

Diplomarbeit

Reaktivextraktion von Milchsäure mittels ternärem Lösungsmittelgemisch

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Univ.Prof. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Anton Friedl

(E166 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften)

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Pfeifer

(H89300 Institut für Verfahrens- und Energietechnik)

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Martin Wendland

(H89300 Institut für Verfahrens- und Energietechnik)

durch

Jurand Grządziela

0826281 (066 473)

Waldgasse 29/21

1100 Wien

Wien, im Oktober 2014

.....
Jurand Grządziela

Danksagung

Danken möchte ich *Univ.Prof. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.* Anton Friedl und *Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.* Christoph Pfeifer für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit, sowie meinen Betreuern, welche mir mit Ihrem Wissen zur Seite standen.

Ein weiterer Dank gilt dem „Team Boris“, welches mich durch meine gesamte Studienzzeit begleitete und für eine unvergessliche Zeit sorgte. Dalibor Martinovic, Daniel Madner, Dominik Radler, Florian Benedikt, Julian Hinteregger, Markus Ecker, Matthias Wurm und Michael Schinniger, eine neue Runde wird eingeläutet!

Silvia Steinbauer, die mir stets eine Hilfe war, danke ich für ihre aufopfernde Zeit vor und während der Diplomarbeit sowie für ihre Geduld. Ihr Humor half mir auch bei schlechten Ergebnissen das Lachen nicht zu vergessen.

Meinen Eltern, *mgr inż.* Bożena und *mgr inż.* Marek Grządziela, gebührt der größte Dank, da sie mir eine sorgenfreie Ausbildung ermöglichten und mich stets moralisch sowie finanziell unterstützten. Nigdy nie zapomnę tego!

Kurzfassung

Die Produktion und Gewinnung von Milchsäure nimmt immer mehr an Bedeutung zu, da sie Ausgangsstoff für eine breite Produktpalette ist und somit eine Alternative zu anderen Rohstoffen, welche limitiert vorhanden, oder umweltbelastend sind, sein kann.

Eine vielversprechende Sparte ist die Verwendung von Milchsäure als Einsatzstoff für die Herstellung von Poly- Milchsäure (PLA), einem biologisch abbaubarem Kunststoff, welcher zudem keine fossilen Rohstoffe benötigt. Jedoch ist hierfür eine sehr reine Milchsäure von Nöten, welche nach momentanem Stand der Technik durch Ausfällen, der in einer Fermentationsbrühe vorhandenen Milchsäure, mittels Kalk und anschließender Reaktivdestillation gewonnen wird. Dieser Prozess besitzt die Nachteile, dass in etwa pro Tonne produzierter Milchsäure eine Tonne verunreinigtes Gips entsteht, welches als Abfall deponiert werden muss und zudem teuer ist.

Aufgrund der wachsenden Nachfrage nach Milchsäure werden neue Verfahren entwickelt, um die vorherrschenden Nachteile des im industriellen Maßstab realisierten Trennprozesses zu beseitigen. Eine Alternative bietet die Reaktivextraktion von Milchsäure aus der Fermentationsbrühe, welche den Vorteil keiner Produktion von Abfallstoffen aufweist.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die Stoffdaten eines vorgegebenen Lösungsmittels aus Decan-1-ol, Aliquat 336 und Tri-n-octylamin (TOA), sowie einer Modelllösung, welche eine Fermentationsbrühe repräsentieren sollte, erfasst. Die durchgeführten diskontinuierlichen Absetzversuche brachten Erkenntnisse über das Trennverhalten des Stoffsystems, welches in einer pulsierten Siebbodenextraktionskolonne zum Einsatz kam.

Die Dichtedifferenz des Stoffsystems beträgt bei 20°C 182 kg/m³ und weist eine geringe Grenzflächenspannung von unter 5 mN/m auf. Die dynamische Viskosität des Lösungsmittels beträgt 43 mPa*s und ist im Vergleich zur verwendeten wässrigen Modelllösung, 1 mPa*s, deutlich höher.

Das verwendete Stoffsystem weist ein gut koaleszierendes bis koaleszenzgehemmtes Verhalten auf, wobei darauf zu achten ist, dass in Abhängigkeit des pH- Wertes der Modelllösung eine dritte Phase entstehen kann.

Der durchgeführte Extraktionsversuch in der pulsierten Siebbodenkolonne erbrachte nicht die erwartete Trennleistung, jedoch die Erkenntnis, dass die Grenzflächenspannung des Stoffsystems mit zunehmender Zeit abnimmt und die Dispergierung dadurch erschwert wird.

Abstract

Due to the fact that lactic acid is a source material for a wide array of products and therefore an alternative to resources, which have a limiting nature or are pollutive, there is an increasing interest in the production and recovery of lactic acid.

A promising sector for the use as a raw material is the manufacture of poly lactic acid (PLA), which has the properties to be biodegradable and does not need fossil resources for its production in comparison to other polymers. However a high purity is necessary and the state of the art recovery process, precipitation with lime and following reactive distillation, have the disadvantages that per every produced ton of polymer- grade lactic acid one ton of gypsum needs to be deposited and the recovery process is very expensive.

Because of the increasing demand for lactic acid new processes are developed, which try to dispose the disadvantages of the state of the art procedure. A new method is the reactive extraction of lactic acid from fermentation broths, which has the advantage not to create waste.

Within this master thesis the physical properties of a given solvent, which is composed of Decan-1-ol, Aliquat 336 and Tri-n-octylamine, and an aqueous model phase, which represents a fermentation broth were determined. The batch settling experiments gave an insight in the phase separation of the used component system, which was used in a pulsed sieve tray extraction column.

The density difference of this component system is 182 kg/m^3 at 20°C and the interfacial tension is lower than 5 mN/m , which is considered as low. The dynamic viscosity of the solvent shows a value of $43 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ and is in comparison to the aqueous model solution, $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, noticeably higher.

The used component system showed a fast to acceptable coalescence behaviour, but it should be noted that in dependence of the pH-value of the aqueous model solution a third phase might form. The evaluation of the measured data from the reactive extraction in a pulsed sieve tray column showed an insufficient extraction, but gave the evidence that the interfacial tension decreases with time. This behaviour made the dispersion in the column harder.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 0-1: Symbolverzeichnis

Y	...	Beladung des Extraktes [1]
X	...	Beladung des Raffinats [1]
v	...	Belastung [m/s]
ρ	...	Dichte [kg/m ³]
dE	...	Differential der Arbeit [J]
dA	...	Differential der Fläche [m ²]
dF	...	Differential der Kraft [N]
ds	...	Differential der Länge [m]
η	...	dynamische Viskosität [Pa*s]
ε	...	Extraktionsfaktor [1]
ϕ	...	Freie Bodenfläche [%]
K	...	Gleichgewichtskonstante [1]
ϑ	...	Hagenbach- Couette- Korrektion [s]
f	...	Hubfrequenz [1/s]
a	...	Hublänge [cm]
ν_{kin}	...	kinematische Viskosität [mm ² /s]
d_k	...	Kolonndurchmesser [m]
C	...	Konstante [1]
Θ	...	Kontaktwinkel [°]
c	...	Konzentration [g/L]
[]	...	Konzentration [mol/L]
F	...	Kraft [N]
L	...	Länge [m]
\dot{L}_T	...	Lösungsmittelmassenstrom [kg/h]
v	...	Lösungsmittelverhältnis [1]
m	...	Masse [kg]
m	...	Masse [kg]
x	...	Massenanteil [1]
\dot{m}	...	Massenstrom [kg/h]
w%	...	Masseprozent [%]
σ	...	Oberflächen- oder Grenzflächenspannung [mN/m]
S	...	Selektivität [1]
n_{th}	...	Theoretische Trennstufenanzahl [1]
\dot{T}	...	Trägermassenstrom [kg/h]
t_E	...	Trennzeit [s]
K_D	...	Verteilungskoeffizient [1]
v%	...	Volumenprozent [%]
\dot{V}	...	Volumenstrom [m ³ /s]
t	...	Zeit [s]

Tabelle 0-2: Indexverzeichnis

F	...	am Flutpunkt
d	...	disperse Phase
i	...	Komponente i
j	...	Komponente j
c	...	kontinuierliche Phase
max	...	Maximum
min	...	Minimum
ω	...	nach der Extraktion
T	...	technischer Maßstab
α	...	vor der Extraktion

Tabelle 0-3: Abkürzungsverzeichnis

1M	...	1 mol/L
BG	...	Bilanz- oder Arbeitsgerade
FB	...	Fermentationsbrühe
GGK	...	Gleichgewichtskurve
HPLC	...	High Performance Liquid- Chromatography
K	...	kritischer Punkt
LM	...	Lösungsmittel
LA	...	Milchsäure (Lactic acid)
NaCl	...	Natriumchlorid
Org	...	Organische Phase
PET	...	Polyethylenterephthalat
PLA	...	Polymilchsäure (poly lactic acid)
PP	...	Polypropylen
TOA	...	Tri-n-octylamin
H ₂ O	...	Wasser

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Einleitung - Anwendungsgebiete Milchsäure [13]	1
Abbildung 3-1: Milchsäureproduktion – Synthese u. Fermentation [16]	3
Abbildung 3-2: Trennprozesse – Reaktivdestillation [21]	5
Abbildung 3-3: Trennprozesse – Ausfällen [11]	6
Abbildung 3-4: Fließschema - Elektrodialysemembran (ED) [11]	7
Abbildung 3-5: Trennprozesse – Ionentauscherharze [32]	8
Abbildung 3-6: Trennprozesse – Membranverfahren [12]	9
Abbildung 3-7: Trennprozesse – Adsorption [20]	10
Abbildung 3-8: Trennprozesse – Reaktivextraktion [20]	11
Abbildung 3-9: Versuchsaufbau - Hohlfasermembran-Extraktion [36]	12
Abbildung 3-10: Extraktion [37]	14
Abbildung 3-11: chemisches Gleichgewicht – Reaktivextraktion [31]	16
Abbildung 3-12: Beladungsdiagramm	20
Abbildung 3-13: Gibbs'sches Dreieck [15]	21
Abbildung 3-14: Gibbs'sches Dreieck – Gleichgewicht [37]	23
Abbildung 3-15: Dreiecksdiagramm - H ₂ O+LA/ Decanol [52]	23
Abbildung 3-16: Bilanzierung – Gegenstromkolonne [15]	24
Abbildung 3-17: Bilanzierung – Beladungsdiagramm [15]	26
Abbildung 3-18: Apparateübersicht – Stammbaum [59]	30
Abbildung 3-19: Apparateübersicht – Beispiele für Kolonnen ohne Energiezufuhr [37]	31
Abbildung 3-20: Apparateübersicht – Beispiele für Kolonnen mit Energiezufuhr (5 PSE; 6 Karr; 7 RDC) [60]	33
Abbildung 3-21: Apparateübersicht - Mischer- Abscheider	34
Abbildung 3-22: Apparateübersicht - Extraktionsmaschinen	36
Abbildung 3-23: Auswahlschema – Extraktor [59]	37
Abbildung 3-24: Betriebspunkte – Beschreibung [61]	40
Abbildung 3-25: Kolonnenbetriebspunkte –	41
Abbildung 3-26: Kolonnenbetriebspunkte –	41
Abbildung 4-1: Anlagenbeschreibung - vereinfachtes R&I- Schema	43
Abbildung 4-2: Anlagenbeschreibung – Siebbodeneinsatz ¹⁸	44
Abbildung 4-3: Anlagenbeschreibung – Lieferungszustand ¹⁹	45
Abbildung 4-4: Anlagenbeschreibung– Magnetdosierpumpe	47
Abbildung 4-5: Anlagenbeschreibung - Hublängeneinstellung d. Pulsators	47

Abbildung 4-6: Anlagenbeschreibung – Frequenzeinstellung d. Pulsators.....	47
Abbildung 4-7: Anlagenbeschreibung- Hosenstück.....	47
Abbildung 5-1: Pyknometer	49
Abbildung 5-2: Steigrohrviskosimeter	51
Abbildung 5-3: Grenzflächenspannung - Theorie.....	53
Abbildung 5-4: Tensiometer	54
Abbildung 5-5: Begriffe Ringabrissmethode	55
Abbildung 5-6: Diskontinuierliche Absetzversuche - Schematische Darstellung [7].....	58
Abbildung 5-7: Kolonnenbetriebspunkte - Pulsator.....	61
Abbildung 5-8: Extraktionsversuch – Beladungsdiagramm	62
Abbildung 5-9: Extraktionsversuch – Betriebspunkt	63
Abbildung 6-1: Grenzflächenspannung - Variation der Ausgangskonzentration (1:1)	72
Abbildung 6-2: Grenzflächenspannung - Variation der Ausgangskonzentration (3:1)	72
Abbildung 6-3: Grenzflächenspannung - Variation des Phasenverhältnisses.....	73
Abbildung 6-4: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes (1:1)	74
Abbildung 6-5: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes (3:1)	75
Abbildung 6-6: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes – Phasenvergleich.....	76
Abbildung 6-7: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe (pH=5,5; 1:1).....	76
Abbildung 6-8: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe (pH=5,5; 1:1; 3:1).....	77
Abbildung 6-9: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe - pH-Variation (3:1).....	78
Abbildung 6-10: Grenzflächenspannung - Lösungsmitteltropfen	78
Abbildung 6-11: Grenzflächenspannung – Ringpositionierung.....	79
Abbildung 6-12: Diskontinuierliche Absetzversuche – Schüttelintensität	80
Abbildung 6-13: Diskontinuierliche Absetzversuche - Sedimentationskurve	81
Abbildung 6-14: Diskontinuierliche Absetzversuche - dichtgepackte Schicht.....	82
Abbildung 6-15: Diskontinuierliche Absetzversuche - Variation der Konzentration (pH=5,5; 1:1)	83
Abbildung 6-16: Diskontinuierliche Absetzversuche- Phasenverhältnis (pH=5,5).....	84
Abbildung 6-17: Diskontinuierliche Absetzversuche- Literatur- Phasenverhältnis [64].....	85
Abbildung 6-18: Diskontinuierliche Absetzversuche - pH-Variation (1:1).....	86
Abbildung 6-19: Diskontinuierliche Absetzversuche - Grenzfläche	87
Abbildung 6-20: Diskontinuierliche Absetzversuche - pH-Variation (3:1).....	88
Abbildung 6-21: Diskontinuierliche Absetzversuche- pH-Variation- Phasenverhältnis	88

Abbildung 6-22: Diskontinuierliche Absetzversuche - Fermentationsbrühe – Sedimentationskurve	89
Abbildung 6-23: Diskontinuierliche Absetzversuche - Vergleich zw. Fermentationsbrühe u. Modellphase (pH=5,5; 1:1)	90
Abbildung 6-24: Diskontinuierliche Absetzversuche - Fermentationsbrühe – Phasenverhältnis (pH=5,5)	91
Abbildung 6-25: Diskontinuierliche Absetzversuche - Fermentationsbrühe - pH-Variation ..	91
Abbildung 6-26: Grenzflächenspannung - Vergleich – Trennzeit	93
Abbildung 6-27: Diskontinuierliche Absetzversuche - Dritte Phase	94
Abbildung 6-28: Kolonnenbetriebspunkte – Pulsatorkalibration.....	96
Abbildung 6-29: Kolonnenbetriebspunkte - Messergebnisse - 1:1	97
Abbildung 6-30: Kolonnenbetriebspunkte – Definition [70].....	100
Abbildung 6-31: Kolonnenbetriebspunkte - Emulsionsaustritt	100
Abbildung 6-32: Kolonnenbetriebspunkte - Limitierungen	101
Abbildung 6-33: Betriebspunkte - Flutkurve- Phasenvariation	103
Abbildung 6-34: Kolonnenbetriebspunkte – Flutbelastung [66].....	103
Abbildung 6-35: Kolonnenbetriebspunkte –Bereiche- Phasenvariation	105
Abbildung 6-36: Extraktionsversuch - Konzentrationsverlauf	108
Abbildung 6-37: Extraktionsversuch – Bilanzierung	109
Abbildung 6-38: Extraktionsversuch - Kennlinie Lösungsmittelrotameter	114
Abbildung 6-39: Extraktionsversuch – Beladungsdiagramm	115
Abbildung 6-40: Extraktionsversuch - gewählter Betriebspunkt	116
Abbildung 6-41: Extraktionsversuch – Trennwirksamkeit [71]	117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 0-1: Symbolverzeichnis	V
Tabelle 0-2: Indexverzeichnis	VI
Tabelle 0-3: Abkürzungsverzeichnis.....	VI
Tabelle 3-1: Reinheit – Milchsäure	4
Tabelle 5-1: Methoden - Klassifizierung des Stoffsystems [59].....	48
Tabelle 6-1: Konzentrationsangaben Dichtemessung	65
Tabelle 6-2: Vergleich Dichtemessung	67
Tabelle 6-3: Vergleich Viskosität.....	70
Tabelle 6-4: Grenzflächenspannung – Einfluss der Ringposition.....	79
Tabelle 6-5: Extraktionsversuch - Stoffdaten.....	107
Tabelle 6-6: Extraktionsversuch - Bilanzierung- Massendifferenz.....	110
Tabelle 6-7: Extraktionsversuch - Massenstrom wässrige Modellphase (Iteration)	111
Tabelle 6-8: Extraktionsversuch - Bilanzierung- Massendifferenz (Iteration)	111
Tabelle 6-9: Extraktionsversuch - Bilanzierung- Lösungsmittel	112
Tabelle 6-10: Extraktionsversuch - Massenbeladung	114
Tabelle 6-11: Extraktionsversuch - Lösungsmittelvergleich	116
Tabelle 7-1: Stoffdaten - Zusammenfassung	119
Tabelle 9-1: Dichtemessung Lösungsmittel	122
Tabelle 9-2: Dichte wässrige Modellphase	122
Tabelle 9-3: Dichtemessung Fermentationsbrühe.....	122
Tabelle 9-4: Messergebnisse Viskosität	123
Tabelle 9-5: Grenzflächenspannung - Variation der Ausgangskonzentration	123
Tabelle 9-6: Grenzflächenspannung - Variation der Ausgangskonzentration (3:1).....	124
Tabelle 9-7: Grenzflächenspannung - Variation des Phasenverhältnisses	125
Tabelle 9-8: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes (1:1).....	126
Tabelle 9-9: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes (3:1).....	127
Tabelle 9-10: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes – Phasenvergleich	128
Tabelle 9-11: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe (pH=5,5; 1:1)	128
Tabelle 9-12: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe (pH=5,5; 1:1; 3:1).....	128
Tabelle 9-13: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe - pH-Variation (3:1).....	129
Tabelle 9-14: Absetzversuche - Variation der Konzentration (pH=5,5; 1:1).....	129
Tabelle 9-15: Absetzversuche - Variation des Phasenverhältnisses (pH=5,5).....	130
Tabelle 9-16: Absetzversuche - pH-Variation.....	131

Tabelle 9-17: Fermentationsbrühe - Vergleich mit wässriger Modellphase (pH=5,5; 1:1) ...	132
Tabelle 9-18: Diskontinuierliche Absetzversuche - Fermentationsbrühe – Phasenverhältnis (pH=5,5)	132
Tabelle 9-19: Fermentationsbrühe - pH- Variation.....	132
Tabelle 9-20: Messwerte H ₂ O/ 1-Decanol (1:1).....	133
Tabelle 9-21: Messwerte H ₂ O/ 1-Decanol (3:1).....	135
Tabelle 9-22: Messwerte H ₂ O/ 1-Decanol (7:1).....	137
Tabelle 9-23: Extraktionsversuch - Dichtemessung.....	140
Tabelle 9-24: Extraktionsversuch - Konzentrationsbestimmung	140
Tabelle 9-25: Extraktionsversuch - Massenströme gemessen.....	140
Tabelle 11-1: Abmessungen Extraktionsanlage	145
Tabelle 11-2: Technische Daten	146

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	2
3. Theorie	3
3.1. Milchsäureproduktion	3
3.2. Trennprozesse	4
3.3. Flüssig- Flüssig- Extraktion	14
3.3.1. Prinzip der Flüssig- Flüssig- Extraktion	14
3.3.2. Prinzip der Solvent- Reaktivextraktion	16
3.3.2.1. Einflussfaktoren auf die Reaktivextraktion von Carbonsäuren	18
3.3.2.1.1. pH- Wert der wässrigen Phase	18
3.3.2.1.2. Milchsäurekonzentration	18
3.3.2.1.3. Salzgehalt	18
3.3.2.1.4. Temperatur	19
3.3.2.1.5. Phasenverhältnis	19
3.3.2.1.6. Zeit	19
3.3.3. Darstellungsmöglichkeiten einer Gegenstrom- Extraktion	20
3.3.4. Bilanzierung einer Gegenstrom- Extraktion	24
3.3.5. Lösungsmittelauswahl	27
3.3.5.1. Reaktivextraktion von Milchsäure	28
3.3.6. Apparateübersicht	30
3.3.6.1. Kolonnen	30
3.3.6.2. Mischer- Abscheider	34
3.3.6.3. Extraktionsmaschinen	35
3.3.6.4. Auswahlschema	37
3.3.7. Betriebsweise einer pulsierten Extraktionskolonne	38
3.3.7.1. Wahl der dispersen Phase	38

3.3.7.2.	Kolonnenbetriebspunkte	39
3.3.7.3.	An- und Abfahren einer Kolonne.....	42
4.	Anlagenbeschreibung	43
5.	Methoden	48
5.1.	Stoffdaten	48
5.1.1.	Grundlagen der Dichtemessung	49
5.1.2.	Grundlagen der Viskositätsmessung	51
5.1.3.	Grundlagen der Grenzflächenspannungsmessung	53
5.2.	Diskontinuierliche Absetzversuche	56
5.3.	Kolonnenbetriebspunkte.....	61
5.4.	Extraktionsversuch	62
5.4.1.	Parameterauswahl.....	62
5.4.2.	Versuchsaufbau	64
6.	Diskussion der Messergebnisse	65
6.1.	Dichtemessung	65
6.1.1.	Diskussion	66
6.1.2.	Fehlerquellen	68
6.2.	Viskositätsmessung.....	69
6.2.1.	Diskussion	69
6.2.2.	Fehlerquellen	70
6.3.	Grenzflächenspannungsmessung	71
6.3.1.	Diskussion	71
6.3.1.1.	Variation der Ausgangskonzentration (pH=5,5; 1:1).....	71
6.3.1.2.	Variation des Phasenverhältnisses (pH=5,5)	72
6.3.1.3.	Variation des pH- Wertes.....	74
6.3.1.3.1.	Phasenverhältnis 1:1	74
6.3.1.3.2.	Phasenverhältnis 3:1	75
6.3.1.4.	Fermentationsbrühe.....	76

6.3.1.4.1.	Vergleich mit wässriger Modellphase (pH=5,5; 1:1)	76
6.3.1.4.2.	Phasenvariation (pH=5,5)	77
6.3.1.4.3.	Variation des pH- Wertes	77
6.3.2.	Fehlerquellen	78
6.4.	Diskontinuierliche Absetzversuche	80
6.4.1.	Diskussion	80
6.4.1.1.	Schüttelintensität	80
6.4.1.2.	Variation der Ausgangskonzentration (pH=5,5; 1:1)	81
6.4.1.3.	Variation des Phasenverhältnisses (pH=5,5)	83
6.4.1.4.	Variation des pH- Wertes	86
6.4.1.4.1.	Phasenverhältnis 1:1	86
6.4.1.4.2.	Vergleich der Phasenverhältnisse	88
6.4.1.5.	Fermentationsbrühe	89
6.4.1.5.1.	Sedimentationskurve	89
6.4.1.5.2.	Vergleich mit wässriger Modellphase (pH=5,5; 1:1)	90
6.4.1.5.3.	Variation des Phasenverhältnisses (pH=5,5)	91
6.4.1.5.4.	Variation des pH- Wertes	91
6.4.2.	Zusammenhang zwischen Trennzeit und Grenzflächenspannung	92
6.4.3.	Fehlerquellen	93
6.4.4.	Dritte Phase	94
6.5.	Kolonnenbetriebspunkte	96
6.5.1.	Diskussion	96
6.5.1.1.	Wasser/ 1- Decanol (1:1)	97
6.5.1.2.	Flutkurve	98
6.5.1.2.1.	Phasenvariation Wasser/ 1- Decanol	102
6.5.1.3.	Phasenvariation Wasser/ 1-Decanol	104
6.5.2.	Fehlerquellen	106
6.6.	Extraktionsversuch	107

6.6.1. Diskussion	107
6.6.2. Fehlerquellen	118
7. Zusammenfassung	119
8. Ausblick	121
9. Messergebnisse	122
9.1. Dichtemessung	122
9.2. Viskositätsmessung	123
9.3. Grenzflächenspannungsmessung	123
9.4. Diskontinuierlichen Absetzversuche	129
9.5. Kolonnenbetriebspunkte	133
9.6. Extraktionsversuch	140
10. Literaturverzeichnis	141
11. Anhang	145
Anlagendokumentation	145
Pulsator – technische Zeichnung	149

1. Einleitung

Die Verwendungsmöglichkeiten von Milchsäure sind im Laufe der Zeit immer vielfältiger geworden (Abbildung 1-1), weshalb sich ihre Produktion einem stetigen Wachstum erfreut und für das Jahr 2015 mit 329.000 Tonnen prognostiziert wird [8].

