen Phase betrug $\dot{V}_{WP, Ein} = 1,00 \text{ ml/min}$.

Gestartet wurde der Versuch mit einer Drehzahl von 500 min^{-1} . Da jedoch nach 20 Minuten keine Phasentrennung erreicht werden konnte, wurde die Drehzahl weiter auf 600 min^{-1} erhöht. Auch durch diese Maßnahmen konnte keine Verbesserung der Phasentrennung erzielt werden.

Nach 30 Minuten wurde die Drehzahl weiter auf 700 min^{-1} erhöht, worauf es zur Akkumulation der organischen Phase in der Säule kam, da aus dem Coil nur am Auslass der wässrigen Phase Wasser austrat. An diesem Zustand änderte sich für weitere 45 Minuten nichts. Danach kam es zur Flussumkehr und es trat nur noch Organik am Auslass der organischen Phase aus. Nach 85, 100 und 115 Minuten wurden die Proben O1, O2 und O3 entnommen. Proben der wässrigen Phase konnten keine entnommen werden, da keinerlei wässrige Phase austrat, weil sich diese zu diesem Zeitpunkt in der Säule akkumulierte.

Bei Minute 120 kam es zu einer erneuten Retentionsumkehr und es wurde nur wässrige Phase über den Auslass der wässrigen Phase ausgetragen. Die Proben W1, W2 und W3 wurden jeweils nach 125, 140 und 155 Minuten entnommen.

Nach 165 Minuten traten die organische Phase und die wässrige Phase zusammen am Auslass der wässrigen Phase aus, weswegen die Drehzahl reduziert werden musste. Eine Reduktion der Drehzahl auf 500 min^{-1} erzeugte schlussendlich einen Gegenstrom der beiden Phasen.

Bei Minute 210 wurde die organische Phase wieder vollständig im Gegenstrom geführt und lediglich 15 % der wässrigen Phase wurden falsch ausgetragen. Zu dieser Versuchszeit wurden die Proben O4 und W4 entnommen und anschließend wurde die Drehzahl wieder auf 600 min^{-1} erhöht, um die Phasentrennung wieder zu verbessern.

Nach 255 Minuten wurden beide Phasen zu 100 % im Gegenstrom geführt und es wurden die letzten Proben W5 und O5 entnommen.

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie konnte die Aceton-Konzentration in den Proben bestimmt werden. Alle Kalibrationsgeraden und berechneten Konzentrationen sind im Anhang (s. Kapitel 10.3.4) zu finden.

7.2.3 Ergebnisse des Extraktionsprozesses mit dem Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser

Der zeitliche Verlauf der Aceton-Konzentration in den beiden Phasen ist in Abbildung 7-5 dargestellt.

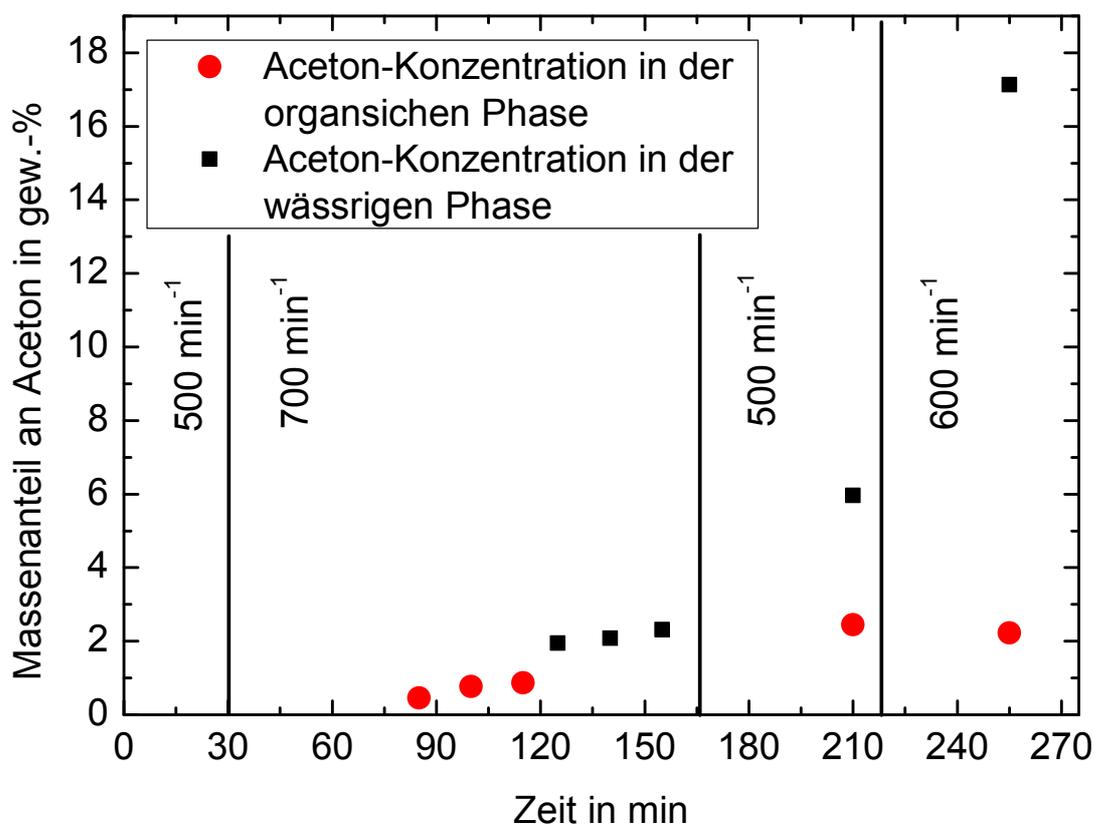


Abbildung 7-5: Zeitlicher Verlauf der Aceton-Konzentration in den beiden Phasen mit dem Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser

In den ersten 75 Minuten wurde keine Probe entnommen, da entweder keine Phase in die Säule eindrang, weil die Drehzahl zu niedrig gewählt wurde, oder es zur Akkumulation der organischen Phase ab Minute 45 kam. Woraus dieses Phänomen der wechselseitigen Akkumulation der beiden Phasen resultierte, kann nicht gesagt werden. In der Regel kommt es zu einer vollständigen Akkumulation der organischen Phase wenn die Drehzahl zu hoch gewählt ist. Ist sie dagegen zu niedrig gewählt kommt es zu einer nicht zufriedenstellenden Phasentrennung.

Die bestimmten Aceton-Konzentrationen der organischen Phase während der Akkumulation der wässrigen Phase, bei Minute 85, 100, 115 lagen alle unter einem Gewichtsprozent. Wenn man bedenkt, dass die Anfangskonzentration 22 gew.-% betrug, würde das bedeuten dass 95 % des Acetons von der organischen in die wässrige Phase übergegangen sind. Wenn man mit den erhaltenen Werten eine Massenbilanz (s. Gleichung 7-2) aufstellt, so müsste die Aceton-Konzentration in der wässrigen Phase 16,9 gew.-% betragen. Dies war jedoch bei den Proben der wässrigen Phase nach 125, 140 und 155 Minuten nicht der Fall. Das bedeutet, dass entweder der Großteil des Acetons bereits bei der Akkumulation der organischen Phase die Säule verlassen hatte, oder eine Akkumulation von Aceton in der Säule für dieses Ergebnis verantwortlich war. Genau kann dies jedoch nicht beurteilt werden, da die Strömungsverhältnisse in der Säule nicht geklärt sind.

Bei dem stabilisierten Strömungsfeld zwischen Minute 165 und 210 trat schlussendlich mehr Aceton über die wässrige Phase aus. Auch die Austrittskonzentration in der organischen Phase stieg, jedoch noch nicht genug um die Massenbilanz über den gesamten Prozess zu erfüllen. Eine Verflüchtigung von Aceton aus der organischen Phase kann ausgeschlossen werden, da die Aceton-Konzentration im Einlassstrom der organischen Phase vor und nach dem Versuch annähernd konstant war.

Bei einer Drehzahl von 600 min^{-1} , kam es zur vollständigen Phasentrennung. Beide Phasen wurden zu 100 % im Gegenstrom geführt. Wenn man nun mit Gleichung 7-2 eine Massenbilanz mit der gemessenen Eintritts- und der Austrittsbeladung der organischen Phase aufstellt und die Austrittskonzentration der wässrigen Phase berechnet, dann wird eine Beladung von $X_{Ac,berechnet} = 0,194$ erreicht. Die gemessene Austrittsbeladung liegt bei $X_{Ac,gemessen} = 0,207$, welche 17,13 gew.-% (s. Abbildung 7-5) entspricht. Der Fehler zwischen gemessener und berechneter Austrittsbeladung kann auf Messfehler zurückgeführt werden, deshalb kann die Massenbilanz als erfüllt bewertet werden und damit befindet sich das System nicht nur hydrodynamischen sondern auch im chemischen Gleichgewicht.

Die Ermittlung der Anzahl der theoretischen Trennstufen wurde erneut im Beladungsdiagramm durchgeführt. Die Ermittlung der Stufenanzahl ist in Abbildung 7-6 dargestellt.

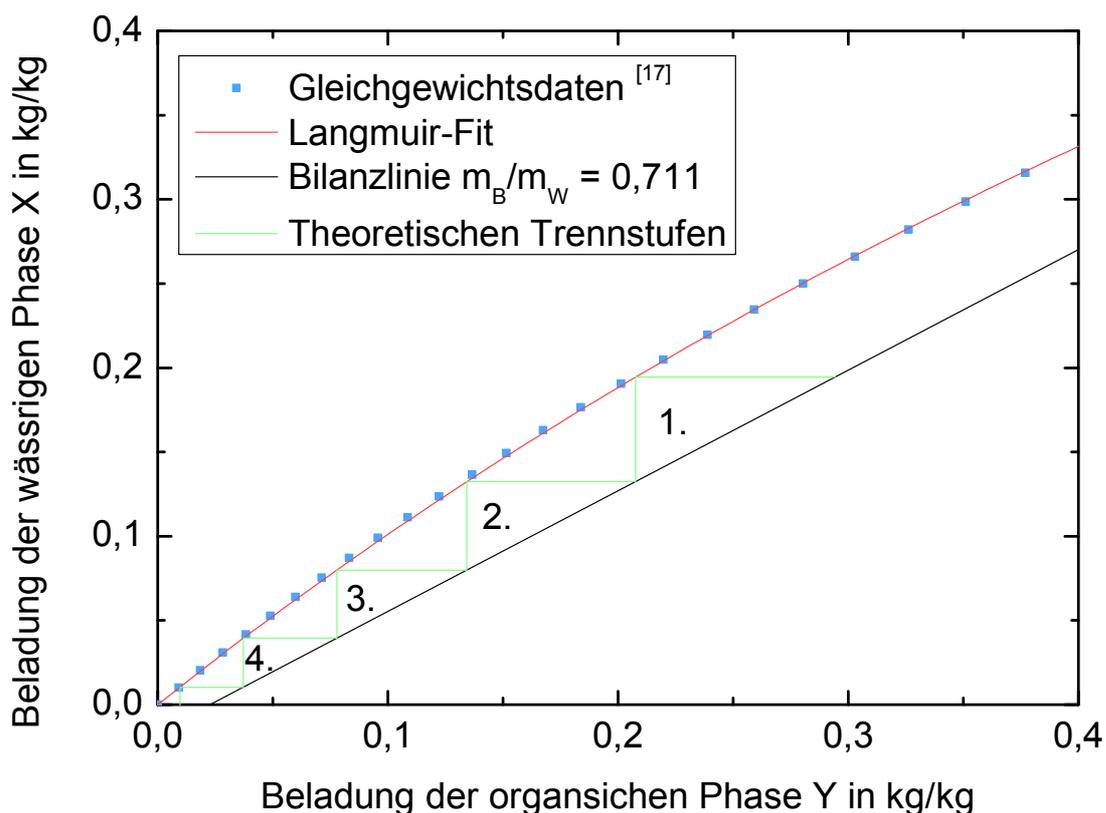


Abbildung 7-6: Bestimmung der theoretischen Trennstufen für das Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser

Es konnten 4,5 Trennstufen nachgewiesen werden. Bei der Säulenlänge von 900 mm müssen erst die Längen der beiden Koaleszenzzonen von 200 mm und 40 mm abgezogen werden um auf die effektive Säulenlänge zu kommen. Daraus ergibt sich eine effektive Säulenlänge von 660 mm, was bedeuten würde, dass die Höhe einer Trennstufe $HTU = 146$ mm entspricht.

Mit Abbildung 7-7 sollen die Trennleistung der Coil-Planeten-Zentrifuge mit anderen herkömmlichen Extraktionskolonnentypen verglichen werden. Dazu sind Richtwerte für Anzahl der theoretischen Trennstufen bei unterschiedlichen Belastungen für verschiedene Kolonnentypen dargestellt.

Bei dem Vergleich mit einer RDC-Kolonne ist die Anzahl der Trennstufen pro Kolonnenmeter Kolonne deutlich höher. Mit RDC-Kolonnen können eine bis drei Trennstufen pro Meter erreicht werden. Mit der Coil-Planeten-Zentrifuge konnten für das Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser 6,8 Trennstufen pro Meter erreicht werden.

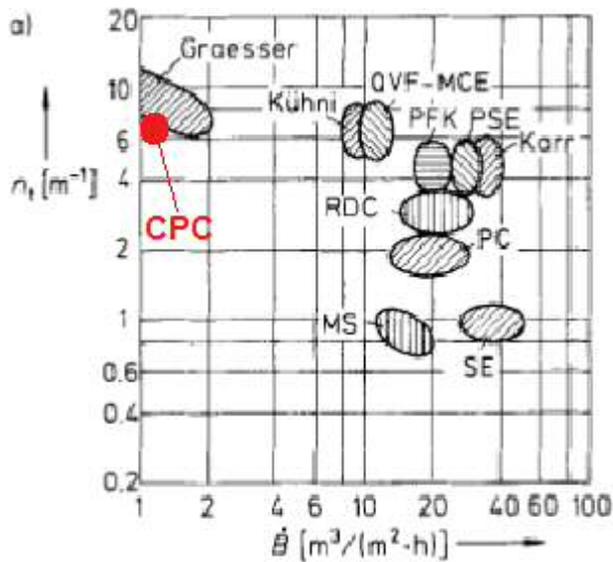


Abbildung 7-7: Vergleich der Coil-Planeten-Zentrifuge mit anderen Extraktionskolonnen^[2]

Dies liegt im Bereich einer Kühni-Kolonne jedoch bei einer deutlich niedrigeren Belastung. Die Anzahl der erreichbaren Trennstufen und der Belastung der CPC kann mit jener eines Graesser Contactors verglichen werden^[2]. Bei der Coil-Planeten-Zentrifuge besteht jedoch noch deutliches Optimierungspotenzial, da sowohl die Anzahl der Trennstufen als auch die Belastung der Säule erhöht werden können, weil die Flussraten der beiden Phasen noch relativ moderat gewählt wurden.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es eine bestehende Coil-Planeten-Zentrifuge, welche von Pfennig^[22] verwendet wurde, so umzubauen, dass es möglich ist, sowohl die organische als auch die wässrige Phase im Gegenstrom zu führen. Außerdem sollten die bestehende Zentrifuge hinsichtlich des Verschleißes der Schläuche optimiert werden.

Zuerst wurde ein neues Konzept für die Schlauchführung erstellt. Beim Einbau der phasenführenden Schläuche wurde darauf geachtet, dass diese nicht im direkten Kontakt mit Metallteilen der Zentrifuge stehen. Dadurch konnte der Verschleiß drastisch reduziert werden. Im Zuge der Arbeit konnten 70 störungsfreie Betriebsstunden erreicht werden.