Eine vielversprechende Sparte ist die Produktion milchsäurehaltiger Kunststoffe (Polymilchsäure; PLA), welche den Vorteil aufweisen, biologisch abbaubar zu sein und ihre Produktion weniger Energie pro Kilogramm benötigt als die Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen (PP) [9]. Zudem kann PLA als Alternative zu erdölbasierten Kunststoffen angesehen werden, welche nicht von dem steigenden Rohölpreis abhängig ist.

Jedoch ist der im industriellen Maßstab verwendete Trennprozess, das Ausfällen von Milchsäure durch Kalkzugabe, zur Gewinnung von Milchsäure aus Fermentationsbrühen umweltbelastend, da pro Tonne produzierter Milchsäure eine Tonne verunreinigtes Gips entsteht, welches deponiert werden muss [10]–[12]. Ein weiterer Nachteil dieses Prozesses sind die hohen Produktionskosten, welche zusätzlich Anlass zur Entwicklung neuer Methoden liefern. Einer dieser alternativen Prozesse ist die Reaktivextraktion der Milchsäure aus Fermentationsbrühen, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

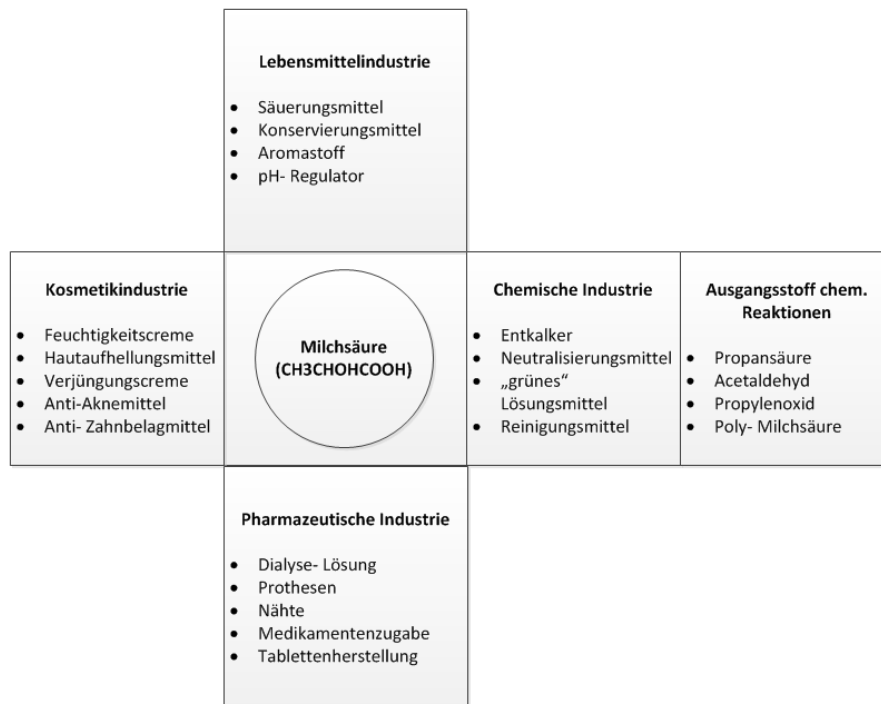


Abbildung 1-1: Einleitung - Anwendungsgebiete Milchsäure [13]

2. Aufgabenstellung

Als Basis dieser Arbeit dienen die vorausgegangene Untersuchungen von [14] in welchen ein 3- Komponenten- Lösungsmittelgemisch für die Reaktivextraktion von Milchsäure verwendet wurde. Dieses Lösungsmittel bestand aus 70 v% 1- Decanol, 5 v% Tri-n-octylamin (TOA) und 25 v% Aliquat 336. Das im Zuge von [14] aufgenommene Beladungsdiagramm lieferte erste Anhaltspunkte für die Festlegung nachfolgender Arbeitsschritte, welche in [15] für die Durchführung einer Extraktionsaufgabe empfohlen werden:

- Formulierung der Extraktionsaufgabe
- Auswahl des Lösungsmittels
- Festlegung von Betriebsform, Betriebsbedingungen und Verfahrensvariante
- Aufnahme von Verteilungsgleichgewichten und weiteren Stoffdaten
- Bilanzierung, Ermittlung des Gesamtdurchsatzes, Festlegung von Y_α aus Verbundoptimierung von Extraktion und Lösungsmittelregeneration, Festlegung des Lösungsmittelverhältnisses
- Wahl der dispersen und kontinuierlichen Phase
- Ermittlung der erforderlichen Zahl der theoretischen Trennstufen mit grafischen oder rechnerischen Methoden bzw. Festlegung der theoretischen Extraktorhöhe (-länge) mit Hilfe des HTU/ NTU- Konzepts
- Auswahl des Extraktortyps
- Auswahl des optimalen Betriebspunkts

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktivextraktion als Trennverfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus der Fermentationsbrühe angewandt. Die Zusammensetzung der Fermentationsbrühe nach Verlassen des Fermenters mit einem pH- Wert von 5-7 [16] und einer Konzentration von 30-50 g/L [17] dient als Anhaltspunkt für die nachfolgende Komposition einer adäquaten Modellphase (Wasser + L-Milchsäure).

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit beinhaltete die Ermittlung fehlender Stoffdaten dieses Stoffsystems sowie erste Schüttelversuche zur Beurteilung der Phasentrennung. Da eine im Gegenstrom geführte, unerprobte, pulsierte Siebbodenkolonne am Institut zur Verfügung stand, musste vor der Durchführung eines Pilot- Extraktionsversuches das Arbeitsfeld dieser Anlage aufgenommen werden.

3. Theorie

3.1. Milchsäureproduktion

Milchsäure kann auf zwei unterschiedlichen Wegen produziert werden. Einerseits durch chemische Synthese und andererseits mittels Fermentation von Kohlenhydraten (siehe Abbildung 3-1).

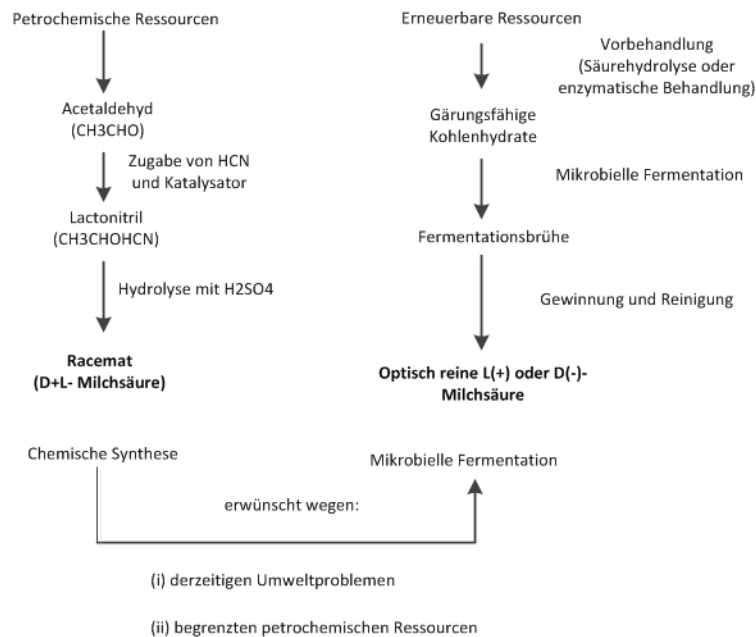


Abbildung 3-1: Milchsäureproduktion – Synthese u. Fermentation [16]

Der synthetische Weg, welcher aus mehreren Hydrolyseschritten sowie einer Veresterung besteht, produziert nur das Racemat der Milchsäure. Diese Mischung aus L- und D-Milchsäure ist nicht immer erwünscht, da sie andere Eigenschaften aufweist als die jeweils einzelnen Isomere und somit für gewisse Bereiche, wie zum Beispiel der Lebensmittelindustrie, keine Verwendung findet [8], [18]. Ein weiterer Grund für den begrenzten Gebrauch des Racemats sowie der D-Milchsäure ist die Tatsache, dass nur das L-Isomer im menschlichen Körper abgebaut wird und eine vermehrte Aufnahme an D-Milchsäure zu einer Acidose und zum Kalkabbau führen kann [13], [18], [19].

Im Vergleich zum synthetischen Weg weist die Fermentation den Vorteil auf, dass die Produktion der einzelnen Isomere und des Racemats mit Hilfe der eingesetzten Kulturen gesteuert werden kann [16]. Aufgrund dessen wird mehr als 95% der industriellen Milchsäureproduktion mittels Fermentation durchgeführt [19]. Jedoch weist auch dieser Produktionsschritt Nachteile auf. Diese wären zum Beispiel eine anaerobe Umgebung,

komplizierte Nährstoffanforderung der Organismen, erhöhte Umgebungstemperaturen ($T > 25^{\circ}\text{C}$) und einen gewissen pH- Wert [18], [19]. Ein weiterer Nachteil der Fermentation sind die erforderlichen Reinigungsschritte der Brühe, welche verschiedene Verunreinigungen wie zum Beispiel Zellmasse, Zucker und andere Säuren aufweisen kann, um möglichst reine Milchsäure zu erhalten.

3.2. Trennprozesse

Da nach der Fermentation Prozessschritte zur Aufkonzentrierung der Milchsäure notwendig und diese maßgebend für die Produktionskosten sind, ist Milchsäure in verschiedenen Reinheiten erhältlich (siehe Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Reinheit – Milchsäure ¹

Bezeichnung	w%
technisch rein	20- 80
lebensmitteltauglich	≥ 80
pharmazeutisch- und kunststofftauglich	≥ 90

In diesem Kapitel werden einige verschiedene Prozessansätze mit ihren Vor- und Nachteilen vorgestellt sowie die Reaktivdestillation, welche als einzige die Milchsäure von den restlichen organischen Säuren trennen kann.

¹ [16]

Reaktivdestillation

Um höchst reine Milchsäure zu gewinnen ist eine Veresterung der unreineren Milchsäure mittels Alkoholen, der Destillation dieses Esters und einer Hydrolyse des Lactatesters zur Wiedergewinnung des Alkohols und der reinen Milchsäure notwendig [20]. Die Hydrolyse und die Destillation finden simultan in einer Kolonne statt, welche Ionentauscherharze als Füllkörper besitzt, die eine katalytische Wirkung auf die Reaktion haben (Abbildung 3-2).

Vorteil

- Die Veresterung ist der einzige Schritt um andere organische Säuren von der Milchsäure zu trennen. Dadurch ist eine hohe Reinheit, bis zu 90w% [16], der Milchsäure möglich.
- Kontinuierlicher Betrieb der Fermentation möglich

Nachteil

- Die Fermentationsbrühe muss noch vor der Veresterung von allen Unreinheiten bereinigt werden

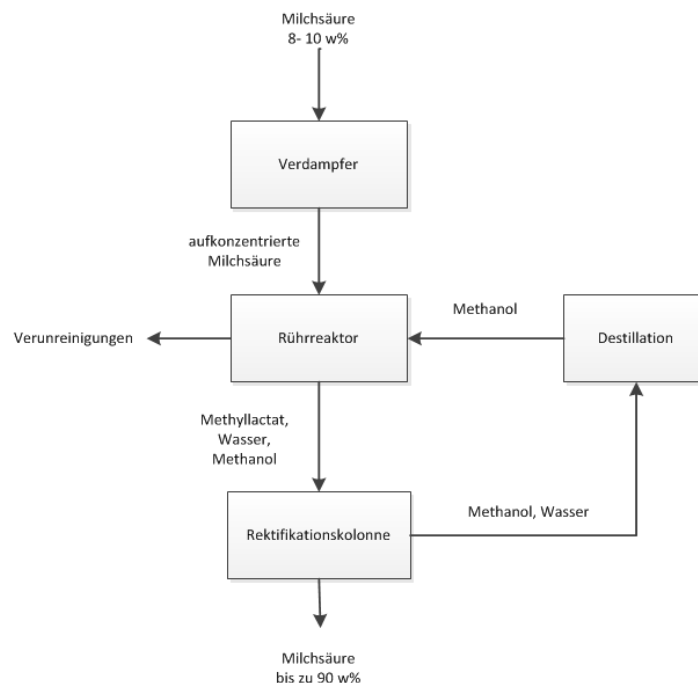


Abbildung 3-2: Trennprozesse – Reaktivdestillation [21]

Ausfällen

Der momentan im industriellen Maßstab verwirklichte Weg zur Gewinnung reiner und somit kunststofftauglichen Milchsäure ist der in Abbildung 3-3 dargestellte Prozess.

Hierbei wird Kalk zur Fermentationsbrühe zugegeben, damit die Milchsäure neutralisiert wird und der pH- Wert im Fermenter aufrechterhalten bleibt. Dadurch fällt Kalziumlactat aus, welches anschließend mit Schwefelsäure angesäuert wird. Dieser Schritt ist notwendig, um Milchsäure und Kalziumsulfat zu erhalten. Das unlösliche Kalziumsulfat, Gips, wird filtriert und als Abfall deponiert [22], [23]. Die somit erhaltene Milchsäure ist technisch rein und muss noch die oben beschriebene Reaktivdestillation durchlaufen, um für die Kunststoffproduktion geeignet zu sein.

Vorteile

- Geringe Unit-Kosten [24]

Nachteile

- Große Mengen an Kalziumsulfat entstehen, ca. eine Tonne Gips pro Tonne Milchsäure [10]–[12]
- Umweltbelastend, da Gips mit organischen Verunreinigungen versehen ist [25]
- Hoher Verbrauch an Chemikalien [26]
- Es ist ein teurer Prozess, ca. 50- 60% der Produktionskosten an Milchsäure macht dieser Reinigungsprozess aus [10], [25], [27], [28]
- Nur Batchbetrieb des Fermenters möglich [29]

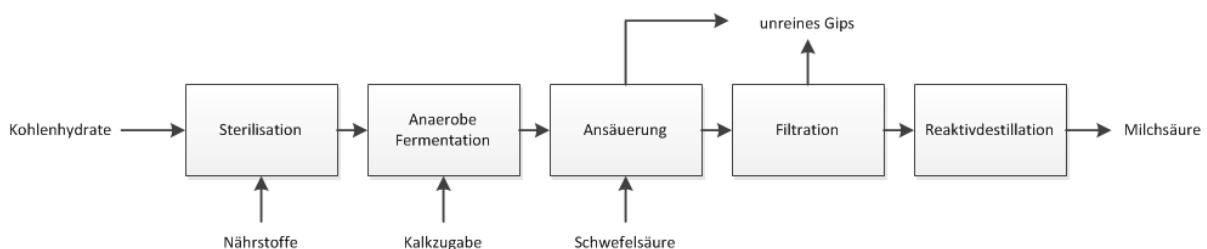


Abbildung 3-3: Trennprozesse – Ausfällen [11]

Elektrodialyse

Bei dem doppelten Elektrodialyse (ED)- Membranverfahren (Abbildung 3-4) werden zwei bipolare Membranen verwendet. Dabei trennt die Erste die mehrwertigen Kationen aus der Fermentationsbrühe und konzentriert das Salz der Milchsäure auf. Die entsalzte Brühe wird in den Fermenter rezykliert und das Lactat gelangt zur nächsten ED- Membran, welche Wasser in H^+ und OH^- - Ionen spaltet. Dadurch gelangt das H^+ - Ion zum Säure- Anion und bildet die freie Milchsäure [11]. Eine anschließende Reaktivdestillation ist notwendig um für die Polymerisation notwendige Reinheit der Milchsäure zu erhalten.

Vorteile [11], [30]

- Keine Nebenprodukte
- Die notwendige Verdampfungsenergie vor der Veresterung wird reduziert, da die Milchsäure konzentrierter vorliegt
- Höhere Gesamtausbeute, 70%, als zum Beispiel bei der Extraktion
- Kontinuierlicher Betrieb der Fermentation möglich

Nachteil

- Fouling durch die Verunreinigungen in der Fermentationsbrühe [31]

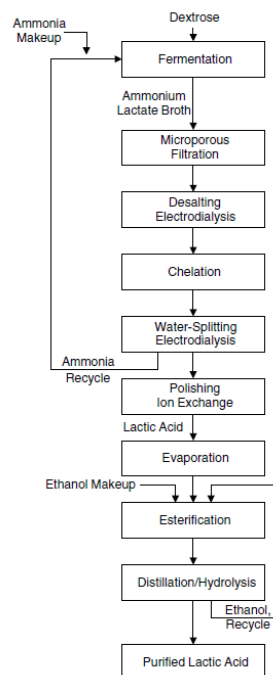


Abbildung 3-4: Fließschema - Elektrodialysemembran (ED) [11]

Ionentauscherharz

Die Fermentationsbrühe wird in einen Ionentauscher geleitet, in dem ein Austausch der Lactat- Ionen mit denen des Harzes stattfindet und ein Sättigungszustand erreicht wird. Dadurch wird das Lactat von der Brühe getrennt und kann anschließend mit Natronlauge eluiert werden. Das entstehende Natriumlactat wird in einem zweiten Ionentauscher geleitet, in dem die Natrium- Ionen mit Wasserstoff- Ionen vertauscht werden und am Ende die freie Milchsäure zur Verfügung steht [32]. Abbildung 3-5 veranschaulicht diesen Prozess.

Vorteile [32], [33]

- Hohe Reinheit der Milchsäure 96,2%
- Kontinuierlicher Betrieb der Fermentation möglich
- Produktivität eines In-Situ- Fermentationssystems ist bis zu 5mal höher als herkömmliche Systeme

Nachteil

- Begrenzte Kapazität des Ionentauscherharzes

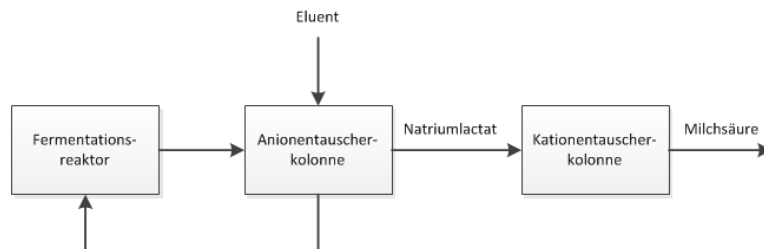


Abbildung 3-5: Trennprozesse – Ionentauscherharze [32]

Membranverfahren

Bei diesem Verfahren, siehe Abbildung 3-6, werden verschiedene Membranen verwendet, um die Verunreinigungen der Fermentationsbrühe zu beseitigen. So wird mittels Mikrofiltration die Zellmasse von der Brühe entfernt und in den Fermentationsreaktor zurück geführt, damit eine hohe Produktivität erreicht werden kann. Proteine und Zellen werden mittels Ultrafiltrationsmembran abgetrennt und die Nanofiltration beseitigt die restlichen Verunreinigungen, wie zum Beispiel Nährstoffe, Salze oder unverwertete Carbonsäuren [12].

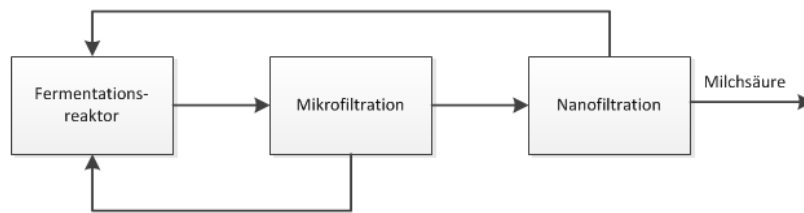


Abbildung 3-6: Trennprozesse – Membranverfahren [12]

Vorteile [12]

- Hohe Selektivität
- Hohe Reinheit
- Kontinuierlicher Betrieb des Fermentationsreaktor möglich
- Geringe Apparatelkosten
- Geringer Apparatenaufwand
- Weniger Prozessschritte notwendig

Nachteil [12]

- Fouling

Adsorption

Nach dem Abscheiden der Zellmasse, welche in den Fermenter rückgeführt wird, aus der Fermentationsbrühe, gelangt diese in einen Fließbettreaktor. Dort findet zuerst der Ionenaustausch statt, damit das Lactat als freie Milchsäure vorliegt, welche anschließend adsorbiert wird. Die Regeneration des Sorbens erfolgt mittels Methanolzugabe und die entstehende Milchsäurelösung gelangt zur weiteren Aufreinigung zur Veresterung und Reaktivdestillation [20].