Nach einer Dichtheitsprobe der Anlage wurden erste Phasentrennversuche mit dem Stoffsystem Shellsol-T + Wasser durchgeführt. Die Phasentrennung funktionierte bei Drehzahlen in einem Bereich von 300 min^{-1} bis 400 min^{-1} sehr gut. Bei Drehzahlen ab 600 min^{-1} konnte jedoch der Gegenstrom der beiden Phasen nicht mehr aufrechterhalten werden. Die äußerte sich im vollständigen Austrag beider Phasen am selben Schlauchende.

Beim Stoffsystem Ölsäure + Wasser funktionierte die Phasentrennung bei einer Drehzahl von 800 min^{-1} am besten auch wenn eine vollständige Trennung der beiden Phasen bei dieser Drehzahl nicht gelang. Eine Verringerung der Flussraten führte zwar zu einer Verbesserung, jedoch zu keiner vollständigen Phasentrennung. Dies lag daran, dass Ölsäure eine deutlich höhere Viskosität als Shellsol-T besitzt.

Um den Einfluss der Viskosität der organischen Phase auf die Phasentrennung zu bestimmen, wurden Gemische aus Ölsäure + Shellsol-T + Wasser auf ihr Phasentrennverhalten untersucht. Die Phasentrennung konnte mit sinkender Viskosität erhöht werden, jedoch konnte auch mit 40 gew.-% Shellsol-T in Ölsäure keine vollständige Phasentrennung erreicht werden.

Zur Überprüfung der Trennleistung der Anlage wurden zwei Extraktionsversuche durchgeführt. Bei dem ersten Versuch mit dem Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser konnten lediglich 1,5 Trennstufen erreicht werden, was deutlich unter den erwarteten Werten lag. Die mittels Bilanz errechneten Aceton-Konzentrationen am

Austritt wichen stark von den gemessenen Aceton-Konzentrationen ab, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass sich das System noch nicht im chemischen Gleichgewicht befand.

Weiteres wurde ein Extraktionsversuch mit dem EFCE-Standard-Testsystem Butylacetat + Aceton + Wasser durchgeführt. Mit diesem Stoffsystem konnten 4,5 theoretische Trennstufen nachgewiesen werden. Dies entspricht einem HTU-Wert von 0,15 m beziehungsweise 6,8 Trennstufen pro Säulenmeter.

9 Ausblick

In weiterführenden Arbeiten sollten folgende Schwerpunkte untersucht werden:

Zuerst sollte das Konzept der Phasenübergänge zwischen den Coils optimiert werden um den Gegenstrombetrieb mit beiden Coils zu ermöglichen.

Bei den Phasentrennungsversuchen mit Ölsäure + Wasser war deutlich erkennbar, dass die schwere Phase zu 100 % im Gegenstrom geführt wurde, jedoch ein Teil der leichten Phase bei sämtlichen Versuchen fehlausgetragen wurde. Würde man ein Ventil am Auslass der wässrigen Phase einbauen, welches eine Regulierung des Flusses ermöglicht, könnte die Phasentrennung damit optimiert werden. Es könnte dadurch nur das Volumen an wässriger Phase abgezogen werden, welches auch über denselben Zeitraum in die Säule eintritt. Durch die Regulierung des Flusses am Auslass wäre die Phasentrennung auch unabhängig von der Drehzahl. Es wäre nur eine untere Drehzahlgrenze nötig, bei welcher noch kein Falschaustrag der schweren Phase geschieht.

Außerdem sollte der Schlauchdurchmesser, sowie die Anzahl der Windungen des Coils variiert werden und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Trennleistung untersucht werden.

Um das chemische Gleichgewicht besser vorhersagen zu können, sollte eine Verweilzeitverteilung der organischen und der wässrigen Phase durchgeführt werden.

In weiterer Folge sollte die Notwendigkeit der Koaleszenzzone untersucht werden. Vor allem deren Länge und der damit verbundene Einfluss der Phasentrennung sollte untersucht werden. Auch die Übergangsstücke sollten so verändert werden, dass es am Säulenende nur einen Phasenabzug gibt. Die Phasenaufgabe sollte über ein Zwischenstück erfolgen, welches in die Säule eingebaut ist.

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt wäre eine genauere Untersuchung der Phasentrennung bezogen auf den Dichteunterschied zwischen den Phasen und unterschiedlichen Viskositäten und auch Polaritäten der organischen Phasen. Außerdem wäre interessant, ob der Stofftransport einen Einfluss auf die Phasentrennung ausübt.

10 Anhang

10.1 Beschleunigungen bei unterschiedlichen Drehzahlen

In den folgenden Tabellen ist die Beschleunigung an verschiedenen Positionen am Coils, bei unterschiedlichen Drehzahlen dargestellt.

200 min ⁻¹			
Winkel θ [°]	a_x [m/s ²]	a_y [m/s ²]	a_z [m/s ²]
0	16	0	-74
45	2	-17	-108
90	-32	-24	122
135	-66	-17	-108
180	-80	0,0	-73,9
225	-66	17	-40
270	-32	24	-26
315	2	17	-40
360	16	0	74

Tabelle 10-1: Beschleunigung in x-, y- und z-Richtung bei 200 min⁻¹, an verschiedenen Positionen am Coil.

400 min ⁻¹			
Winkel θ [°]	a_x [m/s ²]	a_y [m/s ²]	a_z [m/s ²]
0	66	0,0	296
45	9	-68	-432
90	-127	-96	-488
135	-264	-68	-432
180	-320	0	-296
225	-264	68	-159
270	-127	97	-102
315	9,3	68	-159
360	66	0	-295

Tabelle 10-2: Beschleunigung in x-, y- und z-Richtung bei 400 min⁻¹, an verschiedenen Positionen am Coil

600 min ⁻¹			
Winkel θ [°]	a_x [m/s ²]	a_y [m/s ²]	a_z [m/s ²]
0	148	0,0	-665
45	21	-154	-972
90	-286	-217	-1100
135	-593	-154	-972
180	-721	0	-665
225	-593	154	-358
270	-286	217	231
315	21	154	-358
360	148	0,0	-665

Tabelle 10-3: Beschleunigung in x-, y- und z-Richtung bei 600 min⁻¹, an verschiedenen Positionen am Coil.

800 min ⁻¹			
Winkel θ [°]	a_x [m/s ²]	a_y [m/s ²]	a_z [m/s ²]
0	263	0,0	-1182
45	37	-273	-1728
90	-509	-386	-1954
135	-1055	-273	-1729
180	-1281	0,0	-1183
225	-1055	273	-636,7
270	-509	386	-411
315	37	273	-637
360	263	0,0	-1182

Tabelle 10-4: Beschleunigung in x-, y- und z-Richtung bei 800 min⁻¹, an verschiedenen Positionen am Coil.

Resultierende Beschleunigung [m/s ²]				
Winkel [°]	200 min ⁻¹	400 min ⁻¹	600 min ⁻¹	800 min ⁻¹
0	75	302	681	1211
90	128	514	1156	2056
180	108	435	980	1743
270	47	189	427	759
360	75	302	681	1211

Tabelle 10-5: Resultierende Beschleunigung an verschiedenen Positionen am Coil, bei verschiedenen Drehzahlen

10.2 Phasentrennungsversuche

In den folgenden Tabellen sind alle experimentell ermittelten Daten der Phasentrennungsversuche des Systems Shellsol-T + Wasser und Ölsäure + Wasser dargestellt.

Phasentrennung Shellsol-T + Wasser

Drehzahl [min ⁻¹]	Auslass wässrige Phase			Auslass organische Phase		
	Organik [ml/min]	Wasser [ml/min]	Fluss [ml/min]	Organik [ml/min]	Wasser [ml/min]	Fluss [ml/min]
800	1	1	2	0	0	0
600	1	1	2	0	0	0
500	0,15	0,85	1	0,85	0,15	1
450	0	1	1	0,97	0,03	1
400	0	1	1	1	0	1
350	0	1	1	1	0	1
300	0	1	1	1	0	1
250	0,2	0,8	1	0,8	0,2	1

Tabelle 10-6: Gemessene Flussraten bei unterschiedlichen Drehzahlen mit dem Stoffsystem Shellsol-T + Wasser

Phasentrennung Ölsäure + Wasser

Drehzahl [min ⁻¹]	Auslass wässrige Phase			Auslass organische Phase		
	Organik [ml/min]	Wasser [ml/min]	Fluss [ml/min]	Organik [ml/min]	Wasser [ml/min]	Fluss [ml/min]
800	0,3	1	1,3	0,7	0	0,7
700	0,35	1	1,35	0	0	0,65
600	0,56	0,84	1,4	0,16	0,44	0,6
500	0,465	0,785	1,25	0,535	0,215	0,75
400	0,55	0,75	1,35	0,25	0,45	0,65

Tabelle 10-7: Gemessene Flussraten bei unterschiedlichen Drehzahlen mit dem Stoffsystem Ölsäure + Wasser

Um die Phasentrennung bei den unterschiedlichen Flussraten besser vergleichen zu können, wurden die Flussraten an den Auslässen in normierte Flussraten umgerechnet.

Phasentrennung bei verschiedene Flussraten

Flussrate der Einlassströme [ml/min]	Auslass wässrige Phase			Auslass organische Phase		
	Organik [-]	Wasser [-]	Fluss [-]	Organik [-]	Wasser [-]	Fluss [-]
0,5	0,3	1	1,3	0,7	0	0,7
1	0,35	1	1,35	0	0	0,65
1,5	0,56	0,84	1,4	0,16	0,44	0,6

Tabelle 10-8: Normierte Flussraten der Austrittsströme bei unterschiedlichen Flussraten der Eintrittsströme mit dem Stoffsystem Ölsäure + Wasser

Von den Ölsäure-Shellsol-T-Mischungen wurde mit einem Staubinger Viskosimeter die Viskosität und die Dichte bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 10-9 dargestellt.

Massenanteil an Ölsäure [gew.-%]	Dynamische Viskosität η [mPa*s]	Kinematische Viskosität ν [mm ² /s]	Dichte ρ [g/cm ³]
100	32,6	36,6	0,892
90	25,4	29,0	0,878
80	18,0	20,9	0,863
70	12,4	14,6	0,848
60	8,9	10,7	0,834
0	1,5	2,1	0,757

Tabelle 10-9: Viskositäten und Dichten der Ölsäure-Shellsol-T-Mischungen

In den Tabelle 10-10 und Tabelle 10-11 sind die Flussraten dargestellt, welche bei den Phasentrennungsversuchen mit den Ölsäure + Shellsol-T + Wasser gemessen wurden.

Phasentrennung bei einer Drehzahl von 800 min⁻¹

Massenanteil Ölsäure in der organischen Phase [gew.-%]	Auslass wässrige Phase		Auslass organische Phase	
	Wasser [ml/min]	Organik [ml/min]	Wasser [ml/min]	Organik [ml/min]
100	1	0,3	0	0,7
90	1	0,3	0	0,7
80	1	0,25	0	0,75
70	1	0,2	0	0,8
60	1	0,1	0	0,9

0 | 1 | 1 | 0 | 0

Tabelle 10-10: Unterschied der Phasentrennung mit Lösungen unterschiedlicher Viskosität bei einer Drehzahl von 800 min^{-1}

Phasentrennung bei einer Drehzahl von 600 min^{-1}

Massenanteil Ölsäure in der organischen Phase [gew.-%]	Auslass wässrige Phase		Auslass organische Phase	
	Wasser [ml/min]	Organik [ml/min]	Wasser [ml/min]	Organik [ml/min]
1	0,84	0,56	0,16	0,44
0,9	1	0,35	0	0,65
0,8	1	0,35	0	0,65
0,7	1	0,25	0	0,75
0	1	1	0	0

Tabelle 10-11: Unterschied der Phasentrennung mit Lösungen unterschiedlicher Viskosität bei einer Drehzahl von 600 min^{-1}

10.3 Extraktionsversuche

Für die Extraktionsversuche sind in diesem Kapitel die Berechnungen, Diagramme und Werte zu den Abbildungen angegeben.

10.3.1 Berechnung der Flussraten für den Extraktionsversuch mit dem Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser

Als Startpunkt wurde der Fluss der wässrigen Phase mit $\dot{V}_{WP} = 0,5 \text{ ml/min}$ mit einer Aceton-Beladung von $X_{Ac, Ein} = 0,17 \text{ kg/kg}$ festgelegt. Zuerst musste die Beladung der wässrigen Phase X_{Ac} in Massenanteile $w_{Ac, WP}$, mit Formel 10-1 umgerechnet werden.

$$w_{Ac, WP} = \frac{X_{Ac}}{1 + X_{Ac}} \quad 10-1$$

Die Dichte der wässrigen Phase ρ_{WP} konnte über Gleichung 8-2 bestimmt werden:

$$\rho_{WP} = \frac{1}{\frac{w_{W, WP}}{\rho_W} + \frac{w_{Ac, WP}}{\rho_{Ac}}} \quad 10-2$$

Über die Dichte ρ_{WP} wurde der Volumenstrom \dot{V}_{WP} in einen Massenstrom umgerechnet mit

$$\dot{m}_{WP} = \dot{V}_{WP} * \rho_{WP} \quad 10-3$$

Über den Massenanteil $w_{W,WP}$ konnte der Massenstrom von reinem Wasser \dot{m}_W berechnet werden.

$$\dot{m}_W = \dot{m}_{WP} * w_{W,WP} \quad 10-4$$

Bei einem Verhältnis von $\dot{m}_W/\dot{m}_D = 0,5$ muss der Massenstrom n-Decan doppelt so groß sein wie jener von reinem Wasser. Dividiert man diesen noch durch die Dichte von n-Decan ρ_D erhält man die Flussrate der organischen Phase \dot{V}_{OP} .

$$\dot{V}_{OP} = 2 * \frac{\dot{m}_W}{\rho_D} \quad 10-5$$

Daraus ergibt sich ein Fluss für die organische Phase von $\dot{V}_{OP} = 1,13$ ml/min. Alle Zwischenergebnisse und bekannten Parameter sind in Tabelle 10-12 dargestellt.

Bekannte Parameter	Dichte von n-Decan ρ_D [g/cm ³]	0,73
	Dichte von Wasser ρ_W [g/cm ³]	0,998
	Dichte von Aceton ρ_{Ac} [g/cm ³]	0,79
	Volumenstrom der wässrigen Phase [ml/min]	0,5
	Aceton-Beladung der wässrigen Phase $X_{Ac,W}$ [kg/kg]	0,17
Berechnete Parameter	Massenanteil von Aceton in der wässrigen Phase w_{Ac} [-]	0,145
	Dichte der wässrigen Phase ρ_{WP} [g/cm ³]	0,962
	Massenstrom der wässrigen Phase \dot{m}_{WP} [g/min]	0,481
	Massenstrom von reinem Wasser \dot{m}_W [g/min]	0,411
	Volumenstrom der organischen Phase \dot{V}_{OP} [g/min]	1,127

Tabelle 10-12: Bekannte und berechnete Parameter für die Berechnung der Flussrate der organischen Phase

10.3.2 Auswertung des Extraktionsversuches mittels UV/VIS-Spektroskopie für das Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser

Vor der Auswertung des Extraktionsversuches mussten zuerst Kalibriergeraden für Aceton in Wasser und Aceton in n-Decan erstellt werden. Aceton hat jedoch nur einen linearen Bereich zwischen 0,1 gew.-% und 1 gew.-%. Das Absorptionsmaximum von Aceton in n-Decan liegt bei einer Wellenlänge von 278 nm. Bei Aceton in Wasser liegt das Absorptionsmaximum bei 264 nm. Die Kalibrationsgerade von Aceton in

Wasser ist in Abbildung 10-1 und jene von Aceton in n-Decan in Abbildung 10-2 dargestellt.