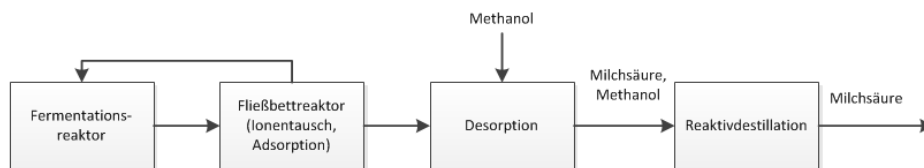


Abbildung 3-7: Trennprozesse – Adsorption [20]

Vorteile [23], [34]

- Hohe Selektivität
- Kontinuierlicher Betrieb des Fermentationsreaktors möglich
- Keine Toxizität gegenüber den Zellen
- Im Vergleich zur Elektrodialyse ist dieses Verfahren billiger und leichter in der Handhabung

Nachteile [23], [34]

- Limitierte Aufnahmekapazität des Sorbens
- Es werden nicht nur Lactat- Anionen entfernt
- Hohe Kosten für das Sorbens
- Keine ausreichend gute Regeneration (14% Kapazitätsverlust nach jedem Regenerationszyklus)
- Teure Regeneration

Destillation

Eine einfache Destillation der Fermentationsbrühe zur Gewinnung der darin enthaltenen Milchsäure stellt sich als schwierig heraus, da Milchsäure eine geringe Flüchtigkeit aufweist und zudem Tendenzen zur Bildung hochsiedender Ester und Dimere aufweist [8], [30].

Reaktivextraktion

Bei diesem Verfahren durchläuft die Fermentationsbrühe einen Extraktionsapparat und wird nach Abgabe der Milchsäure an das Lösungsmittel wieder in den Fermentationsreaktor rezykliert. Das mit der gewünschten Säure angereicherte Lösungsmittel gelangt zur Reextraktionseinheit um regeneriert zu werden und die nun im Reextraktionsmittel vorliegende Milchsäure durchläuft einen Veresterungsschritt sowie die Reaktivdestillation. Damit wird eine hohe Reinheit der Säure erzielt.

Da die Reaktivextraktion im Rahmen dieser Arbeit analysiert wurde, wird in den nachfolgenden Kapiteln näher darauf eingegangen.

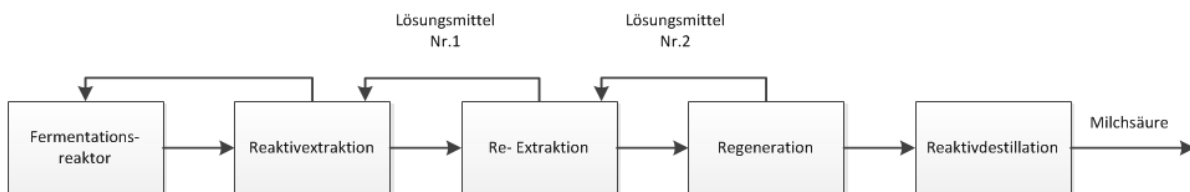


Abbildung 3-8: Trennprozesse – Reaktivextraktion [20]

Vorteile [24], [30], [35]

- Kontinuierlicher Fermentationsbetrieb möglich
- In-Situ- Betrieb möglich (geringere Produktionskosten, Produktion und Gewinnung in einem Schritt möglich)
- Geringer Energieverbrauch

Nachteile [13], [20], [30], [32]

- Beeinflussung der sterilen Umgebung des Fermentationsreaktors
- Andere Säuren werden mitextrahiert, zusätzliche Prozessschritte sind notwendig
- Die zur Zeit untersuchten Extraktionsmittel arbeiten bei pH- Werten unter pKa- Werten am besten
- Toxizität gegenüber den verwendeten Zellen möglich
- Destillative Regeneration des Lösungsmittels nicht möglich, da viele Extraktionsmittel, Amine, zur Gewinnung von Milchsäure hohe Siedetemperaturen aufweisen und thermisch kaum stabil sind

Hohlfasermembran- Extraktion

Dieses Verfahren stellt eine Kombination aus dem oben dargestellten Membranverfahren sowie der Reaktivextraktion dar. Die Fermentationsbrühe wird in eine Hohlfasermembran gepumpt in deren Fasern sich ein Lösungsmittel befindet, welches die Milchsäure an sich bindet. Die Membran lässt im Idealfall nur die Milchsäure durch was dazu führt, dass das Lösungsmittel mit dieser Säure angereichert werden sollte. Eine zweite, nachgeschaltete, Membran dient zur Reextraktion und es liegt eine konzentrierte Lactat- Lösung als Produkt vor [30].

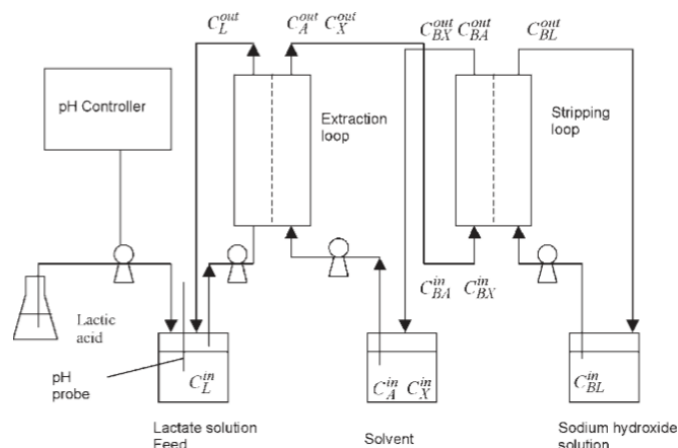


Abbildung 3-9: Versuchsaufbau - Hohlfasermembran-Extraktion [36]

Vorteile [20], [30]

- Kein Kontakt zwischen Lösungsmittel und Zellen
- Große Grenzfläche für den Stoffaustausch in einer kompakten Bauweise
- Keine Rückvermischung des Lösungsmittels

Nachteile [30]

- Tendenz der Emulsionsbildung in den Membranen

3.3. Flüssig- Flüssig- Extraktion

Das Herauslösen einer bestimmten Komponente, dem Wertstoff beziehungsweise dem Übergangsstoff, aus einem festen oder flüssigen Trägerstoff mit Hilfe eines flüssigen Extraktionsmittels, dem Lösungsmittel, wird als „Extraktion“ bezeichnet [37]. Liegt der Trägerstoff flüssig vor, wodurch zwei flüssige Phasen in dem Extraktionsapparat vorhanden sind, handelt es sich um eine Flüssig- Flüssig- oder Solvent- Extraktion.

Hierbei werden der Feedstrom und das Lösungsmittel in Kontakt gebracht, damit eine Anreicherung der Übergangskomponente im Extraktionsmittel stattfinden kann. Nach dem Extraktionsschritt liegt der wertstoffarme Feedstrom als Raffinat und das wertstoffreiche Lösungsmittel als Extrakt vor. Ist eine reine Form der Übergangskomponente das Ziel dieses Trennverfahrens muss das Lösungsmittel davon befreit werden. Dieser Schritt wird als „Lösungsmittel- Regeneration“ bezeichnet und dient nicht nur zum Erhalt eines reinen Wertstoffes, sondern ermöglicht einen erneuten Einsatz des Lösungsmittels im Extraktionsschritt. Abbildung 3-10 veranschaulicht die Grundschriffe eines Extraktionsprozesses.

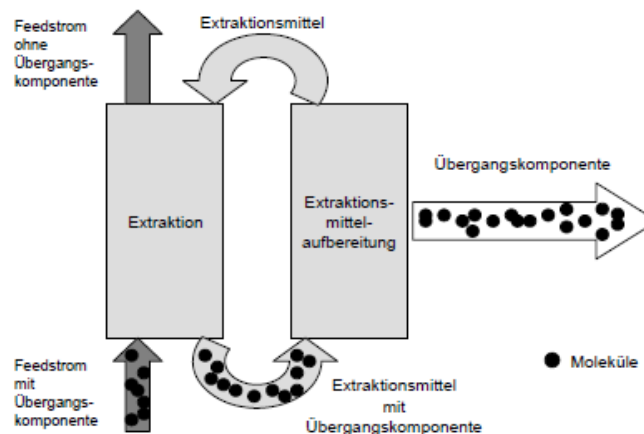


Abbildung 3-10: Extraktion [37]

3.3.1. Prinzip der Flüssig- Flüssig- Extraktion

Das Zustandekommen einer Extraktion hängt von der Art der Wechselwirkung zwischen Abgeber- und Aufnehmerphase ab. Ist sie nur rein physikalisch, wird von einer herkömmlichen Extraktion gesprochen und ihre Grundlage bildet der Nernst'sche Verteilungssatz, welcher in [37] wie folgt beschrieben wird: „Eine Molekülart, die sich in zwei unvermischbaren Flüssigkeiten unter Beibehaltung ihrer Molekülgröße nach den Gesetzen von Henry und Dalton löst, verteilt sich in ihnen derart, dass das Verhältnis der

Konzentrationen in den beiden Phasen unabhängig von der Gesamtmenge jedes der drei anwesenden Stoffe unverändert bleibt.“

Somit ergibt sich der Verteilungskoeffizient zu:

$$K_D(p, T) = \frac{c_{\text{Extrakt}}}{c_{\text{Raffinat}}} \quad (1)$$

K_D ... Nernst'scher Verteilungskoeffizient [1]

c_{Extrakt} ... Konzentration des Wertstoffes im Extrakt [$\frac{g}{L}$]

c_{Raffinat} ... Konzentration des Wertstoffes im Raffinat [$\frac{g}{L}$]

Ein hoher Wert des Verteilungskoeffizienten deutet auf eine gute Extraktion des jeweiligen Stoffes durch das verwendete Lösungsmittel hin.

Da bei einer Extraktion selten nur eine Komponente aus der Abgeberphase herausgelöst wird, enthält das Lösungsmittel nicht nur den erwünschten Wertstoff, sondern noch mindestens einen weiteren Stoff. Um eine Aussage bezüglich der Extraktion der beiden Komponenten zu treffen, werden die jeweiligen Verteilungskoeffizienten miteinander verglichen indem der Quotient gebildet wird. Daraus entsteht die Selektivität des Lösungsmittels für einen Stoff im Vergleich zu einem anderen und dies wird wie folgt definiert [38]:

$$S_{ij} = \frac{K_{D_i}}{K_{D_j}} \quad (2)$$

S_{ij} ... Selektivität des Lösungsmittels für die Komponente i [1]

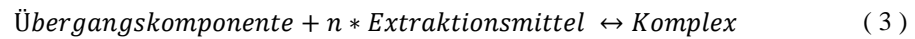
K_{D_i} ... Verteilungskoeffizient der Komponente i [1]

K_{D_j} ... Verteilungskoeffizient der Komponente j [1]

Nimmt die Selektivität für den Wertstoff einen Wert kleiner als eins ein, so bedeutet diese Tatsache, dass die unerwünschte zweite Komponente besser durch das Lösungsmittel extrahiert wird als der Wertstoff. Bei einem Wert der Selektivität von eins werden beide Komponenten gleich gut extrahiert und ein Wert größer als eins deutet auf eine bessere Abgabe des Wertstoffes an das Lösungsmittel im Vergleich zu dem zweiten Stoff hin.

3.3.2. Prinzip der Solvent- Reaktivextraktion

Die Wechselwirkung zwischen Abgeber- und Aufnehmerphase ist im Vergleich zur physikalischen Extraktion chemischer Natur und die Gleichgewichtskonstante (Formel(4)) des Reaktionssystems beschreibt nun das Extraktionsgleichgewicht.



$$K_{\text{Reaktivextraktion}} = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Übergangskomponente}] * [\text{Extraktionsmittel}]^n} \quad (4)^2$$

$K_{\text{Reaktivextraktion}}$... Gleichgewichtskonstante der Reaktivextraktion [1]

$[\text{Komplex}]$... Konzentration des gebildeten Komplexes $[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]$

$[\text{Extraktionsmittel}]$... Konzentration des Extraktionsmittels $[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]$

Das vorliegende Gleichgewicht einer Reaktivextraktion (Abbildung 3-11) kann in folgende Schritte gegliedert werden [31], [39]:

- Gleichgewicht der dissoziierten und undissoziierten Säure in der wässrigen Phase
- Verteilungsgleichgewicht zwischen der in der wässrigen Phase und in der organischen Phase gelösten freien Säure
- Komplexbildung der Säure mit dem Extraktionsmittel an der Phasengrenzfläche
- Gleichgewicht des in der organischen Phase gelösten Komplexes und des gebildeten Komplexes an der Phasengrenzfläche

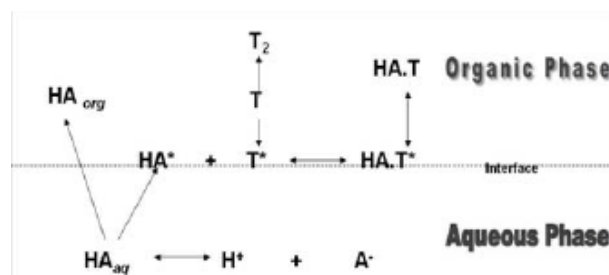


Fig. 3. Mechanism of chemical equilibrium HA: acid, T: extract ant

Abbildung 3-11: chemisches Gleichgewicht – Reaktivextraktion [31]

² [31]

Bei der Extraktion von Milchsäure mittels Aminen, welche in dieser Arbeit zur Anwendung kommen, beschreibt[20] in seiner Arbeit, dass vier Mechanismen die Reaktivextraktion bestimmen. Diese wären der Anionenaustausch, Ionenpaarformation, Wasserstoffbrückenbildung und Solvatation. Welche der vier Mechanismen bei der Reaktivextraktion bestimmend ist, hängt von dem verwendeten Amin ab. So wird zum Beispiel bei Aminen mit der gleichen oder höheren Basizität wie das Anion der zu extrahierenden Säure die Ionenpaarformation dominierend sein und bei der Extraktion von schwachen Basen die Wasserstoffbrückenbildung mit der undissoziierten Säure.

3.3.2.1. Einflussfaktoren auf die Reaktivextraktion von Carbonsäuren

3.3.2.1.1. pH- Wert der wässrigen Phase

Die Eigenschaft der Milchsäure, einer schwachen Säure mit einem pK_a - Wert von 3,86 [40], in Abhängigkeit des pH- Wertes in unterschiedlichem Maß zu dissoziieren, beeinflusst den Verteilungskoeffizient der Reaktivextraktion. So liegt bei einem pH- Wert von 2,3 der wässrigen Phase die Milchsäure zu 3% dissoziiert vor und nimmt bei einem pH- Wert von 4,7 73% an [41].

Die Abhängigkeit wird dadurch erklärt, dass Phosphor basierende Lösungsmittel und tertiäre Amine mit hohem molekularem Gewicht einen Säure- Amin- Komplex mit der undissoziierter Säure bilden. Da die Konzentration der dissoziierten Säure mit zunehmendem pH- Wert steigt [42], sinkt die Anzahl der Komplexe und somit verschlechtert sich auch der Verteilungskoeffizient der Extraktion. Dies wird in [22], [24], [28], [31], [40], [43]–[47] berichtet.

Werden hingegen quaternäre Amine, oder Amine mit quaternären Ammoniumsalzen für die Reaktivextraktion verwendet, wird eine Zunahme des Verteilungskoeffizienten mit steigendem pH- Wert auf ein Optimum ersichtlich [28], [31], [40], [47]. Dies beruht auf der Tatsache, dass diese Amine mit undissoziierter sowie dissoziierter Milchsäure reagieren und sie bei pH- Werten größer als pK_a der Säure bessere Verteilungskoeffizienten ergeben als tertiäre Amine.

3.3.2.1.2. Milchsäurekonzentration

Mehrere Autoren [22], [24], [41], [44], [45], [48] berichten in ihren Arbeiten, dass unabhängig von dem verwendeten Extraktionsmittel der Verteilungskoeffizient eine Abhängigkeit von der Milchsäurekonzentration der wässrigen Phase aufweist. So sinkt dieser mit zunehmender Konzentration.

Jedoch untersuchte [28] ein modifiziertes Amin, welches mit zunehmender Milchsäurekonzentration eine Steigerung des Extraktionsgrades aufweist. Hierfür wurde Aliquat 336 mit Ammoniumcarbonat vorbehandelt, um das Chloridanion durch ein Carbanion zu ersetzen.

3.3.2.1.3. Salzgehalt

Da Salze in der Fermentationsbrühe vorhanden sein können, wurde von [5], [50], [15] deren Einfluss auf die Reaktivextraktion untersucht. So wird berichtet, dass mit zunehmender Salzkonzentration in der wässrigen Phase der Verteilungskoeffizient sinkt und somit die Extraktion verschlechtert wird.

3.3.2.1.4. Temperatur

[28], [31], [40], [41], [45], [46], [48], [51] berichten in ihren Arbeiten, dass eine Erhöhung der Temperatur einen negativen Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten der Reaktivextraktion hat. Diese Abhängigkeit wurde bei ternären sowie quaternären Aminen beobachtet.

Der Grund für dieses Verhalten ist die Tatsache, dass die Reaktivextraktion von Milchsäure exotherm ist und somit verschlechtert eine Temperaturerhöhung die Extraktion.

3.3.2.1.5. Phasenverhältnis

Da die meisten Autoren die reaktive Extraktion von Milchsäure mit einem Phasenverhältnis von organischer zu wässriger Phase mit 1 durchführten, gibt es in der Literatur wenige Daten die eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von dem Phasenverhältnis veranschaulichen.

[9], [29], [18] untersuchten diesen Einfluss und kamen zu dem Schluss, dass mit zunehmendem Anteil an organischer Phase die Extraktion aufgrund der höheren Solvation des Säure- Amin- Komplexes begünstigt wird

3.3.2.1.6. Zeit

Die Reaktivextraktion von Milchsäure weist eine Abhängigkeit von der Extraktionszeit auf [45], [47]. Der Verteilungskoeffizient weist anfangs eine steile Zunahme auf und konvergiert nach einer gewissen Zeit auf einen bestimmten Wert.

Dieser Umstand ist des Weiteren nicht neu, da eine entsprechende Kontaktzeit der beiden vorliegenden Phasen notwendig ist, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

3.3.3. Darstellungsmöglichkeiten einer Gegenstrom- Extraktion

Bei einer Solvent- Extraktion handelt es sich um ein System mit mindestens drei Komponenten, die miteinander in Kontakt treten. Aufgrund dieser Tatsache ist die Kenntnis der gegenseitigen Löslichkeit von Interesse. Es wird unterschieden, ob zwischen Abgeberphase und Lösungsmittel eine vollständig Unlöslichkeit vorherrscht, oder sie sich teilweise ineinander mischen.

Vollständige Unlöslichkeit

Im Idealfall ist unabhängig von der Konzentration der Übergangskomponente keine Löslichkeit zwischen der Abgeberphase und des Lösungsmittels gegeben. Das Gleichgewichtsverhalten dieses Systems lässt sich mit Hilfe des Nernst'schen Vertengssatzes berechnen und in einem Beladungsdiagramm (Abbildung 3-12) darstellen.

Auf der Abszisse des Diagrammes wird die Beladung des Trägerstoffes, X, mit der Übergangskomponente aufgetragen und die Ordinate stellt die Beladung des Lösungsmittels, Y, mit dem Wertstoff dar. Da in der Extraktion des Öfteren die Beladung auf die Massen der Phasen bezogen wird, lautet diese wie folgt:

$$X = \frac{m_{\text{Übergangskomponente}}}{m_{\text{Trägerstoff}}} \quad (5)$$

$$Y = \frac{m_{\text{Übergangskomponente}}}{m_{\text{Lösungsmittel}}} \quad (6)$$

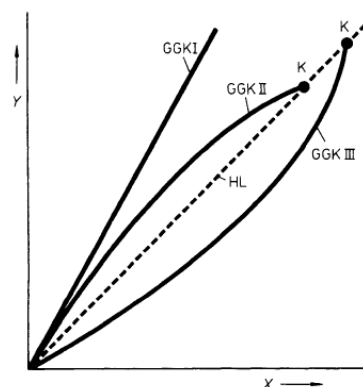


Abbildung 3-12: Beladungsdiagramm ³

Besitzt das Stoffsystem einen konstant bleibenden Verteilungskoeffizienten wird dieses Verhalten in einem Beladungsdiagramm durch eine lineare Gleichgewichtskurve dargestellt

³ [15]

(Kurve GGK I, Abbildung 3-12). Weist die Gleichgewichtskurve hingegen keinen linearen Verlauf auf, so handelt es sich um einen konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten, welcher in Abbildung 3-12 mit den Linien GGK II und GGK III veranschaulicht ist.

Sollten die Konzentrationen der wässrigen und organische Phase ident sein, ist eine Extraktion nicht mehr möglich und die Gleichgewichtskurve schneidet die Hilfslinie, welche den Zustand $X = Y$ darstellt. Dieser Schnittpunkt wird als kritischer Punkt bezeichnet und in Abbildung 3-12 mit einem K gekennzeichnet.

Löslichkeit

Weist ein ternäres Stoffsystem eine Mischbarkeit untereinander auf, so wird das Gleichgewicht zweckdienlich in einem gleichseitigen Dreieck, dem Gibbs'schen Dreieck, dargestellt (Abbildung 3-13).

Dabei stellen die Ecken die reinen Stoffe dar und die Anordnung dieser wird in der Extraktion vereinbarungsgemäß so vorgenommen, dass sich der Trägerstoff (T) in der unteren linken Ecke und das Lösungsmittel (L) sich in der rechten unteren Ecke befinden. Somit wird die Übergangskomponente (S), beziehungsweise der Wertstoff, in der oberen Ecke des Dreiecks aufgetragen. Die jeweiligen Dreiecksseiten geben die Zusammensetzung des binären Gemisches an und die Fläche innerhalb des Dreieckes entspricht der Komposition eines ternären Gemisches. Des Weiteren sind in dieser Darstellungsform keine Beladungen aufgetragen, sondern Massen- bzw. Stoffmengenanteile, die eine leichte und schnelle Ablesbarkeit der verschiedenen Konzentrationen ermöglichen.