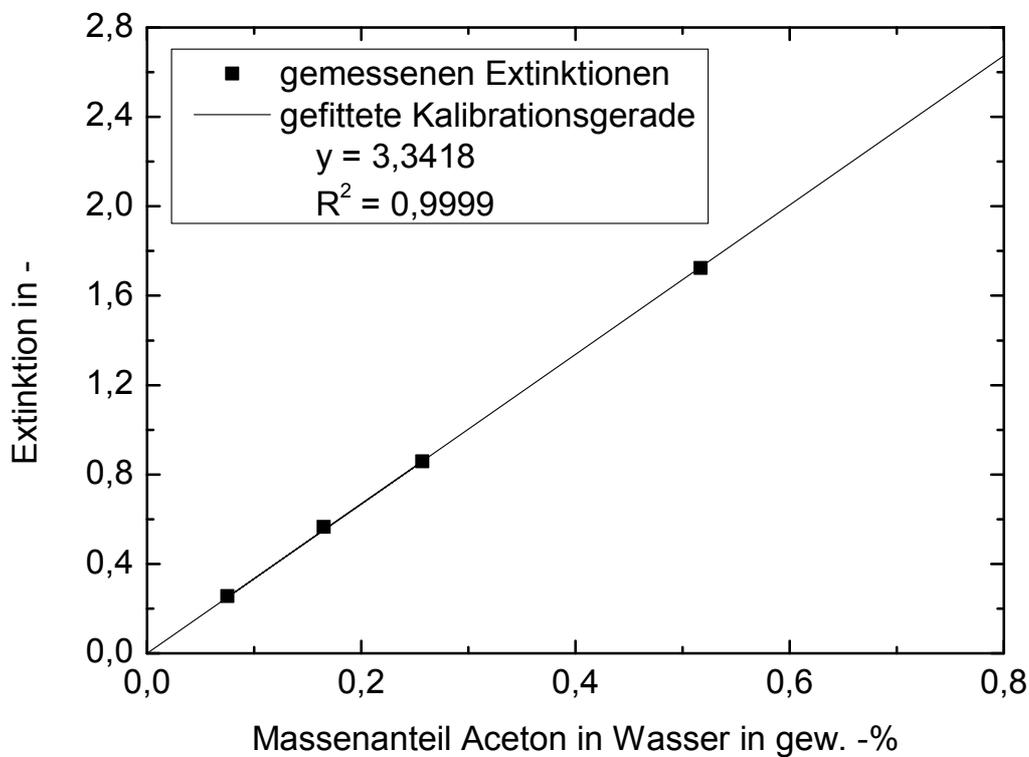


Abbildung 10-1: Kalibrationsgerade von Aceton in Wasser

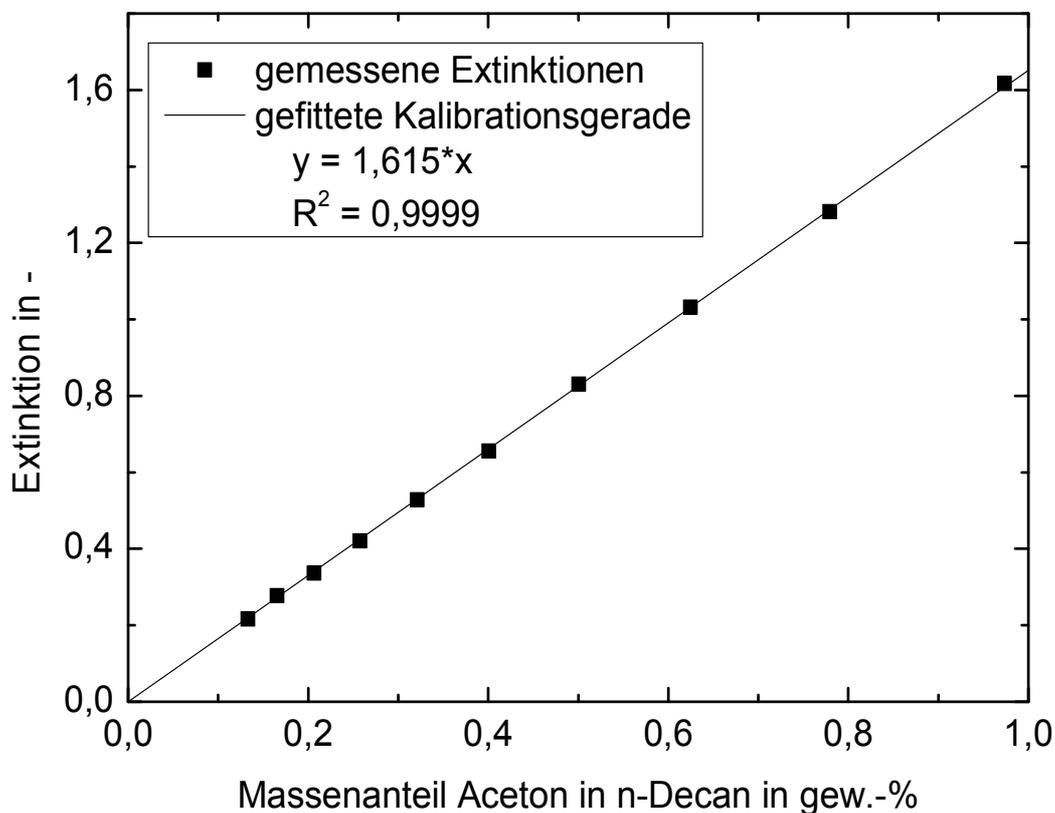


Abbildung 10-2: Kalibrationsgerade von Aceton in n-Decan

Die einzelnen Proben wurden im UV/VIS-Spektrometer vermessen und über die Kalibrationsgeraden wurde auf die Massenanteile und weiter auf die Beladung zurückgerechnet. Bei den Proben der wässrigen Phase mussten manche Proben vor der Vermessung verdünnt werden, da ansonsten die erhaltene Extinktion nicht im linearen Bereich gewesen wäre. Die erhaltenen Extinktionen sowie die berechneten Konzentrationen der organischen Phase des Extraktionsversuches sind in Tabelle 10-13 dargestellt. Jene der wässrigen Phase sind in Tabelle 10-14 dargestellt. O1 bis O6 beziehungsweise W1 bis W6 sind die entnommen Proben aus dem Extraktionsversuch. W0 und WE sind Proben welche vor beziehungsweise nach dem Extraktionsversuch der wässrigen Phase entnommen wurden. Diese Proben waren nie im Kontakt mit der organischen Phase.

Name	Zeit [min]	Extinktion [-]	Massenanteil [gew.-%]	Beladung [kg/kg]
O1	15	0,347	0,210	0,00210
O2	25	0,839	0,508	0,00511
O3	35	0,977	0,591	0,00595
O4	45	1,049	0,635	0,00639
O5	55	1,238	0,749	0,00755
O6	95	1,402	0,849	0,00856

Tabelle 10-13: Berechnung der der Aceton-Konzentration in der organischen Phase zu verschiedenen Zeitpunkten des Extraktionsversuches

Probe	Zeit [min]	Extinktion [-]	Konzentration in Küvette [gew.-%]	Verdünnung [-]	Konzentration [gew.-%]	Beladung [kg/kg]
W0	0	2,37	0,774	1:18,0	13,5	0,164
W1	15	0,04	0,013	-	0,0	0,000
W2	25	1,20	0,392	-	0,4	0,004
W3	35	1,49	0,487	1:1,6	1,2	0,013
W4	45	0,63	0,205	1:9,1	1,9	0,020
W5	55	0,85	0,278	1:9,0	2,6	0,028
W6	95	1,53	0,499	1:9,1	4,6	0,051
WE	95	2,49	0,813	1:17,7	13,9	0,170

Tabelle 10-14: Berechnung der Aceton-Konzentration in der wässrigen Phase zu verschiedenen Zeitpunkten des Extraktionsversuches

Für die Berechnung der Beladung der organischen Phase ist im Verdünnungsfaktor ein Korrekturfaktor mit einbezogen. Dieser ist das Verhältnis aus gemessener zu gravimetrisch bestimmter Konzentration der der Probe WE.