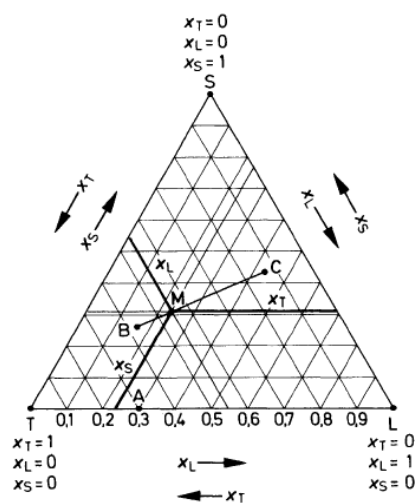


Abbildung 3-13: Gibbs'sches Dreieck [15]

Die Bestimmung der Zusammensetzung einer Phase innerhalb des Dreieckes erfolgt durch das Verschieben der Dreiecksseiten durch diesen Punkt. Dadurch ist es möglich die jeweiligen Stoffkonzentrationen grafisch zu ermitteln.

Werden nun zwei Phasen, B und C, miteinander vermischt, entsteht ein Mischungspunkt, welcher üblicherweise mit M gekennzeichnet wird und eine bestimmte Zusammensetzung aufweist. Die Ermittlung dieser kann auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden. Einerseits lässt sich die Lage des Mischungspunktes aus den Mengenbilanzen berechnen und andererseits mit Hilfe des Hebelgesetzes grafisch ermitteln.

Die Voraussetzung für die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist das Vorhandensein einer Mischungslücke zwischen dem Trägerstoff und dem Extraktionsmittel. Diese Lücke, welche eine Entmischung beider Phasen darstellt, wird in dem Dreiecksdiagramm durch die Binodalkurve, Löslichkeitskurve, gekennzeichnet. Oberhalb dieser Kurve liegt ein Einphasengebiet vor und unterhalb dieser herrscht ein Zweiphasengebiet, welches für die Extraktion von Bedeutung ist.

Befindet sich nun eine Mischung des ternären Stoffsystems unterhalb der Binodalkurve (Punkt M, Abbildung 3-14) zerfällt es in zwei flüssige Phasen, deren Zustandspunkte auf der Löslichkeitskurve liegen (Punkte R und E, Abbildung 3-14). Diese Phasen stehen im Gleichgewicht und deren Verbindungslinie wird Konode genannt. Der Verlauf einer Konode lässt Schlüsse auf den Verteilungskoeffizient zu, da eine horizontale Lage der Verbindungslinie einem K_D - Wert von 1 entspricht. Bei einer geneigten Konode ist der Verteilungskoeffizient je nach Neigungsrichtung größer oder kleiner als 1.

Der kritische Punkt K stellt den Zusammenfall der Konoden dar und unterteilt die Binodalkurve in zwei Äste. Der Verlauf der Löslichkeitskurve rechts von dem kritischen Punkt stellt alle möglichen Zusammensetzungen der Extraktphase dar und der linke Ast entspricht den Zusammensetzungen der Raffinatphase.

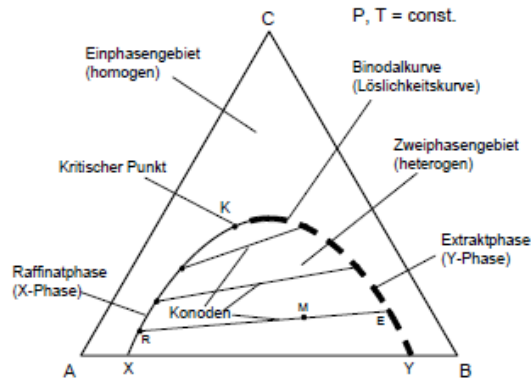


Abbildung 3-14: Gibbs'sches Dreieck – Gleichgewicht [37]

Als Beispiel für ein Dreiecksdiagramm, welches für eine Extraktionsaufgabe verwendet wurde, stellt Abbildung 3-15 das ternäre Stoffsystem H₂O+ LA/ 1-Decanol bei einer Temperatur von 25°C und bei atmosphärischem Druck dar. Es ist ersichtlich, dass Decanol eine große Mischungslücke aufweist und somit eine grundlegende Voraussetzung für den Gebrauch als Extraktionsmittel für Milchsäure erfüllt. Jedoch lässt die Neigung der Konoden darauf schließen, dass der Verteilungskoeffizient für Milchsäure kleiner als 1 ist und somit keine ausreichend gute Extraktion zu erwarten ist.

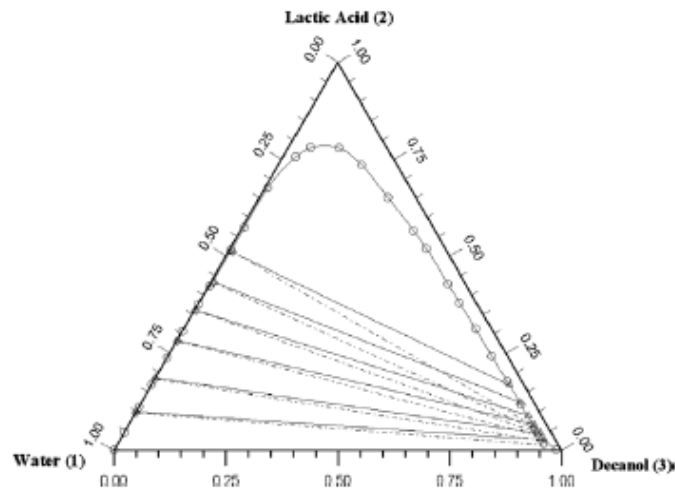


Abbildung 3-15: Dreiecksdiagramm - H₂O+LA/ Decanol [52]

3.3.4. Bilanzierung einer Gegenstrom- Extraktion

Abbildung 3-16 veranschaulicht eine im Gegenstrom geführte Extraktionskolonne mit drei Stufen. Der Feedmassenstrom, welcher als Abgeberphase für dieses Beispiel dient, wird am Kolonnenkopf eingebracht und das Lösungsmittel durchströmt die Kolonne von unten nach oben. Die Bilanzierung dieser Gegenstromkolonne erfolgt mit den nachstehenden Gleichungen [15]:

Massenbilanz der Übergangskomponente über die gesamte Kolonne

$$\dot{L}_T * (Y_\omega - Y_\alpha) = \dot{T} * (X_\alpha - X_\omega) \quad (7)$$

Keine Mischbarkeit von Träger und Lösungsmittel (konstante Massenströme) führt zu der erforderlichen Lösungsmittelmenge

$$\dot{L}_T = \dot{T} * \frac{X_\alpha - X_\omega}{(Y_\omega - Y_\alpha)} \quad (8)$$

Zusammenhang zwischen Trägerbeladung und Lösungsmittelbeladung in einem beliebigen Kolonnenquerschnitt nach Bildung der Massenbilanz der Übergangskomponente am oberen Teil der Kolonne

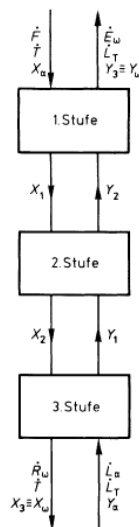
$$Y = \frac{\dot{T}}{\dot{L}_T} * X + Y_\omega - \frac{\dot{T}}{\dot{L}_T} * X_\alpha \quad (9)$$


Abbildung 3-16: Bilanzierung – Gegenstromkolonne [15]

Wird mit einem Beladungsdiagramm (Abbildung 3-17) gearbeitet, können die Beladungen des Trägerstoffes sowie des Lösungsmittels eingetragen werden. Dabei beschreibt Formel (9) die Gleichung der Bilanz- oder Arbeitsgeraden, BG, welche die Punkte (X_α/Y_α) und (X_ω/Y_ω) verbindet. Die Steigung dieser Geraden ist durch Gleichung (10) gegeben.

$$\tan \alpha = \frac{\dot{T}}{\dot{L}_T} \quad (10)$$

Eine wichtige Größe der Gegenstromextraktion ist das Lösungsmittelverhältnis, Gleichung (11), da sie die Steigung der Arbeitsgeraden festlegt und einen für die Extraktionsaufgabe bestimmten Wert nicht unterschreiten darf.

$$v = \frac{1}{\tan \alpha} = \frac{\dot{L}_T}{\dot{T}} \quad (11)$$

Das Einstellen des Mindestlösungsverhältnisses würde ein Phasengleichgewicht zwischen eintretendem Gemisch und austretender Extraktphase bedeuten, welches nur durch unendlich viele Trennstufen oder unendlich lange Kontaktzeit erreicht werden könnte. Dieser Mindestwert kann nach Formel (12) berechnet werden.

$$v_{min} = \frac{X_\alpha - X_\omega}{Y_{\omega max} - Y_\alpha} \quad (12)$$

Somit muss das Lösungsmittelverhältnis v größer als v_{min} gewählt werden und wird in der Regel mit einem Faktor von 1,3 multipliziert.

$$v = Faktor * v_{min} \quad (13)$$

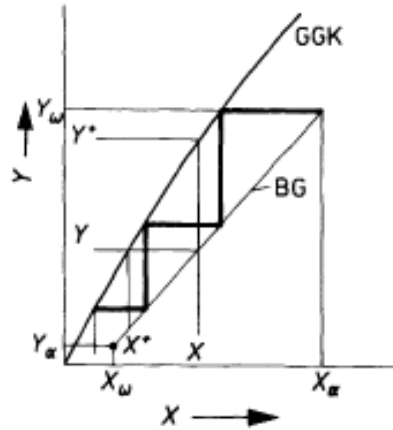


Abbildung 3-17: Bilanzierung – Beladungsdiagramm [15]

Die Anzahl der erforderlichen theoretischen Trennstufen für ein bestimmtes Extraktionsproblem lässt sich mit bekanntem Verlauf der Gleichgewichtskurve und der Bilanzgeraden mit Hilfe eines Treppenzuges, welcher zwischen diesen beiden Funktionen eingezeichnet wird, bestimmen (Abbildung 3-17). Zudem lässt sich im Idealfall eines konstanten Verteilungskoeffizienten in den Grenzen $X_a \geq X \geq X_w$ die theoretische Trennstufenanzahl wie folgt berechnen [53]:

$$n_{th} = \frac{\ln\left[(\varepsilon-1) \cdot \left(\frac{X_a}{X_w} + \frac{Y_a}{X_w}\right) + 1\right]}{\ln(\varepsilon)} - 1 \quad (14)$$

$$\text{mit } \varepsilon = \frac{K_D \cdot L_T}{\dot{T}} = K_D \cdot v \quad (15)$$

3.3.5. Lösungsmittelauswahl

Für die Auswahl des entsprechenden Lösungsmittels für eine herkömmliche, physikalische Extraktionsaufgabe werden in [15] folgende Eigenschaften angeführt, welche das Lösungsmittel aufweisen sollte, um gute Ergebnisse des Trennprozesses zu erreichen.

- Ausreichend große Aufnahmekapazität für die Übergangskomponente (günstiges Verteilungsgleichgewicht)
- Hohe Selektivität
- Möglichst geringe Mischbarkeit von Träger und Lösungsmittel
- Leichte Abtrennbarkeit des Lösungsmittels aus der Extraktphase (große Unterschiede der Siedepunkte von Lösungsmittel und Übergangskomponente, keine Azeotropenbildung zwischen beiden)
- Großer Dichteunterschied zwischen schwerer und leichter Phase zur Vereinfachung der Phasentrennung und zur Vermeidung von Emulsionen
- Angepasste Grenzflächenspannung (niedrige Grenzflächenspannung begünstigt die Bildung kleiner Tropfen und fördert Emulgierungstendenzen, zu hohe Grenzflächenspannung führt zur Bildung großer Tropfen mit entsprechend verschlechtertem Stofftransport)
- Geringe Viskosität (eine zu hohe Viskosität verschlechtert die fluiddynamische und Stofftransportsituation)
- Niedriger Dampfdruck bei Arbeitstemperatur zur Vermeidung von Verlusten durch Lösungsmittelverdunstung
- Ausreichende thermische und chemische Stabilität
- Keine Korrosivität, keine sicherheitsbedenklichen und umweltbelastenden Eigenschaften
- Gute Verfügbarkeit, geringer Preis

Da Milchsäure mithilfe einer reaktiven Extraktion von der wässrigen Phase getrennt werden soll, gelten für die Auswahlkriterien des Lösungsmittels dieses Prozesses noch zusätzliche Parameter:

- Geringe bis keine Toxizität gegenüber den Mikroorganismen in der Fermentationsbrühe
- Bildung eines reversiblen Komplexes
- Geringe bis keine Wasserlöslichkeit des Komplexes [50]

3.3.5.1. Reaktivextraktion von Milchsäure

Im Allgemeinen lässt sich die Extraktion von Carbonsäuren in drei Gruppen einteilen [34]:

- Extraktion durch Solvatation mit am Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff- Extraktionsmittel
- Extraktion durch Solvatation mit am Phosphor gebundenem Sauerstoff- Extraktionsmittel
- Extraktion durch Protonentransfer oder durch Ionenpaar-Formation durch aliphatische Amine mit hohem molekularem Gewicht

Da Amine, welche die höchsten Verteilungskoeffizienten für die Reaktivextraktion von Milchsäure aufweisen, als Extraktionsmittel gewählt wurden, wird in diesem Kapitel näher auf diese Gruppe eingegangen und einige Auswahlkriterien für die Extraktion erörtert.

Amine können bis zu vier Alkylgruppen besitzen, welche unterschiedliche Eigenschaften für die Reaktivextraktion aufweisen. So haben zum Beispiel primäre und sekundäre Amine eine höhere Wasserlöslichkeit als tertiäre. Zudem bilden sie Säure- Amin- Komplexe aus, die irreversibel sind und somit bei der Reextraktion nur schwer aus der organischen Phase gelöst werden können [54]. Ein weiterer Grund für die Verwendung von Aminen mit mehr als zwei Alkylgruppen ist die zunehmende Basizität dieses Moleküls, welche einen positiven Effekt auf die Reaktivextraktion von Carbonsäuren aufweist.

Nicht nur die Anzahl der Alkylgruppen beeinflusst die Basizität, sondern auch deren Kettenlänge. So wird in [51] berichtet, dass mit zunehmender Kohlenstoffanzahl der Gruppen die Polarität und Basizität steigt, welche sich beide positiv auf die Extraktion auswirken. Jedoch wird auch erwähnt, dass ab einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen sterische Effekte auftreten und dadurch die Extraktion verschlechtert wird. Desweiteren wird in [43] geschildert, dass tertiäre Amine mit einer Kettenlänge unter 6 Kohlenstoffatomen schlechte Eigenschaften für die Reaktivextraktion von Milchsäure aufweisen und somit nicht als Extraktionsmittel geeignet sind.

Mit diesen Erkenntnissen sollten tertiäre und quaternäre Amine mit einer Kettenlänge von 6 bis 8 Kohlenstoffatomen für die Gewinnung von Milchsäure aus der Fermentationsbrühe geeignet sein, jedoch wird in [47] erwähnt, dass bei einem pH- Wert der wässrigen Phase unter dem pK_a -Wert der Milchsäure tertiäre Amine vor quaternären Aminen bevorzugt werden sollten, da sie höhere Verteilungskoeffizienten aufweisen. Bei pH- Werten größer als dem pK_a -Wert empfiehlt es sich hingegen quaternäre Amine zu verwenden. Die Erklärung hierfür wird in Kapitel 3.3.2.1.1 beschrieben.

Des Weiteren wird in [47] berichtet, dass eine Mischung aus tertiären und quaternären Aminen über einen breiten pH- sowie Milchsäurekonzentrationsbereich bessere

Verteilungskoeffizienten aufweist als die jeweils einzelnen Amine.

Ein weiterer Ansatz beschäftigt sich mit der Tatsache, dass modifizierte Amin-Extraktionsmittel bessere Verteilungskoeffizienten aufweisen als herkömmliche. Hierfür wurde in [28] das Chlorid- Anion des quaternären Amins Aliquat 336 durch ein Kohlenstoffanion ersetzt, welches für die Extraktion von Milchsäure bessere Ergebnisse lieferte.

Streckmittel:

Langkettige Amine mit hohem molekularem Gewicht benötigen aufgrund ihrer hohen Viskosität ein Streckmittel, um diese herabzusetzen und somit für den Gebrauch in einer Extraktionskolonne geeignet zu sein [20]. Diese können in aktive und inerte Gruppen unterteilt werden [55].

Unter einem aktiven Streckmittel versteht man jenes das eine funktionelle Gruppe aufweist, welche die Extraktion positiv beeinflusst. So wird zum Beispiel aufgrund des polaren Charakters dieses Streckmittels die Löslichkeit des Säure- Amin- Komplexes in der organischen Phase erhöht und dadurch der Verteilungskoeffizient gesteigert. Diese Steigerung kann einem Faktor von bis zu 100 erreichen [55]. Desweiteren wird die Stabilität des Komplexes sowie die Basizität des verwendeten Amins erhöht [43].

Zu dieser Gruppe gehören Alkohole, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ketone und halogenierte aromatische Lösungsmittel [51].

Inerte Streckmittel hingegen beeinflussen den Extraktionsmechanismus nicht, sondern sind nur für die Einstellung der gewünschten physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Viskosität zuständig. Zu dieser Gruppe unpolarer Streckmittel gehören Alkane, Benzene und alkylsubstituierte Aromate [23].

Der Einfluss auf das verwendete Amin ist bei beiden Gruppen verschieden. So wird zum Beispiel der Verteilungskoeffizient mit Zunahme der Kettenlänge in Anwesenheit eines aktiven Streckmittels erhöht und in einem inerten Streckmittel gesenkt [10], [31], [41], [56], [57]. Jedoch weist die Verwendung aktiver Streckmittel einen Nachteil auf. Dieser wäre der schlechte Verteilungskoeffizient der Reextraktion aufgrund der verbesserten Löslichkeit des Säure- Amin- Komplexes in der organischen Phase. Um die Regeneration des Lösungsmittels zu verbessern ist eine Mischung aus aktiven und inerten Streckmitteln notwendig, welche jedoch die Extraktion verschlechtert, aber in der Gesamtbilanzierung, Extraktion und Reextraktion, bessere Extraktionswirkungsgrade liefert [56].

3.3.6. Apparateübersicht

Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl an verschiedenen Apparaturen zur Flüssig- Flüssig-Extraktion entwickelt, verbessert und im industriellen Maßstab verwirklicht. Um eine Übersicht der vielen vorhandenen Apparate zu erhalten, wurde ein erster Stammbaum im Jahr 1978 [58] mit den bekannten Kategorien erstellt. Dieser Stammbaum wurde stets aktualisiert und weist heutzutage die Form auf, welche in Abbildung 3-18 dargestellt ist.

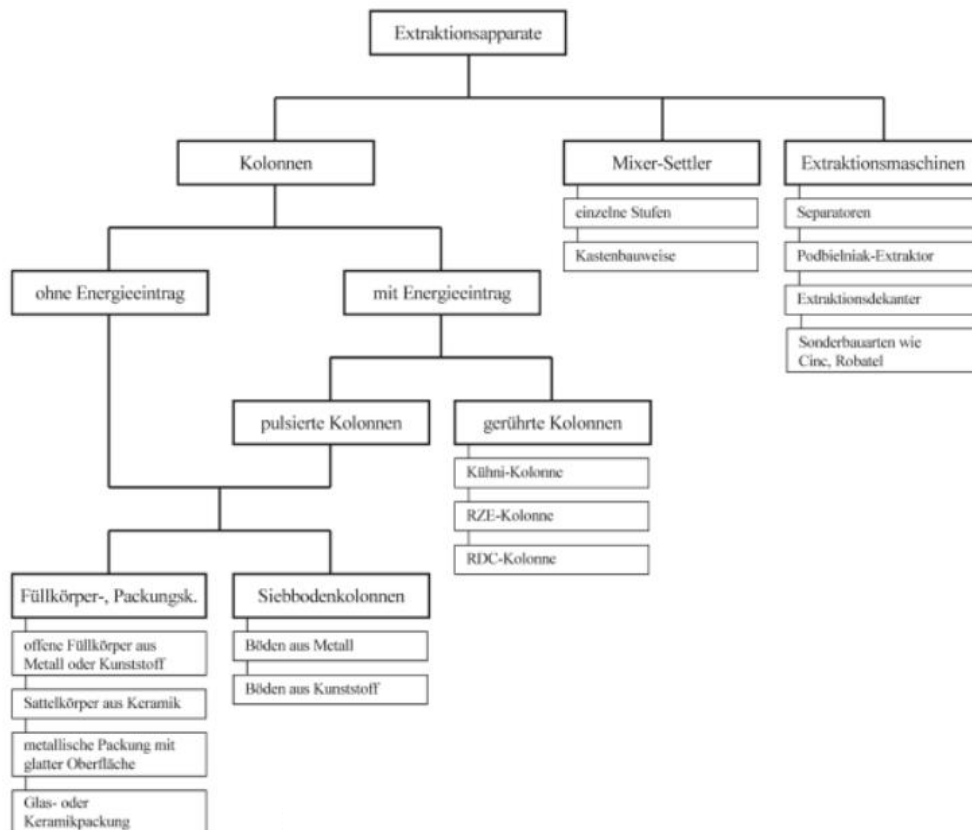


Abbildung 3-18: Apparateübersicht – Stammbaum [59]

Aufgrund der großen Auswahl an Apparaturen zur Flüssig- Flüssig Extraktion werden in den nachfolgenden Kapiteln einige Bauweisen vorgestellt sowie ihre Vor- und Nachteile erwähnt.

3.3.6.1. Kolonnen

In einer Extraktionskolonne werden zwei Phasen, Abgeber- und Aufnehmerphase, mit einander in Kontakt gebracht. Dabei können die Phasen im Gleich- oder Gegenstrom fließen, welche anschließend in einem Abscheider voneinander getrennt werden.

Extraktionskolonnen werden in zwei Kategorien, ohne Energiezufuhr und mit Energiezufuhr, unterteilt.