10.3.3 Berechnung der Flussraten für den Extraktionsversuch mit dem Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser

Als Startpunkt wurde der Fluss der wässrigen Phase mit $\dot{V}_{WP} = 1$ ml/min festgelegt. Das bedeutet, dass der Massenstrom der wässrigen Phase $\dot{m}_{WP} = 1$ g/min beträgt. Bei einer Steigung der Betriebsgerade von $\dot{m}_B/\dot{m}_W = 0,711$ muss der Butylacetat-Massenstrom $\dot{m}_B = 0,711$ g/min betragen. Nun musste mit der Beladung der organischen Phase Y_{Ac} über Gleichung 10-6 der Massenanteil von Aceton in der organischen Phase $w_{Ac,OP}$ berechnet werden.

$$w_{Ac,OP} = \frac{Y_{Ac}}{1 + Y_{Ac}} \quad 10-6$$

Mit dem Massenanteil von Aceton in der organischen Phase $w_{Ac,OP}$ und dem Massenstrom von Butylacetat \dot{m}_B konnte über Formel 10-7 der Massenfluss der organischen Phase \dot{m}_{OP} berechnet werden.

$$\dot{m}_{OP} = \frac{\dot{m}_B}{1 - w_{Ac,OP}} \quad 10-7$$

Bevor der Volumenstrom der organischen Phase \dot{V}_{OP} berechnet werden konnte, musste erst die Dichte der organischen Phase ρ_{OP} mit Gleichung 10-8 bestimmt werden.

$$\rho_{OP} = \frac{1}{\frac{w_{B,WP}}{\rho_B} + \frac{w_{Ac,WP}}{\rho_{Ac}}} \quad 10-8$$

Mit Formel 10-9 wurde der Massenstrom \dot{m}_{OP} in einen Volumenstrom \dot{V}_{OP} umgerechnet.

$$\dot{V}_{OP} = \frac{\dot{m}_{OP}}{\rho_{OP}} \quad 10-9$$

Daraus ergab sich ein Fluss für die organische Phase von $\dot{V}_{OP} = 1,08$ ml/min. Alle bekannten Parameter und Zwischenergebnisse sind in Tabelle 10-15 dargestellt.

Bekannte Parameter	Dichte von Butylacetat ρ_D [g/cm ³]	0,73
	Dichte von Wasser ρ_W [g/cm ³]	0,998
	Dichte von Aceton ρ_{Ac} [g/cm ³]	0,79
	Volumenstrom der wässrigen Phase [ml/min]	1
	Aceton-Beladung der organischen Phase Y_{Ac} [kg/kg]	0,294
Berechnete Parameter	Massenanteil von Aceton in der organischen Phase $w_{Ac,OP}$ [-]	0,227
	Dichte der organischen Phase ρ_{OP} [g/cm ³]	0,858
	Massenstrom der organischen Phase \dot{m}_{Wp} [g/min]	0,927
	Massenstrom von reinem Wasser \dot{m}_W [g/min]	0,711
	Volumenstrom der organischen Phase \dot{V}_{OP} [g/min]	1,08

Tabelle 10-15: Bekannte und berechnete Parameter für die Berechnung der Flussrate der organischen Phase

10.3.4 Auswertung des Extraktionsversuches mittels UV/VIS-Spektroskopie für das Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser

Vor der Auswertung des Extraktionsversuches mussten zuerst noch eine Kalibrationsgeraden für Aceton in Butylacetat erstellt werden. Jene von Aceton in Wasser ist bereits in Abbildung 10-1 dargestellt. Auch für Aceton in Butylacetat liegt der lineare Bereich zwischen 0,1 gew.-% und 1 gew.-%. Das Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 276 nm bis 280 nm. Die Kalibrationsgerade von Aceton in Butylacetat ist in Abbildung 10-3 dargestellt.

Die einzelnen Proben wurden im UV/VIS-Spektrometer vermessen und über die Kalibrationsgeraden wurde auf die Massenanteile und weiter auf die Beladung zurückgerechnet. Bei den Proben der wässrigen Phase mussten manche Proben, vor der Vermessung verdünnt werden, da die erhaltenen Extinktionen sonst nicht im linearen Bereich gewesen wären. Die erhaltenen Extinktionen sowie die berechneten Konzentrationen der organischen Phase des Extraktionsversuches sind in Tabelle 10-16 dargestellt. Jene der wässrigen Phase sind in Tabelle 10-14 dargestellt. O1 bis O5 beziehungsweise W1 bis W5 sind die entnommen Proben aus dem Extraktionsversuch. O0 und OE sind Proben welche vor beziehungsweise nach dem Extraktionsversuch der Butylacetat-Aceton-Lösung entnommen wurden. Diese Proben waren nie im Kontakt mit der wässrigen Phase.

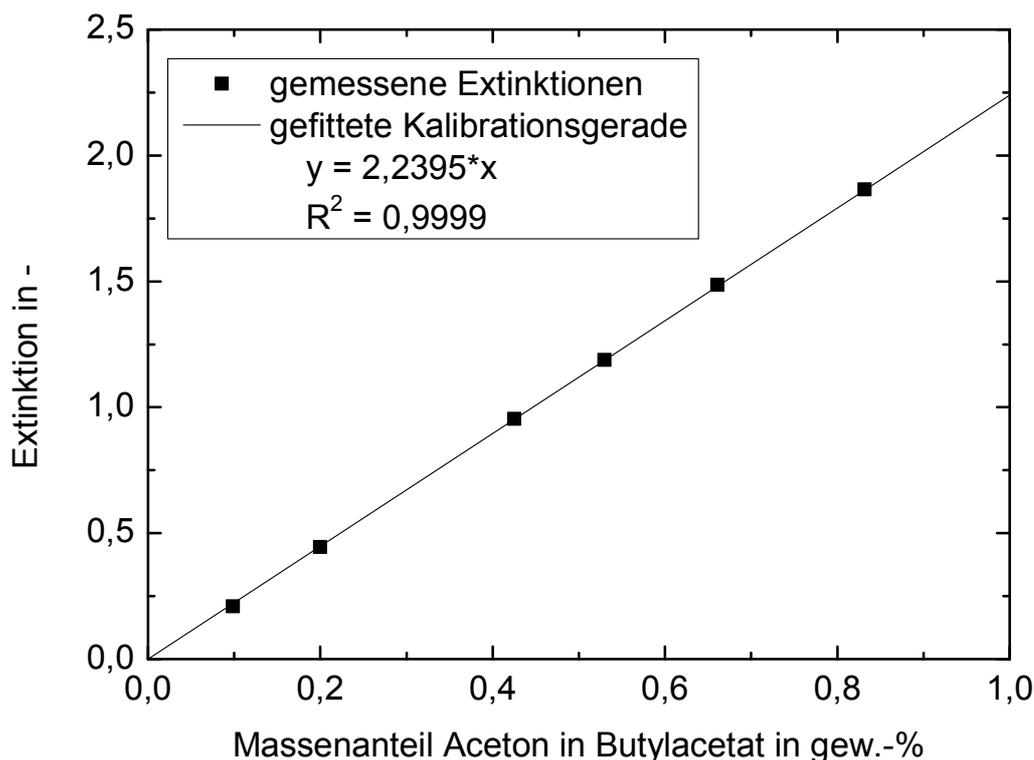


Abbildung 10-3: Kalibrationsgerade von Aceton in Butylacetat

Probe	Zeit [min]	Extinktion [-]	Konzentration in Küvette [gew.-%]	Verdünnung [-]	Konzentration [gew.-%]	Beladung [kg/kg]
O0	0	1,119	0,500	1:41,01	22,74	0,2943
O1	85	1,444	0,645	1:0,70	0,45	0,0045
O2	90	0,807	0,360	1:1,42	0,76	0,0077
O3	115	0,719	0,321	1:2,01	0,87	0,0088
O4	210	0,708	0,316	1:7,01	2,45	0,0251
O5	255	0,546	0,244	1:8,10	2,22	0,0227
OE	255	2,016	0,900	1:34,60	24,98	0,3330

Tabelle 10-16: Berechnung der Aceton-Konzentration in der organischen Phase zu verschiedenen Zeitpunkten des Extraktionsversuches

Für die Berechnung der Beladung der organischen Phase ist im Verdünnungsfaktor ein Korrekturfaktor mit einbezogen. Dieser ist das Verhältnis aus gemessener zu gravimetrisch bestimmter Konzentration bei der Probe O0.