Kolonnen ohne Energiezufuhr

Typen

- Sprühkolonne (einfachster Typ)
- Füllkörperkolonne
- Kolonnen mit geordneter Packung
- Bodenkolonnen (mit und ohne Ablaufschacht)

Vorteile [59]

- Freie Wahl der Dispersionsrichtung ohne zusätzlichen Aufwand
- Verschiedene Einbauten können verwendet werden
- Schnelles Wechseln der Einbauten möglich

Nachteile [59]

- Einsatz hängt sehr stark von dem verwendeten Stoffsystem und seinen physikalischen Eigenschaften ab
- Eine bestimmte Tropfengröße lässt sich mit einem einfachen Zerteilorgan nicht unterschreiten

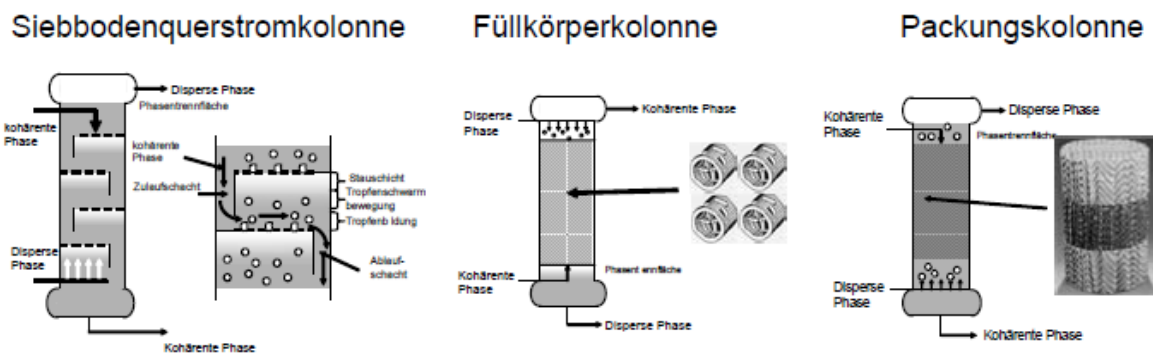


Abbildung 3-19: Apparateübersicht – Beispiele für Kolonnen ohne Energiezufuhr [37]

Kolonnen mit Energiezufuhr

Arten der Energiezufuhr

- Rührorgane
- Vibrierende Bewegungen der Einbauten
- Pulsation des Kolonneninhaltes

Bei gerührten Kolonnen wird mechanische Energie durch auf einer zentralen Welle sitzendes Rührorgan eingebracht. Die Kolonne besitzt Rotor- und Statorbleche, welche Öffnungen für den Durchtritt beider Phasen aufweisen und kammerförmig unterteilt sind.

Pulsierte Kolonnen werden mit Hilfe eines Pulsators betrieben, welcher sich am Fuß der Extraktionskolonne befindet und die Flüssigkeitssäule rhythmisch auf und ab bewegt.

Werden die Einbauten in Bewegung gebracht, welche durch am Kolonnenkopf montierte Aggregate hervorgerufen wird, spricht man von Kolonnen mit vibrierenden Einbauten.

Typen

- Gerührte Kolonnen
 - Rotating- Disc- Contactor (RDC)
 - Kühni- Kolonne
- Kolonnen mit vibrierenden Einbauten
 - Karr- Kolonne
- Pulsierte Kolonnen
 - Pulsierte Füllkörperkolonne (PFK)
 - Pulsierte Packungskolonne (PPPK)
 - Pulsierte Siebbodenkolonne (PSE)

Vorteile gegenüber Kolonnen ohne Energiezufuhr [59]

- Steigerung der Trenneffizienz durch Dissipation von Energie in der Kontaktzone
- Kleinere und einheitlichere Tropfengröße
- Höhere Belastungen möglich
- Quervermischung wird durch den Energieeintrag unterstützt
- Können bei Stoffsystemen mit hoher Viskosität eingesetzt werden

Nachteile gegenüber Kolonnen ohne Energiezufuhr [59]

- Kein einfacher und schneller Wechsel der Einbauten möglich
- Zusätzlicher Energieverbrauch

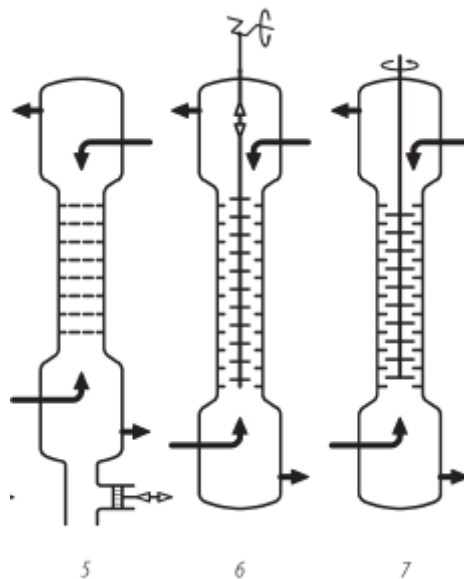


Abbildung 3-20: Apparateübersicht – Beispiele für Kolonnen mit Energiezufuhr (5 PSE; 6 Karr; 7 RDC) [60]

3.3.6.2. Mischer- Abscheider

Ein Mischer- Abscheider- Extraktor besteht aus zwei Bereichen. Dem Mischbereich, in dem ein Rührorgan installiert ist, welcher die beiden Phasen ansaugt und dispergiert, sowie dem Abscheidebereich, in dem die Trennung in zwei homogene Phasen und der Austritt aus dem Apparat erfolgen.

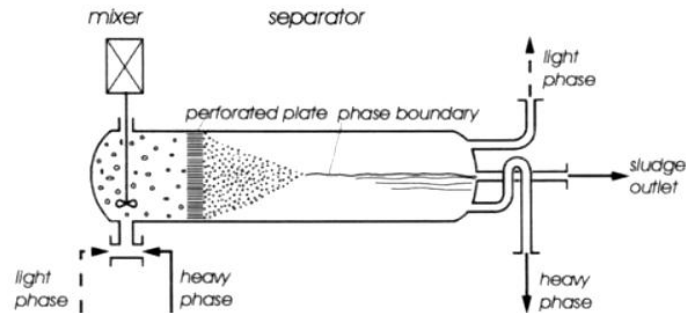


Abbildung 3-21: Apparateübersicht - Mischer- Abscheider ⁴

Vorteile [59]

- Ein Mischer- Abscheider entspricht bei korrekter Auslegung einer theoretischen Stufe
- Absatzweiser Betrieb möglich
- Bei geringen Verweilzeitenanforderungen reicht eine Mischpumpe statt einem Mischbehälter

Nachteile [59]

- Dispersionsrichtung kann nur mit zusätzlichem Aufwand frei gewählt werden
- Sehr große Apparatvolumen notwendig, welche zu hohen Investitionskosten führen
- Großer Platzbedarf
- Im Vergleich zu Kolonnen liegt ein höherer Regelungs- und Verrohrungsaufwand vor

⁴http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/lik_tex/classes_stud/en/pharm/prov_pharm/ptn/Industrial%20drugs%20technology/4/Material%20to%20pract%202.htm (13.05.2014 13:05)

3.3.6.3. Extraktionsmaschinen

Bei diesen Extraktoren wird im Vergleich zu anderen Apparatetypen dem Stoffsystem wesentlich mehr Energie zugeführt. Die verschiedenen Unterkategorien der Extraktionsmaschinen mit ihren Apparatetypen sehen wie folgt aus:

- Separatoren
 - Kammerseparator
 - Tellerseparator
- Zentrifugalextraktoren
 - Podbielniak- Extraktor
- Extraktionsdekanter

Separatoren arbeiten nach dem Mischer- Abscheider- Prinzip, jedoch erfolgt hierbei die Phasentrennung durch Zentrifugalkräfte. Diese Kräfte machen sich auch die Zentrifugalextraktoren zur Nütze, denn die Phasenmischung, der Phasengegenstrom und die Phasentrennung werden im Fliehkraftfeld erzwungen. Bei den Extraktionsdekantern durchströmen beide Phasen nach der Extraktion entsprechende Trennzonen und werden separat voneinander aus dem Apparat ausgetragen.

Vorteile [58], [59]

- Separatoren
 - Eignen sich für Stoffsysteme mit kleinen Dichtedifferenzen $\Delta\rho \geq 20\text{kg/m}^3$
 - Geeignet für Stoffsysteme mit kurzen Verweilzeitenanforderungen
 - Eine theoretische Trennstufe pro Maschine kann bei entsprechender Auslegung erreicht werden
- Zentrifugalextraktoren
 - Es können max. bis zu vier theoretische Trennstufen erreicht werden
 - Geringe Betriebsinhalte
 - Geeignet für Stoffsysteme mit kurzen Verweilzeitenanforderungen
 - Hohe Durchsätze möglich (bis zu $130\text{ m}^3/\text{h}$)

Nachteile [58], [59]

- Separatoren
 - Störanfällig
 - Wartungsintensiv
 - Hohe Anschaffungskosten
- Zentrifugalextraktoren
 - Vordruck von 4 bis 7 bar notwendig, um Druckverluste und Zentrifugalkräfte zu überwinden
 - Nicht zur Verarbeitung von Emulsionen geeignet
 - Eine Dichtedifferenz des Stoffsystems von $\Delta\rho \geq 50\text{kg/m}^3$ ist erforderlich

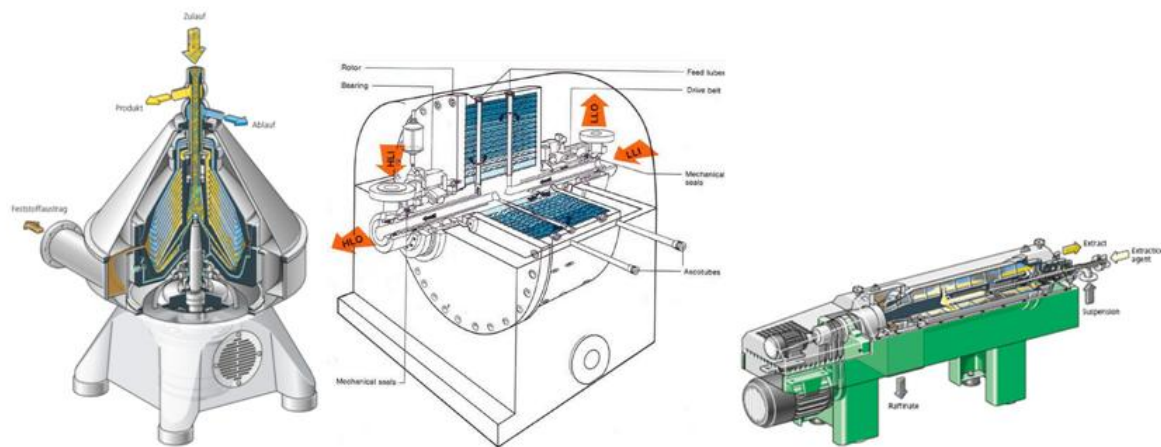


Abbildung 3-22: Apparateübersicht - Extraktionsmaschinen
(Separator; Zentrifugalextraktor; Extraktionsdekanter)⁵

⁵ <http://www.westfalia-separator.com/de/produkte/separatoren.html>(13.05.2014 15:02)

<http://www.bphs.net/HistoryOfKeyBusinesses/Chemical/images/Chemical18.jpg>(20.08.2014 16:32)

<http://www.westfalia-separator.com/de/produkte/dekanter/extraktions-dekanter.html>(13.05.2014 15:38)

3.3.6.4. Auswahlschema

Durch die Arbeit mehrerer Forscher, welche Daten verschiedener Laborversuche mit unterschiedlichen Extraktortypen auswerteten, wurde ein Auswahlschema (Abbildung 3-23) für die erste Vorauswahl entwickelt. Dieses Schema bietet keinen endgültig optimalen Apparatetyp, sondern soll nur veranschaulichen welche Typen für die zu untersuchende Extraktionsaufgabe nicht geeignet sind und nicht berücksichtigt werden müssen. Jedoch kann je nach Stoffsystem eine Modifizierung des ausgewählten Extraktors notwendig sein, um eine entsprechende Trennleistung zu erreichen.

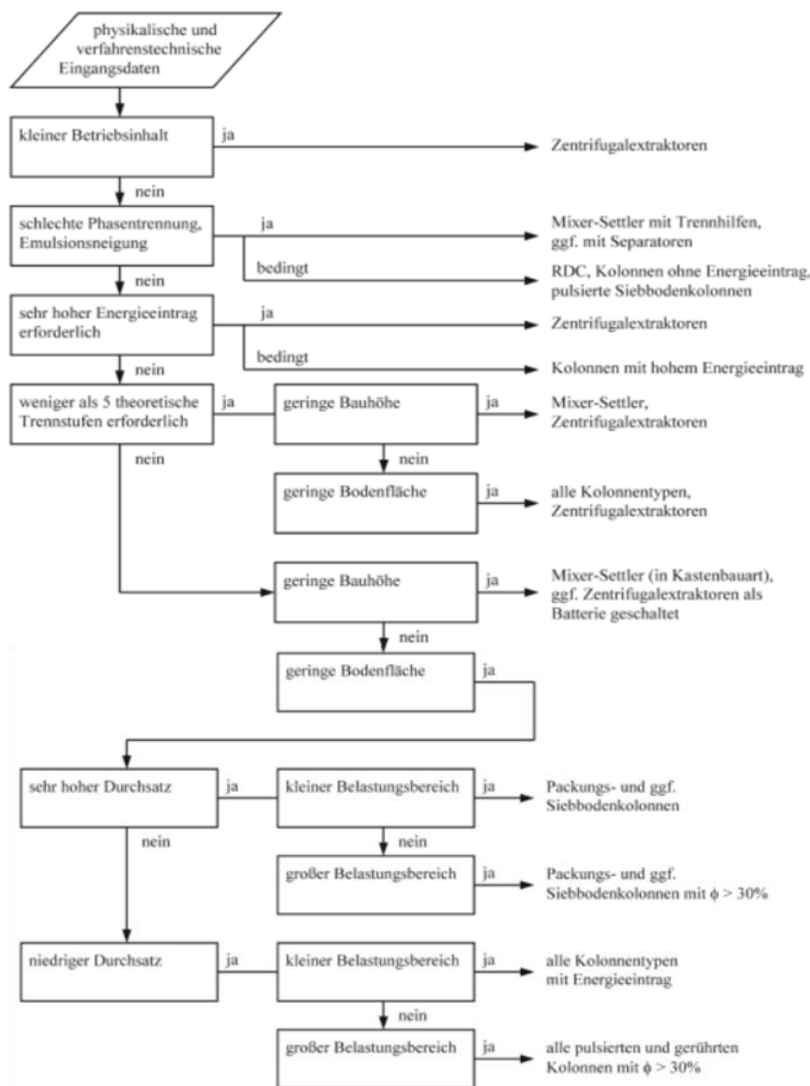


Abbildung 3-23: Auswahlschema – Extraktor [59]

3.3.7. Betriebsweise einer pulsierten Extraktionskolonne

Eine pulsierte Extraktionskolonne weist mehrere Parameter auf, welche vor beziehungsweise während des Betriebes eingestellt werden können. Deren Auswahlkriterien werden in den nachfolgenden Kapiteln erörtert und das An- sowie Abfahren einer Extraktionskolonne beschrieben.

3.3.7.1. Wahl der dispersen Phase

Die Flüssig- Flüssig- Extraktion weist ein System auf, in dem zwei flüssige Phasen miteinander in Kontakt gebracht werden und dadurch in einer Kolonne zwei Phasenregime entstehen. Diese werden in eine kontinuierliche und eine disperse Phase unterteilt.

Das Erscheinungsbild der dispersen Phase ist die Tropfengestalt, welche durch das Zerteilen an den Kolonneneinbauten hervorgerufen wird. Dabei bewegt sie sich in Form von Tropfenschwärmen durch die zusammenhängende, kontinuierliche, Phase.

Wird nun eine der beiden Phasen, Abgeber- oder Aufnehmerphase, als disperse Phase gewählt, sollten folgende Auswahlkriterien berücksichtigt werden [15], [37], [59].

- Übergangskomponente sollte von der kontinuierlichen an die disperse Phase übertragen werden (Marangoni- Effekt)
- Dispergierung des größeren Mengenstroms zur Erzielung einer möglichst großen Stoffaustauschfläche
- Die zähere Phase sollte dispergiert vorliegen, um einen möglichst hohen Durchsatz zu erhalten
- Dispergierung der Phase mit der kleineren Oberflächenspannung zur Verringerung des Energieeintrages
- Die teurere, giftigere oder explosionsgefährliche Phase sollte dispergiert vorliegen, da der Hold- Up üblicherweise nur maximal 30% beträgt
- Dispergierung der Phase, welche die Einbauten der Kolonne nicht benetzt (Verhinderung der Koaleszenz)
- Dispergierung der organischen Phase
- Dispergierung der feststoffhaltigen Phase

3.3.7.2. Kolonnenbetriebspunkte

Der Betrieb einer pulsierten Kolonne lässt einige frei wählbare Parameter zu. So kann je nach Extraktionsaufgabe gewählt werden welche der beiden vorliegenden Phasen dispergiert beziehungsweise kontinuierlich in der Kolonne geführt wird. Zudem kann zwischen drei Betriebsbereichen unterschieden werden, welche in Abbildung 3-24 dargestellt sind und in Abhängigkeit der Pulsationsintensität, dem Produkt aus Hublänge a und Hubfrequenz f , auftreten.

So entstehen bei geringem Energieeintrag durch den Pulsator große Tropfen in der Kolonne beim Durchtreten der Siebböden, welche unter dem nächstgelegenen Boden koaleszieren, da nur die kontinuierliche Phase beim Abwärtshub durch die Löcher bewegt wird und somit die disperse Phase am Durchtreten hindert. Der Grund für dieses Verhalten ist die hohe Sedimentationsgeschwindigkeit, die die Tropfen noch vor Abschluss des Pulsationszyklus unter den nächsten Boden transportiert. Dieser Bereich, welcher abwechselnd aus Dispersions- und Koaleszenzvorgängen besteht, wird als **Mixer-Settler** bezeichnet.

Wird die Pulsationsintensität erhöht, verringert sich die Tropfengröße und dadurch sinkt die Sedimentationsgeschwindigkeit wiederum. Die Tropfen haben aufgrund des verkürzten Pulsationszyklus keine Zeit sich unter den Böden vollständig zu sammeln sowie zu koaleszieren. Es entsteht deshalb am unteren Totpunkt des Zyklus eine mehr oder weniger dichtgepackte Tropfenschicht. Durch den Abwärtshub wird die Sedimentation der restlichen Tropfen verlangsamt sowie ein Mitreißen einiger Tropfen mit der kontinuierlichen Phase verursacht. Dieser Bereich wird als **Dispersionsbereich** bezeichnet.

Der **Emulsionsbereich** zeichnet sich durch eine höhere Pulsationsintensität ab, welche eine weitere Verkleinerung des Tropfendurchmessers nach sich zieht und kaum ein visueller Unterschied zwischen den einzelnen Schritten eines Pulsationszyklus zu erkennen ist. In diesem Bereich kann es zu sehr starker axialer Vermischung kommen, welche sich negativ auf die Trennleistung der Kolonne auswirkt. Dieses Verhalten wird dadurch verursacht, dass die kleinen Tropfen der dispersen Phase bei dem Abwärtshub durch die Siebböden nach unten mitgerissen werden. Dadurch kann sich die Kolonne im Extremfall wie nur eine theoretische Trennstufe verhalten.

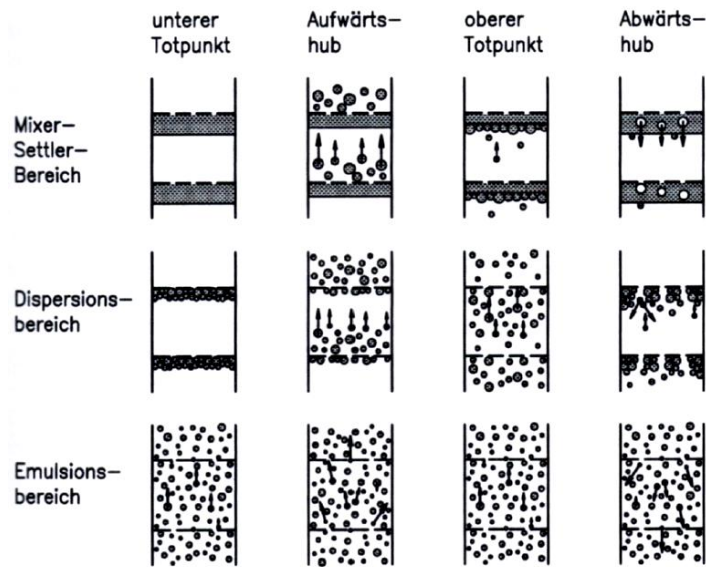


Abbildung 3-24: Betriebspunkte – Beschreibung [61]

Eine pulsierende Kolonne weist nicht nur die drei oben beschriebenen Bereiche auf, sondern besitzt noch zwei weitere, die während des Betriebes vermieden werden sollten.

Einer davon ist der **Flutbereich**. Als Fluten wird die Umkehr der Sedimentationsrichtung der jeweiligen Phase bezeichnet, welche mit Austritt dieser aus der Kolonne verbunden ist. So wird zum Beispiel die Flüssigkeit mit geringerer Dichte nicht am Kolonnenkopf austreten, sondern fließt am unteren Auslauf mit der schwereren Phase aus der Kolonne.

Abbildung 3-26 veranschaulicht den schematischen Verlauf einer Flutkurve. Dabei sind zwei Gründe für das Fluten einer Kolonne verantwortlich. Wird zum Beispiel bei einer Pulsationsintensität, welche in dem Mixer- Settler- Bereich liegt, der Volumenstrom erhöht, kommt es zur Erhöhung der Flüssigkeitsschicht der dispersen Phase unter dem Siebboden, welche als Hold-Up bezeichnet wird. Die Schichthöhe vergrößert sich aufgrund von unzureichender Zeit, um durch die Böden gedrückt zu werden und dies führt zum Fluten der Kolonne. Eine unzureichende Pulsationsintensität ist der Grund für dieses Verhalten.

Wird der Energieeintrag vergrößert, findet Fluten aufgrund unzureichender Relativgeschwindigkeit zwischen den vorliegenden Phasen statt. Diese Abnahme der Geschwindigkeit nimmt mit steigendem Hold- Up der dispersen Phase stetig zu.

[62] gibt an, dass die in dargestellte Flutkurve nur für Stoffsysteme mit hoher Grenzflächenspannung und kleinen Löchern der Siebböden gilt. Bei geringer Grenzflächenspannung oder großen Lochdurchmessern verschiebt sich die Kurve nach links und schneidet die Ordinate oberhalb des Koordinatenursprungs.

Der zweite unerwünschte Bereich wird durch ein **instabiles Verhalten** der Kolonne charakterisiert, welcher häufig auftreten kann. Wird im Dispersions- oder Emulsionsbereich der Volumenstrom erhöht, kommt es zur Zunahme des Hold-Ups an disperser Phase, die in einzelnen Bereichen der Kolonne zur Koaleszenz der dichtgepackten Schicht führt und sich langsam durch die Kolonne bewegt.

Dieser Bereich liegt zwischen den drei „fahrbaren“ Bereichen und dem Flutbereich (Abbildung 3-26).

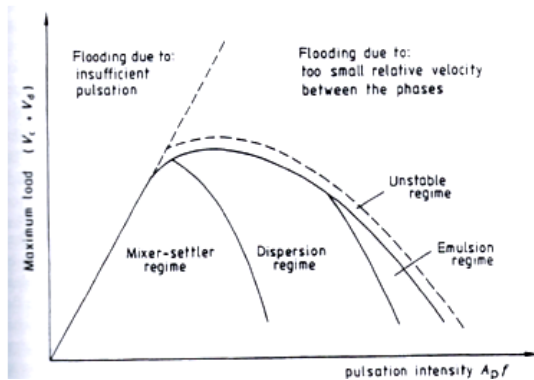


Abbildung 3-26: Kolonnenbetriebspunkte –
schematischer Verlauf [62]

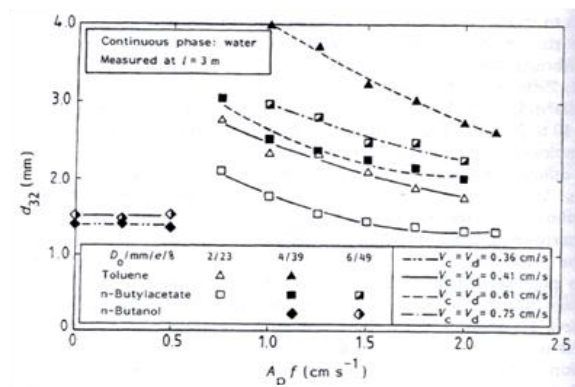


Abbildung 3-25: Kolonnenbetriebspunkte –
Tropfengröße [62]

Da stets versucht wird eine hohe Effektivität der Kolonne zu erreichen, die einerseits durch eine größtmögliche Stoffaustauschfläche, die durch kleine Tropfen und dadurch mit hoher Verweilzeit verbunden ist, und andererseits durch kostengünstige Kolonnenkosten erreicht wird, besteht ein optimaler Betriebspunkt.

Auf den ersten Blick müsste ein Betriebspunkt mit dem kleinstmöglichen Tropfendurchmesser gewählt werden, welcher mit zunehmender Pulsationsintensität abnimmt (Abbildung 3-25). Dieser Überlegung steht die Tatsache gegenüber, dass ab einem optimalen Tropfendurchmesser der erforderliche Kolonnendurchmesser mit weiter sinkendem Tropfendurchmesser überproportional zunimmt ohne der Möglichkeit die Kolonnenhöhe kostenneutral zu verkleinern und somit die Kosten für die Anlage steigen [61].

Mit diesen Erkenntnissen wird in der Literatur der technisch angestrebte Betriebspunkt knapp unterhalb der Flutkurve im Dispersionsbereich gesetzt, da das Kolonnenvolumen an diesem Punkt am geringsten ist.

3.3.7.3. An- und Abfahren einer Kolonne

Sind die Betriebsparameter, Gesamtbelastung und Pulsationsintensität, sowie die disperse Phase gewählt, müssen bei dem Anfahren einer pulsierten Gegenstrom- Extraktionskolonne folgende Punkte berücksichtigt werden, damit der gewünschte Betrieb des Extraktors gewährleistet werden kann.

- Die Kolonne zuerst mit der kontinuierlichen Phase beschicken
- Pulsator einschalten, wenn der Hubkolben mit Flüssigkeit bedeckt ist
- Die Kolonne bis zu dem Zerteilorgan der dichteren Phase am Kolonnenkopf fluten
- Die dispers gewählte Phase in die Kolonne einbringen
- Einstellung der Höhe der Phasengrenzfläche

Wird nun die Kolonne zum Beispiel für Reinigungs- oder Wartungszwecke heruntergefahren, ist nun die vollständige Entleerung dieser notwendig, welche mit Hilfe eines Auslaufventils am Kolonnenboden durchgeführt werden könnte. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass beim Ablassen des gesamten Kolonneninhaltes die Einbauten benetzende Phase noch vorhanden ist und diese auch benetzen wird. Somit wird ein unerwünschter Zustand herbeigeführt, welcher mit der Wahl der dispersen Phase eigentlich vermieden werden wollte.

Folgende Schritte verhindern diesen Umstand:

- Volumenstrom der dispersen Phase auf 0 setzen
- Höhe der Phasengrenzfläche auf den Auslauf der dispersen Phase einstellen
- Volumenstrom der kontinuierlichen Phase erst auf 0 setzen, wenn keine disperse Phase in der Kolonne vorhanden ist
- Pulsator abschalten
- Entleerung des gesamten Kolonneninhaltes durch entsprechende Ventile

4. Anlagenbeschreibung

Die extraktive Trennung von Milchsäure aus einer Modelllösung erfolgt in einer, im Gegenstrom, betriebenen pulsierten Siebbodenkolonne der Firma „QVF“.

Die Anlage setzt sich, im Lieferungszustand, aus 4 Glasbehältern (2 Vorlage- und 2 Auffangbehälter), 2 Magnetdosierpumpen, einem Faltenbalg-Pulsator, einer Kolonne mit Siebbodeneinsatz (Abbildung 4-3), einem Kopf- und Sumpfgefäß und 2 Schwebekörperdurchflussmesser zusammen.

Im Laufe der Diplomarbeit wurde eine Haltevorrichtung für den Einsatz einer Rührwelle montiert, sowie 2 zusätzliche Schwebekörperdurchflussmesser, für geringere Volumenströme, installiert. Zudem wurde die Position der Schwebekörperdurchflussmesser *FI 302 und FI 301* vertauscht, um eine bessere Übersicht der entsprechenden Volumenströme zu erhalten. Abbildung 4-3 veranschaulicht den Lieferungszustand der Anlage.

Da sich die anfängliche Anordnung der Schlauchverbindungen zwischen Behälter, Pumpe und Schwebekörperdurchflussmesser als irritierend herausstellte, wurde diese geändert, um die, von der Frontansicht der Anlage ausgehend, links befindlichen Behälter, Pumpe und Schwebekörperdurchflussmesser der dichteren Phase zuzuordnen. Somit dienen Behälter *B1* als Vorlagegefäß und Behälter *B4* als Auffanggefäß der dichteren Phase und der Volumenstrom wird mittels Pumpe *P2* zu den Schwebekörperdurchflussmesser *FI 302* oder *FI 303* befördert. Analoges gilt für die Phase mit geringerer Dichte.

Die oben beschriebene Anordnung kann dem R-I-Schema der Anlage (Abbildung 4-1) entnommen werden.

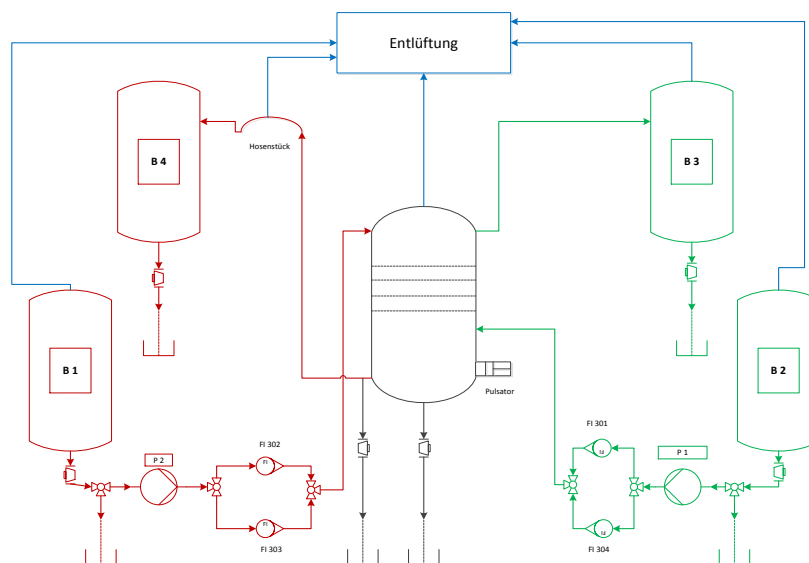


Abbildung 4-1: Anlagenbeschreibung - vereinfachtes R&I-Schema

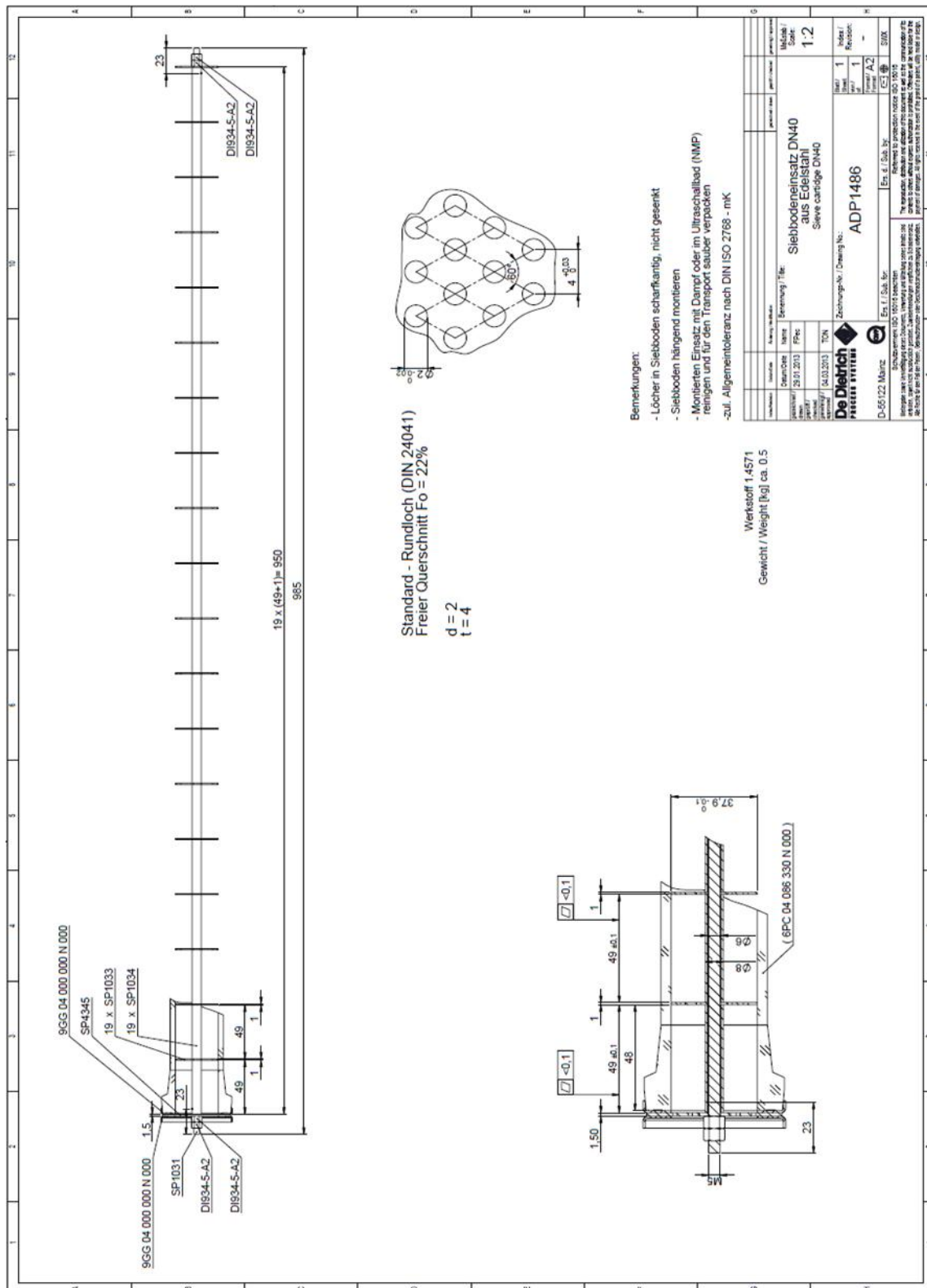


Abbildung 4-2: Anlagenbeschreibung – Siebbodeneinsatz⁶

⁶ QVF GmbH Anlagendokumentation Version 30.06.2013

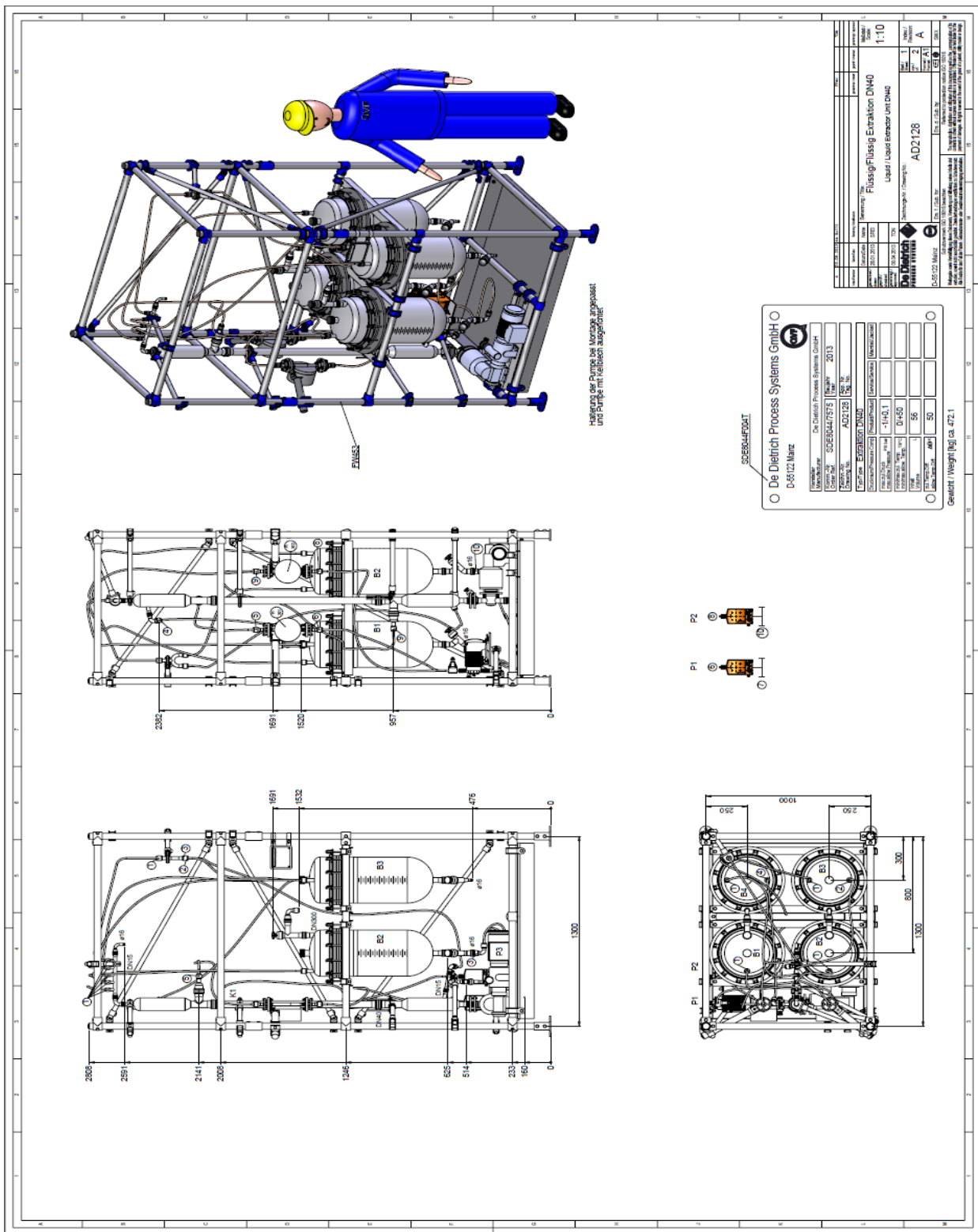


Abbildung 4-3: Anlagenbeschreibung – Lieferungszustand ⁷

⁷ QVF GmbH Anlagendokumentation Version 30.06.2013

Manipulation an der Anlage

An der Extraktionsanlage im Technikumsmaßstab können an den Pumpen durch Variation der Frequenz (Pfeiltasten an den Pumpen; Darstellung in Hübe pro Minute), der Hublänge (Drehregler an den Pumpen; Darstellung in Prozentangaben) und dem Gegendruck (Ventil an den Druckleitungen der Pumpen) die Volumenströme der beiden Phasen eingestellt werden. Abbildung 4-4 veranschaulicht die Bedienoberfläche der Magnetdosierpumpe.

Die Pulsationsintensität, Produkt aus Hublänge und Hubfrequenz, des Pulsators lässt sich durch einen Drehregler am Regelgetriebe sowie einer Verstellkappe auf der Dosierpumpe variieren. Die Änderung der Hublänge erfolgt mit Hilfe der Verstellkappe, welche manuell drehbar ist und sich auf ihr eine Ringskala der ersten und zweiten Nachkommastelle der Hublänge befindet. Die ganzen Zahlen der Hublänge sind auf einer Linearskala aufgetragen, die durch das Drehen der Verstellkappe eingestellt werden können. Abbildung 4-5 veranschaulicht den Aufbau zur Hublängenvariation. Der Drehregler am Regelgetriebe (Abbildung 4-6) weist eine Skala von 0 bis 12 auf, welche eine Kalibrierung für die Hubfrequenz erfordert.

Mit Hilfe des Hosenstückes (Abbildung 4-7) kann der Ablauf der dichteren Phase aus der Kolonne eingestellt und somit die Höhe der Phasengrenzfläche im Kopfgefäß variiert werden.



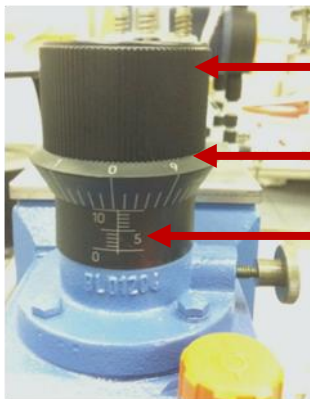
- ← Display
- ← Hublängeneinstellung
- ← Hubfrequenzeinstellung

Abbildung 4-4: Anlagenbeschreibung – Magnetdosierpumpe



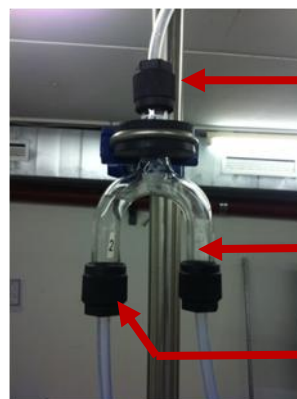
- ← Drehregler

Abbildung 4-6: Anlagenbeschreibung – Frequenzeinstellung d. Pulsators



- ← Verstellkappe
- ← Ringskala
- ← Linearskala

Abbildung 4-5: Anlagenbeschreibung - Hublängeneinstellung d. Pulsators



- ← Entlüftung
- ← Ablauf-Kolonne
- ← Zulauf-Behälter

Abbildung 4-7: Anlagenbeschreibung- Hosenstück

5. Methoden

5.1. Stoffdaten

Da für die Flüssig-Flüssig-Extraktion Stoffdaten wie Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung der Einsatzstoffe eine entscheidende Rolle in der Kolonnenführung spielen und den Stoffaustausch beeinflussen, werden in den unten angeführten Kapiteln die Methoden der jeweiligen Ermittlung der Stoffdaten präsentiert.

Des Weiteren werden für die Klassifizierung des Stoffsystems folgende Bezeichnungen verwendet [59]:

Tabelle 5-1: Methoden - Klassifizierung des Stoffsystems [59]

Dichtedifferenz	klein	mittel	groß
	$\Delta\rho \leq 50 \text{ kg/m}^3$	$50 \text{ kg/m}^3 \leq \Delta\rho \leq 250 \text{ kg/m}^3$	$\Delta\rho \geq 250 \text{ kg/m}^3$
Viskosität	wasserähnlich	erhöht	hoch
	$\eta \leq 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	$3 \text{ mPa}\cdot\text{s} \leq \eta \leq 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	$\eta \geq 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
Grenzflächenspannung	geringe	mittlere	hohe
	$\sigma \leq 5 \text{ mN/m}$	$5 \text{ mN/m} \leq \sigma \leq 15 \text{ mN/m}$	$\sigma \geq 15 \text{ mN/m}$
Trennzeit	gut koaleszierend	koaleszenz- gehemmt	schlecht koaleszierend
	$t_E \leq 60 \text{ s}$	$60 \text{ s} \leq t_E \leq 300 \text{ s}$	$t_E \geq 300 \text{ s}$

5.1.1. Grundlagen der Dichtemessung

Theorie: Die Dichte ρ ist als Quotient aus Masse und Volumen (Formel (16)) eines Stoffes definiert und hat $\frac{kg}{m^3}$ als Einheit. Diese Stoffgröße wird im Allgemeinen durch Temperatur und Zusammensetzung des Stoffsystems beeinflusst.

$$\rho = \frac{Masse}{Volumen} \quad (16)$$

Methode: Pyknometer nach Gay- Lussac

Gerät(e): Pyknometer 25ml (20°C) (Abbildung 5-1 ⁸)



Abbildung 5-1:
Pyknometer

Prinzip: Durch Wägung des mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Pyknometers, welches auf ein bestimmtes Volumen bei angegebener Temperatur geeicht ist, kann die Dichte mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{Probe} - m_{Pyknometer}}{m_{Wasser} - m_{Pyknometer}} * \rho_{Wasser} \quad (17)$$

$m_{Pyknometer}$... Leermasse des trockenen und leeren Pyknometers [g oder kg]

m_{Wasser} ... Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers [g oder kg]

m_{Probe} ... Masse des mit Probe befüllten Pyknometers [g oder kg]

ρ_{Wasser} ... Dichte des Wasser bei entsprechender Temperatur [$\frac{g}{ml}$ oder $\frac{kg}{L}$]

⁸ http://www.carlroth.com/media/_de-de/Graphics/00001086_0.jpg (30.07.2014; 19:00)

Vorgangsweise:

- Wiegen des leeren Pyknometers inklusive des Stopfens
- Pyknometer mit reinem Wasser und mit entsprechender Temperatur (pyknometerspezifisch) so hoch befüllen, sodass durch die im Stopfen befindliche Kapillare das Wasser beim Einsetzen nach außen dringt
- Trockenwischen des Pyknometers
- Wiegen des Pyknometers
- Pyknometer vollständig entleeren und trocknen
- Zu untersuchende Flüssigkeit mit entsprechender Temperatur in das Pyknometer füllen und die Außenseite abwischen
- Wiegen des Pyknometers

Einfluss auf die Flüssig- Flüssig- Extraktion:

Wie in der Literatur [15] beschrieben wird, führt ein großer Dichteunterschied zwischen wässriger und organischer Phase zu einer verminderten Emulsionsbildung und vereinfacht die Phasentrennung.