Probe	Zeit [min]	Extinktion [-]	Konzentration in Küvette [gew.-%]	Verdünnung [-]	Konzentration [gew.-%]	Beladung [kg/kg]
W1	125	0,31	0,09	19,9	1,94	0,019
W2	140	0,627	0,19	10,1	2,08	0,021

W3	155	0,703	0,21	10,0	2,32	0,024
W4	210	1,746	0,52	10,4	5,96	0,063
W5	255	1,455	0,44	20,2	17,13	0,207

Tabelle 10-17: Berechnung der Aceton-Konzentration in der wässrigen Phase zu verschiedenen Zeitpunkten des Extraktionsversuches

10.4 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m/s^2	Beschleunigung
AD	mm	Außendurchmesser
\dot{B}	$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	Belastung
c	mol/l	Konzentration
\dot{E}	mol/min	Extraktstrom
\dot{F}	mol/min	Feed
H	-	Hold-Up
ID	mm	Innendurchmesser
K	-	Verteilungskoeffizient
L	mm	Offset
M	g/mol	Molmasse
\dot{m}	g/min	Massenstrom
\dot{M}	mol/min	Strom am fiktiven Mischpunkt
N	-	Anzahl der Trennstufen
n	mol	Stoffmenge
n	m^{-1}	Trennstufen pro Meter Säulenlänge
\dot{n}	mol/min	Molenstrom
p	bar	Druck
\dot{R}	mol/min	Raffinatstrom
R	mm	Radius um die Revolutionsachse
r	mm	Coilradius
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
\dot{V}	ml/min	Volumenstrom
w	-	Massenanteil
x,y,z	-	Molenbruch

Griechische Symbole

β	-	Verhältnis von Coil- zu Revolutionsradius
ε	-	Extinktionsfaktor
η	mPa*s	dynamische Viskosität
θ	rad	Winkel
ρ	kg/m^3	Dichte
ν	mm^2/s	kinematische Viskosität
ω	rad/s	Winkelgeschwindigkeit

Tiefgestellte Indizes

A	Komponente A
Ac	Aceton
B	Butylacetat
Aus	Austritt
C	Konzentration
D	n-Decan
E	Extrakt-Phase
Ein	Eintritt
R	Raffinat-Phase
M	Mischungspunkt
OP	organische Phase
t	theoretisch
W	Wasser
WP	wässrige Phase
x_b, y_b, z_b	Koordinaten des mitbewegten Koordinatensystems
0,1,2,n	Stufenzahl

10.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Gleichgewichtskurven im X,Y-Diagramm ^[1]	9
Abbildung 2-2: Dreiecksdiagramm für ternäre Mischungen ^[1]	10
Abbildung 2-3: Dreiecksdiagramm mit einer Mischungslücke ^[1]	12
Abbildung 2-4: Dreiecksdiagramm für eine vierstufige Gegenstromextraktion ^[4]	14
Abbildung 2-5: Stufenkonstruktion im Beladungsdiagramm für eine Gegenstromextraktion ^[1]	15
Abbildung 3-1: Definition von Head und Tail anhand eines rechtsgewunden Schlauches ^[23]	18
Abbildung 3-2: Einstellen des hydrodynamischen Gleichgewichtes von zwei miteinander nichtmischbaren Flüssigkeiten ^[23]	19
Abbildung 3-3: Durchfluss der mobilen (leichten) Phase durch eine stationäre (schwere) Phase in einem helixförmigen, rotierenden Schlauch ^[23]	20
Abbildung 3-4: Phasenverteilung in einem Coil bei erhöhter Rotationsgeschwindigkeit ^[23]	21
Abbildung 3-5: Verschiedene Bauformen einer CPC ^[8]	23
Abbildung 3-6: Verschiedene Hybridmodelle der X-L Bauform ^[11]	23
Abbildung 3-7: Kaskadenmischen bei CPCs des I-Typ ^[14]	25
Abbildung 3-8: Wellenmischen im J-Typ ^[14]	26
Abbildung 3-9: Tangentialgeschwindigkeit an verschiedenen Positionen am Coil, für unterschiedliche Werte von β ^[14]	27
Abbildung 3-10: Planetenbewegung bei der L-Bauform ^[23]	27
Abbildung 3-11: Phasenverteilung im X-Bautyp bei $\beta > 0,5$ ^[7]	29
Abbildung 3-12: Planetenbewegung im Bautyp XL ^[8]	30
Abbildung 3-13: Mitbewegtes Koordinatensystem relativ zum Coil ^[22]	31
Abbildung 4-1: Equipment zur Steuerung der Zentrifuge	32
Abbildung 4-2: Grund- und Aufriss der XLL-Zentrifuge	33
Abbildung 4-3: Schlauchführungswelle mit Zahnscheibe, Riemen, Aluminiumstopfen und Teflon-Führungsschläuche	34
Abbildung 4-4: Eingebautes Übergangsstück	36

Abbildung 4-5: Übergangsstück mit Koaleszenzzone.....	36
Abbildung 4-6: Phasenführung in der XLL-Coil-Planeten-Zentrifuge	37
Abbildung 4-7: Darstellung der Drehrichtung der einzelnen Wellen welche für die Drallfreiheit der Schläuche sorgt.....	38
Abbildung 4-8: Resultierende Beschleunigungen an ausgewählten Punkten am Coil bei verschiedenen Drehzahlen	39
Abbildung 4-9: Richtung der Beschleunigungsvektoren ^[22]	39
Abbildung 5-1: Phasenverteilung bei den ersten Probeläufen.....	43
Abbildung 6-1: Phasentrennung Shellsol-T + Wasser bei verschiedenen Drehzahlen	46
Abbildung 6-2: Phasentrennung von Ölsäure + Wasser bei verschiedenen Drehzahlen	47
Abbildung 6-3: Phasenverteilung von Ölsäure + Wasser bei verschiedenen Flussraten der Einlassströme	49
Abbildung 6-4: Phasentrennung von Ölsäure + Shellsol-T + Wasser bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 800 min^{-1}	51
Abbildung 6-5: Phasentrennung von Ölsäure + Shellsol-T + Wasser-Gemischen bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 600 min^{-1}	52
Abbildung 6-6: Zeitlicher Verlauf der Phasentrennung von Ölsäure + Shellsol-T (60/40 gew.-%) + Wasser bei 600 min^{-1}	54
Abbildung 7-1: Gleichgewichtskurve von n-Decan + Aceton + Wasser mit der Bilanzlinie $mW / mD = 0,5$	57
Abbildung 7-2: Zeitlicher Verlauf der Aceton-Konzentration beim Extraktionsversuch n-Decan + Aceton + Wasser.....	59
Abbildung 7-3: Bestimmung der Anzahl der Theoretischen Trennstufen für das Stoffsystem n-Decan + Aceton + Wasser	60
Abbildung 7-4: Gleichgewichtsgerade und die optimale Bilanzlinie für Butylacetat + Aceton + Wasser	62
Abbildung 7-5: Zeitlicher Verlauf der Aceton-Konzentration in den beiden Phasen mit dem Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser	64
Abbildung 7-6: Bestimmung der theoretischen Trennstufen für das Stoffsystem Butylacetat + Aceton + Wasser	66
Abbildung 7-7: Vergleich der Coil-Planeten-Zentrifuge mit anderen Extraktionskolonnen ^[2]	67
Abbildung 10-1: Kalibrationsgerade von Aceton in Wasser	76
Abbildung 10-2: Kalibrationsgerade von Aceton in n-Decan	76
Abbildung 10-3: Kalibrationsgerade von Aceton in Butylacetat	80

10.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 5-1: Unterschied zwischen angezeigter und gemessener Drehzahl	41
Tabelle 5-2: Betriebsbedingungen für die Inbetriebnahme	42
Tabelle 6-1: Betriebsbedingungen für Phasentrennversuchen.....	45
Tabelle 10-1: Beschleunigung in x-, y- und z-Richtung bei 200 min^{-1} , an verschiedenen Positionen am Coil.	71
Tabelle 10-2: Beschleunigung in x-, y- und z-Richtung bei 400 min^{-1} , an verschiedenen Positionen am Coil	71
Tabelle 10-3: Beschleunigung in x-, y- und z-Richtung bei 600 min^{-1} , an verschiedenen Positionen am Coil.	71

Tabelle 10-4: Beschleunigung in x-, y- und z-Richtung bei 800 min^{-1} , an verschiedenen Positionen am Coil.	71
Tabelle 10-5: Resultierende Beschleunigung an verschiedenen Positionen am Coil, bei verschiedenen Drehzahlen	72
Tabelle 10-6: Gemessene Flussraten bei unterschiedlichen Drehzahlen mit dem Stoffsystem Shellsol-T + Wasser.....	72
Tabelle 10-7: Gemessene Flussraten bei unterschiedlichen Drehzahlen mit dem Stoffsystem Ölsäure + Wasser	72
Tabelle 10-8: Normierte Flussraten der Austrittsströme bei unterschiedlichen Flussraten der Eintrittsströme mit dem Stoffsystem Ölsäure + Wasser.....	73
Tabelle 10-9: Viskositäten und Dichten der Ölsäure-Shellsol-T-Mischungen	73
Tabelle 10-10: Unterschied der Phasentrennung mit Lösungen unterschiedlicher Viskosität bei einer Drehzahl von 800 min^{-1}	74
Tabelle 10-11: Unterschied der Phasentrennung mit Lösungen unterschiedlicher Viskosität bei einer Drehzahl von 600 min^{-1}	74
Tabelle 10-12: Bekannte und berechnete Parameter für die Berechnung der Flussrate der organischen Phase	75
Tabelle 10-13: Berechnung der Aceton-Konzentration in der organischen Phase zu verschiedenen Zeitpunkten des Extraktionsversuches	77
Tabelle 10-14: Berechnung der Aceton-Konzentration in der wässrigen Phase zu verschiedenen Zeitpunkten des Extraktionsversuches	77
Tabelle 10-15: Bekannte und berechnete Parameter für die Berechnung der Flussrate der organischen Phase	79
Tabelle 10-16: Berechnung der Aceton-Konzentration in der organischen Phase zu verschiedenen Zeitpunkten des Extraktionsversuches	80
Tabelle 10-17: Berechnung der Aceton-Konzentration in der wässrigen Phase zu verschiedenen Zeitpunkten des Extraktionsversuches	81

10.7 Literaturverzeichnis

- Buch:

- [1] Lohrengel, B.: *Einführung in die Thermischen Trennverfahren*, Oldenburg Wissenschaftlicher Verlag, München, 2007
- [2] Sattler, K., Feindt, H.-J.: *Thermal Separation Processes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- [3] Gmehling, J., Kolbe, B.: *Thermodynamik*. 2nd Edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992
- [4] Mersmann, A., Kind, M., Stichlmair, J.: *Thermische Verfahrenstechnik*, 2nd Edition, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005

- Zeitschriftenartikel:

- [5] Ito, Y.: *New Continuous Extraction Method with a Coil Planet Centrifuge*, Journal of Chromatography 207 (1981), 161–169

- [6] Ito, Y.: *Cross-Axis Synchronous Flow-Through Coil Planet Centrifuge Free of Rotary Seals for Preparative Countercurrent Chromatography. Part 1. Apparatus and Analysis of Acceleration*, Separation Science and Technology, 22(8-10) (1987), 1971-1987
- [7] Ito, Y.: *Cross-Axis Synchronous Flow-Through Coil Planet Centrifuge Free of Rotary Seals for Preparative Countercurrent Chromatography. Part 2. Studies on Phase Distribution and Partition Efficiency in Coaxial Coils*, Separation Science and Technology, 22(8-10) (1987), 1989-2009
- [8] Ito, Y., Oka, H., Slempe, J.: *Improved Cross-Axis Synchronous Flow-Through Coil Planet Centrifuge for performing Counter-Current Chromatography 1. Design of the Apparatus and Analysis of Acceleration*, Journal of Chromatography 463 (1989), 305–316
- [9] Bhatnagar, M., Oka, H., Ito, Y.: *Improved Cross-Axis Synchronous Flow-Through Coil Planet Centrifuge for performing Counter-Current Chromatography 2. Studies on Retention of Stationary Phase in short Coils and Preparative Separations in Multilayer Coils*, Journal of Chromatography 463 (1989), 317–328
- [10] Ito, Y.: *Review Recent advances in counter-current chromatography*, Journal of Chromatography 538 (1991), 3–25
- [11] Ito, Y., Kitazume, E., Bhatnagar, M.: *Cross-axis synchronous flow-through coil planet centrifuge (Type XLL) 1. Design of the apparatus and studies on retention of stationary phase*, Journal of Chromatography 207 (1991), 59–66
- [12] Oka, F., Oka, H., Ito, Y.: *Systematic search for suitable two-phase solvent systems for high-speed counter-current chromatography*, Journal of Chromatography 538 (1991), 99-108
- [13] Shinomiyo, K., Yanagidaira, K., Ito, Y.: *New small-scale cross-axis coil planet centrifuge The design of the apparatus and its application to counter-current chromatography separation of proteins with aqueous-aqueous polymer phase systems*, Journal of Chromatography A 1104 (2006), 245-255
- [14] Wood, P.-L.: *Critical β -values of all coil planet centrifuges*, Journal of Chromatography A, 1217 (2010), 1283-1292
- [15] Mekaoui, N., Berthod, A.: *Using the liquid nature of the stationary phase. VI. Theoretical study of multi-dual mode countercurrent chromatography*, Journal of Chromatography A 1218 (2011), 6061-6071
- [16] Shinomiya, K., et al.: *Partition efficiencies of newly fabricates universal high-speed counter-current chromatography for separation of two different types of sugar derivatives with organic-aqueous two-phase solvent systems*, Journal of Chromatography A 1322 (2013), 74-80
- [17] Misek, T., et al.: *STANDARD TEST SYSTEMS FOR LIQUID EXTRACTION*, EFCE Publications Series No. 46 (1985)

- Skripten:

- [18] Pfennig, A.: *Thermische Trennverfahren*, Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, TU Graz, Austria, 2013
- [19] Pfennig, A.: *Process Intensification and Hybrid Processes*, Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, TU Graz, Austria, 2013
- [20] Scholl, S, et a.: *Verfahrenstechnisches Labor-Extraktion*, Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik, Technische Universität Braunschweig, Germany, 2011
- [21] Radl, S.: Particle Technology 1, Lecture Notes, Institut für Prozess- und Partikeltechnik, Technische Universität Graz, Austria, 2012

- Habilitationen

- [22] Pfennig, A.: *Trennung und Reinigung von Biomolekülen mit Hilfe zweiphasiger wäßriger Polymersysteme*, Fachbereich Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Germany, 1995

- Studentische Arbeiten

- [23] Träger, H.: *Centrifugal Countercurrent Chromatograph*, Konstruktiver Entwurf, Fachgebiet Hydraulische Maschinen und Anlagen, Technische Hochschule Darmstadt, 1992
- [24] Hermann, D.: *Untersuchungen des hydrodynamischen Betriebsverhaltens eines Zentrifugal-Chromatographen*, Studienarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Rheinische-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1997