5.1.2. Grundlagen der Viskositätsmessung

Theorie: Die dynamische Viskosität einer Flüssigkeit ist dadurch definiert, dass eine Kraft von 1N benötigt wird, um zwei Platten mit einer Geschwindigkeit von 1m/s gegeneinander zu verschieben. Zwischen den Platten welche jeweils eine Fläche von 1m² haben und einen vertikalen Abstand von 1m aufweisen, befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit. Somit ergibt die Einheit (Formel (18)) der dynamischen Viskosität Pa*s.

$$\eta = \frac{N * s}{m^2} = 1 * Pa * s \quad (18)$$

Die Viskosität einer Flüssigkeit ist von der Temperatur abhängig und sinkt im Allgemeinen mit zunehmender Temperatur.

Methode: Cannon-Fenske Steigrohrviskosimeter (Abbildung 5-2⁹)

Gerät(e):

Cannon- Fenske Steigrohrviskosimeter der Firma „Schott“

Kapillarnummer 100

Kapillarnummer 350

Kapillarnummer 3916

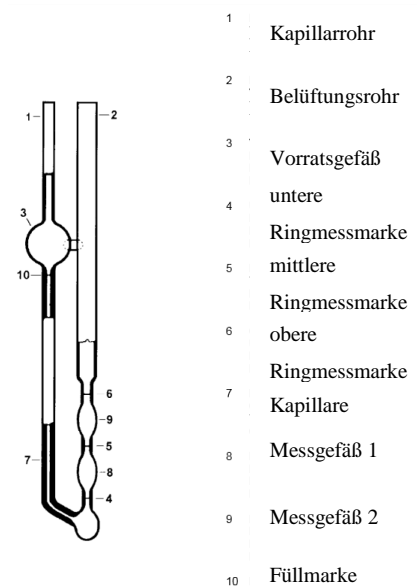


Abbildung 5-2: Steigrohrviskosimeter

Prinzip:

Die im Vorratsbehälter befindliche und zu messende Flüssigkeit fließt nach dem Öffnen des Belüftungsrohres durch eine Kapillare und füllt die beiden Messgefäße wobei die Zeit zwischen zwei Messmarken aufgenommen wird. Mit den, auf den Messgefäßen, befindlichen

⁹ www.cannoninstrument.com (30.07.2014; 19:00)

Konstanten, der aufgezeichneten Zeit sowie der Hagenbach-Couette- Korrektion der Durchflusszeit, welche tabelliert für jedes Steigrohrviskosimeter vorhanden ist, erhält man mit folgender Gleichung die kinematische Viskosität:

$$v_{kin} = C * (t - \vartheta) \quad (19)$$

$$v \dots \text{kinematische Viskosität} \left[\frac{mm^2}{s} \right]$$

C ... Konstante des Messgefäßes bei einer bestimmten Temperatur [1]

t ... aufgezeichnete Durchflusszeit [s]

ϑ ... Hagenbach – Couette – Korrektion für eine bestimmte Durchflusszeit [s]

Die dynamische Viskosität lässt sich wie folgt berechnen:

$$\eta = v * \rho \quad (20)$$

η ... dynamische Viskosität [Pa * s]

v ... kinematische Viskosität $\left[\frac{m^2}{s} \right]$

ρ ... Dichte der Flüssigkeit $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$

Vorgangsweise:

- Das Steigrohrviskosimeter mit dem Kapillarrohr in die zu messende Flüssigkeit tauchen und mit Hilfe eines am Belüftungsrohr angebrachten Schlauches die Flüssigkeit bis zur Füllmarke 10 saugen
 - Viskosimeter drehen und das Belüftungsrohr mit einem Stopfen verschließen
 - Wasserbad auf die, für das Viskosimeter definierte, Temperatur einstellen und das Viskosimeter senkrecht darin hinstellen
 - Stopfen entfernen und die Zeitspanne zwischen den Messmarken 4/5 und 5/6 aufzeichnen
- (Zwei Messgefäße ermöglichen eine wiederholte Messung in einem Durchgang)

Einfluss auf die Flüssig- Flüssig- Extraktion:

Die fluiddynamische und Stofftransportsituation verschlechtert sich im Allgemeinen mit zunehmender Viskosität.

5.1.3. Grundlagen der Grenzflächenspannungsmessung

Theorie [63]: Die physikalischen Ursachen für die Grenzflächenspannung, oder auch spezifische Grenzflächenenergie genannt, ist die Tatsache, dass auf Moleküle in der Grenzfläche eine resultierende Kraft wirkt, die senkrecht zur dieser Fläche steht. Zwar wirken im Inneren einer Flüssigkeit auch Kräfte zwischen den Molekülen, die sogenannten Anziehungs- bzw. Kohäsionskräfte, welche den Zusammenhalt dieser Flüssigkeit bewirken. Diese sind jedoch gleich groß und wirken in jede Richtung. Somit ist die resultierende Kraft gleich 0. Wird die Grenzfläche betrachtet, wirken die intermolekularen Kräfte einer Phase auch auf ein Molekül der anderen Phase. Dadurch entsteht eine resultierende Kraft, welche senkrecht zur Grenzfläche gerichtet ist. Abbildung 5-3 veranschaulicht diese Überlegung.

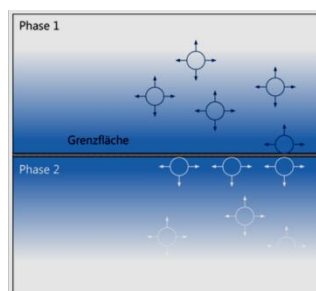


Abbildung 5-3: Grenzflächenspannung - Theorie¹⁰

Die Grenzflächenspannung ist wie folgt definiert:

$$\gamma = \frac{dE}{dA} = \frac{dF}{ds} \quad (21)$$

Dabei ist dE der Betrag der Arbeit, welche benötigt wird, um die Grenzfläche um den Betrag dA, zu vergrößern. Eine weitere Definitionsmöglichkeit der spezifischen Grenzflächenenergie ist der Quotient aus der Kraft dF, welche an

¹⁰ <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/oberflaechenspannung> (29.07.2014; 13:33)

einem Kurvenelement der Grenzfläche mit der Länge ds angreift.

Somit ist die Dimension der Grenzflächenspannung nicht die einer Spannung, Newton pro Fläche, sondern Joule pro Quadratmeter, oder aber auch Newton pro Meter.

Eine negative Grenzflächenspannung, welche durch stärkere Adhäsions- als Kohäsionskräfte verursacht wird, führt dazu, dass sich zwei Flüssigkeiten ineinander mischen und somit keine Grenzfläche ausgebildet wird.

Methode: Ringabrissmethode nach Du Noüy

Gerät(e): Force- Tensiometer K6 der Firma „Krüss“ (Abbildung 5-4¹¹)
DuNouy-Interfacial- Tensiometer 70545 der Firma „Cenco“

Prinzip: Gemessen wird die an einem optimal benetzbaren Ring wirkende Kraft, die beim Herausziehen des Ringes durch die Spannung der herausgezogenen Flüssigkeitslamelle wirkt. Dabei wird die Lamelle bis zum Abriss überdehnt und der erhaltene Wert weicht etwas von der tatsächlichen Ober bzw. Grenzflächenspannung ab.



Die aufzuwendende Kraft steht mit der Ober- bzw. Grenzflächenspannung folgendermaßen im Zusammenhang:

$$\sigma = \frac{F}{L * \cos(\theta)} \quad (22)$$

σ ... Oberflächen – bzw. Grenzflächenspannung $\left[\frac{mN}{m}\right]$

$F = F_{max} - F_V$... aufzuwendende Kraft [mN]

F_{max} ... Kraftmaximum [mN]

F_V ... Gewichtskraft des angehobenen Flüssigkeitsvolumen [mN]

L ... benetzte Länge [m]

θ ... Kontaktwinkel [°]

¹¹ <http://www.kruss.de/typo3temp/pics/52a5c2304c.jpg> (30.07.2014; 19:00)

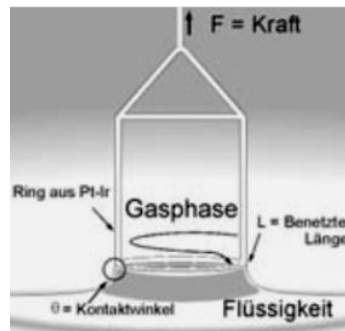


Abbildung 5-5: Begriffe Ringabrisssmethode¹²

Vorgangsweise:

- Probe in das entsprechende Probengefäß überführen und auf den Nivelliertisch stellen
- Ring ausglühen und in die vorgesehene Haltevorrichtung einhängen
- Ring in die Probe eintauchen und in der Grenzschicht positionieren
- Gleichzeitiges Absenken der Flüssigkeit und Drehung des Messringes bis zum Lamellenabriss
(Haltevorrichtung des Ringes sollte stets im angegebenen Bereich liegen)

Einfluss auf die Flüssig- Flüssig- Extraktion:

Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung bestimmt das Verhalten von Flüssigkeiten bei einer Vielzahl von Vorgängen und Phänomenen. So hängen zum Beispiel die Tropfengröße und die Dispergierbarkeit von der Grenzflächenspannung ab. Je geringer die Grenzflächenspannung ist, umso leichter lässt sich eine Phase in einer anderen dispergieren und die Tropfengröße nimmt ab, was zu einer Erhöhung der Tropfengesamtoberfläche führt und diese wiederum die Stoffaustauschfläche vergrößert.

¹² http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5-Grenzfl/Fluide_Grenzflaechen.pdf (30.07.2014; 19:46)

5.2. Diskontinuierliche Absetzversuche

Da das Dispergier- und Koaleszenzverhalten eines Stoffsystems bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion eine wichtige Rolle bei der Auslegung sowie der Betriebsweise der Kolonne spielt, ist die Kenntnis darüber von entscheidender Rolle. Tropfen- Teilprozesse wie Sedimentation, Stoffaustausch, Spaltungs- und Koaleszenzvorgänge verursachen einen hohen Auslegungsaufwand für Extraktionsapparate. Aus diesem Grund ist es von besonderem Interesse Messmethoden zu entwickeln, die die einzelnen Teilprozesse messen, beschreiben und vor allem die Übertragbarkeit der Messergebnisse auf die Extraktionsapparatur ermöglichen.

Chronologisch betrachtet, wurden zuerst Einzeltropfenversuche durchgeführt, die das Sedimentationsverhalten, den Stoffaustausch und das Spaltungsverhalten des Tropfens beschreiben und eine Übertragbarkeit auf Extraktionskolonnen mit Berücksichtigung von Einbauteneinflüssen gewährleisten.

Da aber das Koaleszenzverhalten eines Stoffsystems in einer Extraktionskolonne mit Einzeltropfenversuchen schwierig zu beschreiben ist, wird die Tröpfchengrößenverteilung in Kolonnen untersucht. Hierfür konnte die Übertragbarkeit der Messergebnisse, welche aus Messzellen gewonnen wurden, auf Technikumsversuche gezeigt werden. Jedoch ist die Durchführung der Messung mit hohem Aufwand verbunden [7].

Im Rahmen dieser Arbeit werden diskontinuierliche Absetzversuche, die die Phasentrennung beschreiben, durchgeführt. Diese haben den Vorteil geringe Stoffmengen zu benötigen und sie weisen einen geringeren Apparateaufwand auf. Deshalb wird diese Methode genauer beschrieben. Die unten angeführte Auflistung [7] soll einen groben Überblick über die vorhandenen Methoden zur Messung und Beschreibung der einzelnen Verhalten bieten ohne näher darauf einzugehen.

Methoden:

- Sedimentationsverhalten von Tropfen:
 - Henschke (2000)
 - Waheed (2004)
 - Kalem (2010)
- Stoffaustausch:
 - Henschke und Pfenning (1999, 2002)
- Spaltungsverhalten:
 - Methode von Haverland (1988)
Tropfenspaltungsverhalten in Kolonnen
 - Messmethode von Klinger (2008)
Messung des Tropfenspektrums über der Kolonne
- Koaleszenzverhalten:
 - Methode von Henschke (1995)
Absetzversuche in einem Absetzzyylinder
 - Messmethode von Klinger (2008)
Messung des Tropfenspektrums über der Kolonne
 - Messung der Dispersionsschichthöhe nach Dalingaros (1985)
schnelles Koaleszenzverhalten führt zu geringeren Schichthöhen

Diskontinuierliche Absetzversuche werden in Absetzzyindern durchgeführt, wobei der Energieeintrag zur Dispergierung einer Phase entweder durch Rühren oder Schütteln erzeugt wird. Welche Phase dabei dispers bzw. kontinuierlich vorliegt, wird durch das Phasenverhältnis zwischen wässriger und organischer Phase bestimmt und je nach Extraktionsaufgabe gewählt.

Nach Beendigung des Energieeintrags ist für viele Stoffsysteme eine gewisse Totzeit t_t zu beobachten, in der keine Sedimentations- und Koaleszenzvorgänge stattfinden, worauf dann Tropfen in Richtung ihrer arzeigenen Phase sedimentieren und koaleszieren. Die Phasentrennung wird als abgeschlossen angesehen, wenn alle Tropfen verschwunden sind, sprich die Sedimentationskurve die Koaleszenzkurve schneidet und eine eindeutige Grenzfläche erkennbar ist [64]. Die hierfür benötigte Zeit t_E wird als Trennzeit definiert. In [7]; (Seite 21) wird die Trennzeit wie folgt klassifiziert: „Trennzeiten unter 60 Sekunden deuten auf ein sehr schnelles Koaleszenzverhalten des Stoffsystems hin. Es sind auch Trennzeiten unter 300 Sekunden akzeptabel, jedoch erschweren längere Zeiten die Apparateauslegung.“ Abbildung 5-6 veranschaulicht die schematischen Verläufe der einzelnen Vorgänge, die während eines diskontinuierlichen Absetzversuches zu beobachten sind, sowie das Erscheinungsbild des Stoffsystems, welches sich in drei bis vier Bereiche

einteilen lässt. Bereich 1 stellt die kontinuierliche Phase dar, welche unterhalb des Bereiches 2, der frei sedimentierenden Tropfenschicht, liegt. Bereich 3 entsteht nur wenn die Sedimentation schneller als die Koaleszenz der Tropfen mit ihrer arteigenen Phase stattfindet. Diesen Bereich nennt man „dichtgepackte Schicht“. In dieser Schicht ist zu beobachten, dass die Tropfengröße mit sinkendem Abstand zum Bereich 4, der Koaleszenzschicht, zunimmt. In diesem Bereich finden ausschließlich Koaleszenzvorgänge statt, die die Erklärung für die Vergrößerung des Tropfendurchmessers bieten. Da an der Grenze zwischen dichtgepackter Schicht und Koaleszenzschicht die größten Tropfen vorliegen, kann somit auch festgestellt werden welche der beiden Phasen dispergiert vorliegt.

Die in Abbildung 5-6 veranschaulichten Kurven entstehen durch den zeitlichen Verlauf der Grenzen zwischen zwei Schichten.

Die Sedimentationskurve bezeichnet den Grenzverlauf zwischen der kontinuierlichen und der frei sedimentierenden Schicht.

Die Kurve der dichtgepackten Schicht beschreibt den zeitlichen Verlauf der Grenze zwischen dem Bereich frei sedimentierender Tropfen und der dichtgepackten Schicht.

Die Koaleszenzkurve spiegelt die zeitliche Veränderung der Grenzhöhe zwischen der bereits koaleszierten dispersen Phase und der dichtgepackten Schicht wieder.

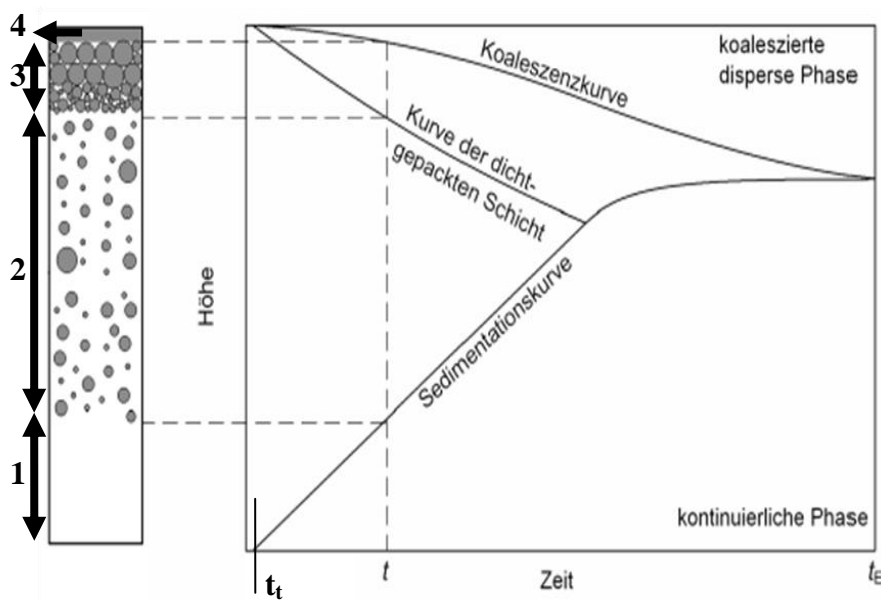


Abbildung 5-6: Diskontinuierliche Absetzversuche - Schematische Darstellung [7]

Die aus diesen experimentellen Versuchen erhaltenen Daten, dienen verschiedenen Ansätzen für die Abscheiderauslegung. Die unterschiedlichen Herangehensweisen verschiedener Autoren sind in der unten angeführten Übersicht [7] zu. Im Rahmen dieser Arbeit wird nicht näher auf die einzelnen Methoden eingegangen.

- Golob und Modic (1977)
Berücksichtigung des linearen Teils der Koaleszenzkurve
- Henscke (1995)
Berücksichtigung der Koaleszenz- und Sedimentationskurve sowie der Trennzeit
- Dalingaros (1977), Stöner (1981), Lee (1993)
Berücksichtigung der Differenz aus Koaleszenz- und Sedimentationskurve

Versuchsdurchführung

Analog zu [14] wurde die Dispergierung des Stoffsystems mittels Schütteln erzeugt, sowie die Schütteldauer der folgenden Untersuchungen festgelegt. Da auch die ersten Extraktionsversuche in Schütteltrichtern durchgeführt wurden [14], werden diese Gefäße für den Schüttelvorgang verwendet.

Die beiden Phasen wurden mit einem Gesamtvolumen von 50ml in einen 100ml Schütteltrichter eingefüllt, wobei darauf zu achten ist, dass die dichtere Phase zuerst überführt wird und anschließend die leichtere Phase. Dies soll dazu dienen, dass keine „Vordispergierung“ durch das Füllen des Schütteltrichters entsteht.

Der Schütteltrichter wurde einmal per Hand geschwenkt, entlüftet und auf einen Orbitalschüttler für 10 Minuten bei 300 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Anschließend wurde das Stoffsystem zweimal per Hand geschwenkt, da die ersten Versuche ohne zusätzlichem Schwenken eine unzureichende Dispergierung zeigten.

Das Ziel dieser Versuche war es erste Schätzungen für die Trennzeit dieses Stoffsystems zu erhalten. Aus diesem Grund wurde der Apparatenaufwand gering gehalten und somit keine nach Henschke entworfene Messzelle verwendet. Bei den folgenden Versuchen wurde ein Glasmesszylinder mit einem Innendurchmesser von 20mm und einem Volumen von 50ml, in die das geschüttelte Stoffsystem über die obere Schlifföffnung des Schütteltrichters überführt wurde, verwendet.

Da keine Kameras in dem Versuchsaufbau vorgesehen waren, ließ sich nur eine der drei Kurven (Abbildung 5-6) sowie die Trennzeit während des Versuches aufnehmen. Aus den ersten Erfahrungen ging hervor, dass die Sedimentationskurve aufgenommen werden sollte, da sie am genauestens zu erkennen war.

5.3. Kolonnenbetriebspunkte

Da die in Abbildung 3-26 dargestellten Bereiche nur für ein bestimmtes Stoffsystem mit einem bestimmten Phasenverhältnis gelten und in der Literatur keine Daten für das verwendete System vorhanden sind, wurde die Kolonne mit dem Stoffsystem Wasser/ 1-Decanol getestet. Hierfür wurden verschiedene Phasenverhältnisse eingestellt und miteinander verglichen. Als Ergebnis wird die Summenbelastung, Gesamtvolumenstrom bezogen auf den Leerrohrquerschnitt der Kolonne, über der Pulsationsintensität, Produkt aus Hublänge a und Hubfrequenz f , aufgetragen.

Um einen Versuch beginnen zu können, musste zuerst eine Kalibrationskurve für die Skala der Frequenzeinstellung am Pulsator aufgenommen werden. Sie weist einen Bereich von 0 bis 12 auf und soll laut Herstellerangaben einem Frequenzbereich von 0 bis 170 Hüben pro Minute entsprechen. Abbildung 5-7 stellt den Pulsator dar.

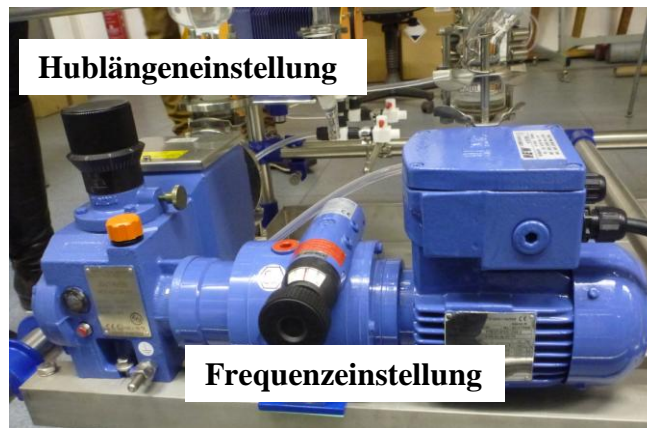


Abbildung 5-7: Kolonnenbetriebspunkte - Pulsator

Nach dem Einstellen der entsprechenden Volumenströme wurde anschließend die Höhe der Grenzfläche im Abscheider, welcher am Kolonnenkopf montiert ist, mittels Hosenstück eingestellt.

Durch Variation der Hublänge und der Hubfrequenz des Pulsators wurden alle Übergangsbereiche in der Kolonne eingestellt und notiert. Dabei ist immer darauf zu achten, dass die Grenzfläche stets auf derselben Höhe bleibt, gegebenenfalls muss eine Korrektur durch Verstellen des Hosenstückes vorgenommen werden.

Der Übergang vom Mixer- Settler zum Dispersionsbereich wird in dieser Arbeit dadurch definiert, dass am unteren Totpunkt die ersten Tropfen unterhalb der Siebböden sichtbar sind. Wird erstmalig beobachtet, dass die Tropfen ungehindert durch die Siebböden strömen, wird dies als Übergangsbereich zwischen Dispersions- und Emulsionsbereich angesehen.

5.4. Extraktionsversuch

5.4.1. Parameterauswahl

Die wählbaren Parameter für die Reaktivextraktion von Milchsäure, wie beispielsweise die Ausgangskonzentration der wässrigen Phase, oder die Pulsationsintensität wurden wie folgt gewählt.

Da die Milchsäurekonzentration der zur Verfügung gestellten Fermentationsbrühe 46,06g/L beträgt, wurde dieser Konzentrationsbereich als Anhaltspunkt für die wässrige Modellphase genommen. Nach Einstellen des pH-Wertes der wässrigen Modellphase auf 5,51 mittels Natronlauge lag die tatsächliche Milchsäurekonzentration bei 43,40g/L.

Um die Anzahl der theoretischen Trennstufen für diese Extraktionsaufgabe zu bestimmen, wurde eine Endkonzentration der wässrigen Phase von 0,05g/L gewählt und ein Lösungsmittelverhältnis von 7 Liter Lösungsmittel zu 1 Liter Wasser. Wie aus Abbildung 5-8 ersichtlich ist, werden mit diesen Vorgaben in etwa 6 theoretische Trennstufen benötigt. Da aus der Literatur [53] bekannt ist, dass Siebböden ein Austauschverhältnis von 0,3 – 0,7 aufweisen und die pulsierte Siebbodenkolonne im Technikumsmaßstab 20 praktische Böden verfügt, entspricht dies 6 – 14 theoretischen Trennstufen.

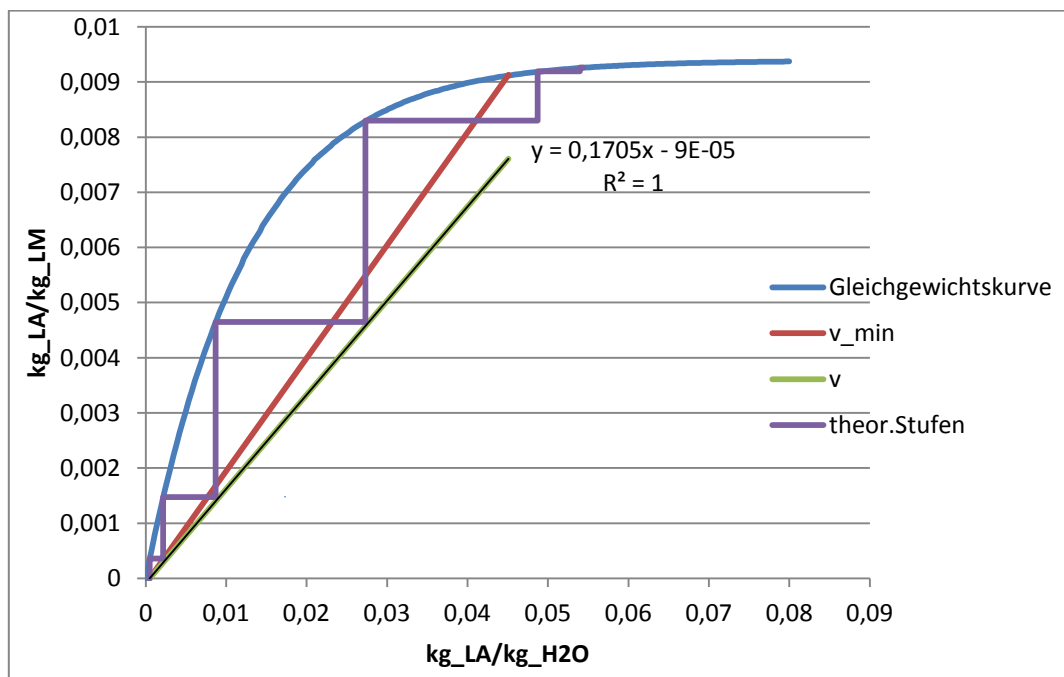


Abbildung 5-8: Extraktionsversuch – Beladungsdiagramm

Die Auswahl der maximalen Gesamtbelastung sowie die Pulsationsintensität wurde anhand der in Kapitel 6.5 Abbildung 6-35 dargestellten Betriebsbereiche unternommen, damit der Dispersionsbereich erreicht wird. Dieser Ansatz ist zulässig, da die Stoffsysteme Wasser/ 1-Decanol und Wasser+Milchsäure/ Lösungsmittel ähnliche physikalische Eigenschaften, hinsichtlich Dichtedifferenz und Grenzflächenspannung, aufweisen und somit ähnliche fluiddynamische Eigenschaften zu erwarten sind.

Eine Gesamtbelastung von 0,383 cm/s mit einer Pulsationsintensität von 1,1 cm/s sollte eingestellt werden (Abbildung 5-9).

Als letzter wählbarer Parameter wurde die Höhe der Grenzfläche im vertikalen Abscheider, welcher sich am Kolonnenkopf befindet, auf dieselbe Markierung eingestellt. Dieser entsprach der Höhe wie bei der Versuchsdurchführung zur Ermittlung der Betriebspunkte und sollte somit eine ausreichende Phasentrennung gewährleisten.

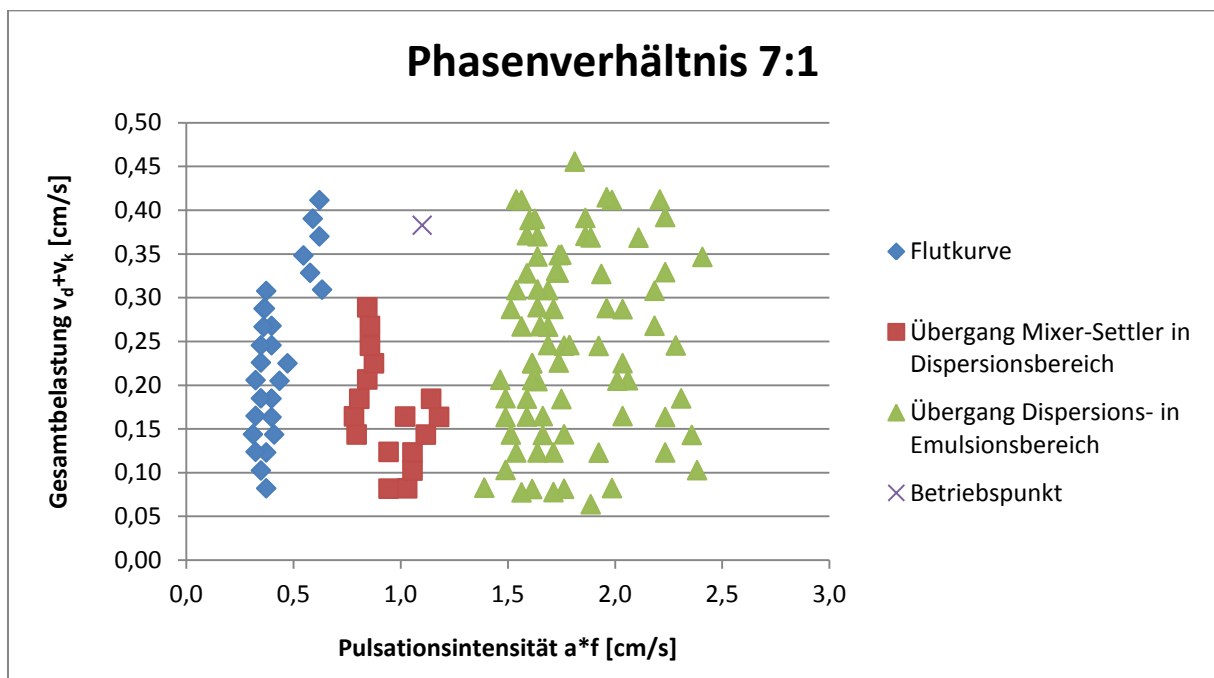


Abbildung 5-9: Extraktionsversuch – Betriebspunkt

5.4.2. Versuchsaufbau

Die Ermittlung des Input-Volumenstroms der jeweiligen Phase wurde mittels manueller Aufzeichnung durchgeführt. Hierfür besitzen die Feedbehälter eine Volumenskala an der Gefäßaußenwand zur Erfassung der zeitlichen Änderung des Behältervolumens, welche mittels Stoppuhr gemessen wurde.

Da die Dichte der jeweiligen Phase bekannt war, konnte die Umrechnung des Volumenstroms in den Massenstrom erfolgen. Zudem wurden die Output- Massenströme mit Hilfe von Waagen erfasst, welche alle 10s den Wert elektronisch aufzeichneten.

Damit die Konzentrationsänderung der wässrigen Phase nach Durchlaufen der Extraktionskolonne erfasst werden konnte, wurde jede halbe Stunde eine Probe von 50ml der wässrigen Phase entnommen und anschließend mit Hilfe einer HPLC analysiert. Dadurch kann eine Aussage bezüglich des Erreichens eines kontinuierlichen Betriebes der Anlage getätigt werden.

6. Diskussion der Messergebnisse

6.1. Dichtemessung

Bei der Reaktivextraktion kommt ein Lösungsmittel zum Einsatz, welches aus drei Komponenten besteht. Die Dichte dieses Gemisches sowie die der vereinfachten wässrigen Modellphase (Wasser mit Milchsäure) wurden gemessen. Zudem wurde die Dichte der zur Verfügung gestellten Fermentationsbrühe bestimmt, die zuvor mittels Zentrifugieren von allen Zellbestandteilen gereinigt wurde.

Die entsprechenden Milchsäurekonzentrationen der zu untersuchenden Flüssigkeiten sind in Tabelle 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Konzentrationsangaben Dichtemessung

Probe	Milchsäurekonzentration [g/L]	Glucosekonzentration [g/L]	pH- Wert [1]
Lösungsmittel	0	0	k.A.
Wässrige Modellphase	43,399	0	5,51
Fermentationsbrühe	46,060	1	5,51

Durchführung der Messung:

Jede Masse, Leergewicht des Pyknometers und des befüllten Pyknometers wurden viermal gemessen und der Mittelwert aus den Messwerten gebildet. Die Probertemperatur lag bei der Durchführung der Versuche bei 21°C.

Mit den erhaltenen Messwerten aus Tabelle 9-1 bis Tabelle 9-3 wird die Dichte nach Formel (17) für die jeweilige Probe berechnet.

6.1.1. Diskussion

Die in den Tabelle 9-1 bis Tabelle 9-3 veranschaulichten Messergebnisse wurden mit den Ergebnissen der berechneten Dichte nach Formel (23) verglichen und bewertet, ob eine Messung mit dem Pyknometer notwendig ist, oder eine Berechnung mit Hilfe der Stoffdaten ausreicht.

Im VDI- Wärmetlas[1] wird für die Berechnung der Dichte von Flüssigkeitsmischungen Formel (23) angegeben, wobei zu beachten ist, dass eine Abweichung von 2- 3% in der Regel zu erwarten ist.

$$\rho_{fl}^{Gemisch} = \left(\sum_i x_i * \rho_{fl,i}^{-1} \right)^{-1} \quad (23)$$

$\rho_{fl}^{Gemisch}$... Dichte der Flüssigkeitsmischung $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$

x_i ... Massenanteil der Komponente $i \left[\frac{\%}{100} \right]$

$\rho_{fl,i}$... Dichte der flüssigen Komponente $i \left[\frac{kg}{m^3} \right]$

Die Abweichung zwischen den erhaltenen Messwerten und den berechneten Werten wird anhand der Formel (24) berechnet.

$$Abweichung [\%] = \left| \left(\frac{\rho_{gemessen}}{\rho_{berechnet}} - 1 \right) * 100 \right| \quad (24)$$

Tabelle 6-2: Vergleich Dichtemessung

	Komponente	Masse [g]	Massenanteil [%/100]	Dichte [g/ml]	Dichte Gemisch berechnet [g/ml]	Dichte Gemisch gemessen [g/ml]	Abweichung [%]
Lösungsmittel	1-Decanol	581,000	0,690	0,830	0,842	0,846	0,441
	Alliquat 336	220,000	0,261	0,880			
	Tri-n-octylamin (TOA)	40,450	0,048	0,809			
wässrige Modellphase	Milchsäure	43,399	0,043	1,200	1,005	1,023	1,742
	Wasser	962,090	0,957	0,998			
Fermentationsbrühe	Milchsäure	46,060	0,046	1,200	1,006	1,029	2,257
	Glucose	1,000	0,001	1,540			
	Wasser	959,228	0,953	0,998			

Tabelle 6-2 veranschaulicht die Ergebnisse der Vergleiche zwischen der gemessenen und berechneten Dichte des jeweiligen Flüssigkeitengemisches und lässt den Schluss zu, dass die Abweichung im zu erwartenden Rahmen liegt.

Die höheren Abweichungen bei der wässrigen Modellphase und der Fermentationsbrühe lassen sich dadurch erklären, dass eine pH-Wert-Einstellung mittels Natronlauge vorgenommen und zudem eine komplette Analyse der Zusammensetzung der Fermentationsbrühe mittels HPLC nicht durchgeführt wurde. So können noch Reste an Zellen vorhanden sein sowie gelöste Salze, welche die Dichte beeinflussen.

Die geringe Abweichung im Falle des Lösungsmittels kommt zustande, da es sich um ein reines Gemisch der aufgelisteten Komponenten handelt und keine Zugabe an Natronlauge stattfand.

Diese Ergebnisse lassen zu, die Dichte der Flüssigkeitengemische, welche für diese Extraktionsaufgabe verwendet werden, zu berechnen. Jedoch muss beachtet werden, dass für eine genaue Bestimmung der Dichte der Fermentationsbrühe eine Messung durchgeführt werden sollte, da eventuelle Verunreinigungen nach dem Trennprozess vorhanden sein könnten.

6.1.2. Fehlerquellen

Bei den Messungen wurde stets darauf geachtet, dass das Pyknometer sauber und trocken ist, jedoch können Reste der Probenflüssigkeit nach dem Überlaufen aus der Stopfenkapillare an der Außenseite des Pyknometers bleiben und somit die gemessene Masse verfälschen.

6.2. Viskositätsmessung

Da bei den verwendeten Einsatzstoffen kaum Daten zu ihrer dynamischen Viskosität vorhanden sind, wurde die kinematische Viskosität, die mit der dynamische Viskosität nach Formel (20) in Zusammenhang steht, gemessen.

Durchführung der Messung:

Jede Messung erfolgte in einem auf 20°C temperierten Wasserbad und wurde zumindest zweimal durchgeführt. Aus den erhaltenen Messwerten wurde der Mittelwert gebildet und in Tabelle 9-4 dargestellt.

6.2.1. Diskussion

Bei der Auswertung der kinematischen Viskosität wurde die Hagenbach- Couette- Korrektion nicht berücksichtigt, da bei einigen Messungen die Durchflusszeiten deutlich über 160 s lagen. Für diese Zeiten liegen keine Korrekturzeiten für die verwendeten Kapillaren vor; zudem wurde die Zeitnehmung mittels Handstoppuhr durchgeführt. Daher müssen die Korrekturtherme, die ohnehin im Hundertstel Sekundenbereich liegen, nicht berücksichtigt werden.

Da Angaben zur dynamischen Viskosität der Komponenten des Lösungsmittels zur Verfügung stehen, konnten diese als Vergleichsquelle für die Abweichung herangezogen werden.

Die Abweichung zwischen den gemessenen Werten und den Werten aus der Literatur wurde nach Formel (25) berechnet.

$$Abweichung [\%] = \left| \left(1 - \frac{\eta_{gemessen}}{\eta_{berechnet}} \right) * 100 \right| \quad (25)$$

Wie aus Tabelle 6-3 ersichtlich ist, weichen die Messwerte um 20 bis 32% von den Literaturwerten ab, was darauf zurück zu führen ist, dass der Versuchsaufbau für diese Messmethode unzureichend war.

Das Fehlen eines Kühlkreislaufes für das Wasserbad, der eine konstante Temperatur von 20°C während der Messung gewährleistet, sowie die nicht zur Verfügung stehende Haltevorrichtung für das Steigrohrviskosimeter können diese Abweichung erklären.

Jedoch ermöglicht diese rasche Messmethode erste gute Werte für die dynamische Viskosität von Flüssigkeitsmischungen, die nach [1] mit der Gruppenbeitragsmethode nach Orrick/ Erbar zwar genau berechnet werden kann, aber mit sehr großen Aufwand verbunden ist. Es besteht die Möglichkeit die dynamische Viskosität von Mischungen mit Formel (26) nach [1] abzuschätzen, jedoch kann man sich von dieser Formel nicht mehr als eine Größenordnung erwarten.

$$\ln\left(\frac{\eta_{\text{Gemisch}}}{\text{Pa} \cdot \text{s}}\right) = \sum_i x_i \cdot \ln\left(\frac{\eta_i}{\text{Pa} \cdot \text{s}}\right) \quad (26)$$

Tabelle 6-3: Vergleich Viskosität

Komponente	dyn.Viskosität η Literatur [mPa*s]	dyn.Viskosität η gemessene [mPa*s]	Abweichung [%]
1-Decanol	13,800	11,041	19,992
Aliquat336	1500,000 (30°C)	1110,903	25,940
TOA	15,000	10,250	31,666
LM	k.A	36,546	-
wässrige Modellphase	k.A	1,183	-
FB	k.A	1,148	-

6.2.2. Fehlerquellen

Die falsche Wahl der Kapillare des Steigrohrviskosimeters kann aufgrund zu geringer Durchflusszeiten erheblichen Einfluss auf die Messergebnisse nehmen. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, sollte vor jeder Messung das technische Datenblatt einer Kapillare hinsichtlich des Messbereiches gesichtet werden.

Eine Verfälschung der Messergebnisse kann auch zudem durch eine unsachgemäße Position des Viskosimeters zustande kommen. Verhindert werden kann dies durch das Verwenden einer vom Hersteller empfohlenen Haltevorrichtung, welche eine exakt vertikale Position gewährleistet und zudem mit einem thermostatisierenden Wasserbad ausgestattet ist. Diese Tatsache erlaubt eine konstante Temperatur während der Viskositätsmessung, welche von der Probertemperatur abhängig ist.

6.3. Grenzflächenspannungsmessung

Bei der Ermittlung der Grenzflächenspannung wurden die Einflüsse der Milchsäurekonzentration der wässrigen Modellphase, des pH- Wertes und des Phasenverhältnisses auf die Grenzflächenspannung untersucht. Abschließend wurde ein Vergleich der wässrigen Modellphase mit der zur Verfügung gestellten Fermentationsbrühe unternommen.

Durchführung der Messung:

Jede Messung erfolgte bei Raumtemperatur, 23°C, und wurde zumindest dreimal gemessen. Aus den erhaltenen Messwerten wurde der Mittelwert gebildet und in den unten angeführten Abbildungen dargestellt.

6.3.1. Diskussion

6.3.1.1. Variation der Ausgangskonzentration (pH=5,5; 1:1)

Für die Ermittlung der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Milchsäurekonzentration der wässrigen Modellphase wurden Proben mit einem breiten Konzentrationsspektrum hergestellt und das Phasenverhältnis konstant gehalten. Die erhaltenen Messwerte sind in Abbildung 6-1 veranschaulicht und lassen den Schluss zu, dass die Grenzflächenspannung nicht abhängig von der Milchsäurekonzentration der wässrigen Phase ist. Es ist jedoch darauf zu achten, dass kleine Änderungen der Grenzflächenspannung, welche durch unterschiedliche Konzentrationen entstehen können, nicht mit den für diese Versuche verwendeten Geräten gemessen werden können, da die analoge Anzeige des Geräts keine Abstufung zwischen ganzen Zahlen aufweist.

Wird der Mittelwert aller in Abbildung 6-1 dargestellten Messwerte über den gesamten Konzentrationsbereich berechnet, erhält man eine Grenzflächenspannung von 4,66 mN/m mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 10,24\%$

Die Klassifizierung nach Kapitel 5.10 verdeutlicht, dass es sich bei dem System Wasser+ Milchsäure/ Lösungsmittel (pH- Wert = 5,5; 1:1) um ein Stoffsystem mit geringer Grenzflächenspannung handelt.

Diese Tatsache legt nahe, dass eine ausreichende Dispergierbarkeit der Phasen in der Extraktionskolonne auftreten sollte, jedoch auch eine verstärkte Emulgierungstendenz, welche

sich negativ auf die Trennzeit auswirkt und einen entsprechend großen bzw. langen Abscheider benötigt.

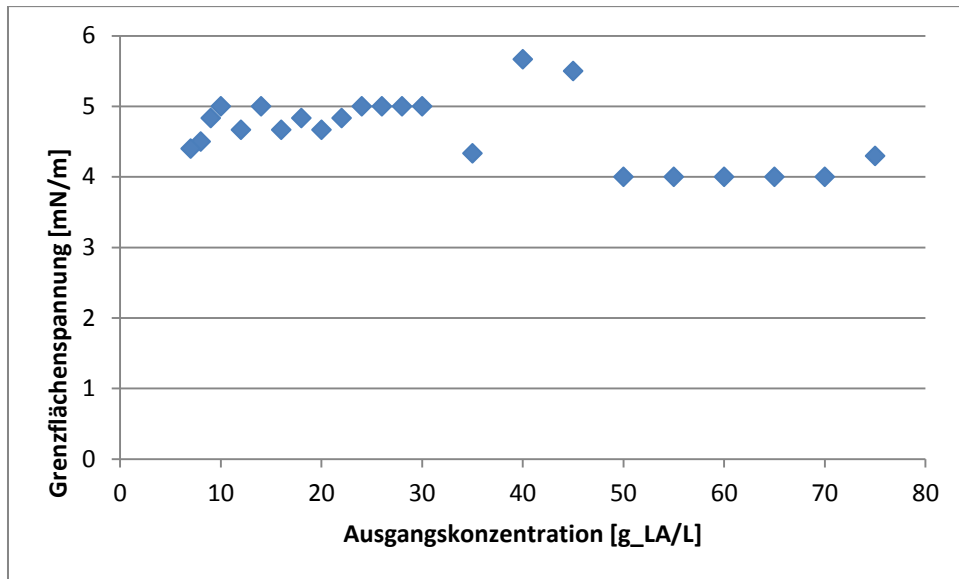


Abbildung 6-1: Grenzflächenspannung - Variation der Ausgangskonzentration (1:1)

6.3.1.2. Variation des Phasenverhältnisses (pH=5,5)

Wie aus Abbildung 6-2 ersichtlich ist, bleibt die Grenzflächenspannung auch bei einem Phasenverhältnis von 3 zu 1 über den gesamten Konzentrationsbereich bei einem pH- Wert von 5,5 der wässrigen Phase konstant. Wird der Mittelwert aller Messwerte gebildet, errechnet sich eine Grenzflächenspannung von 2,52mN/m mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 9,07\%$.

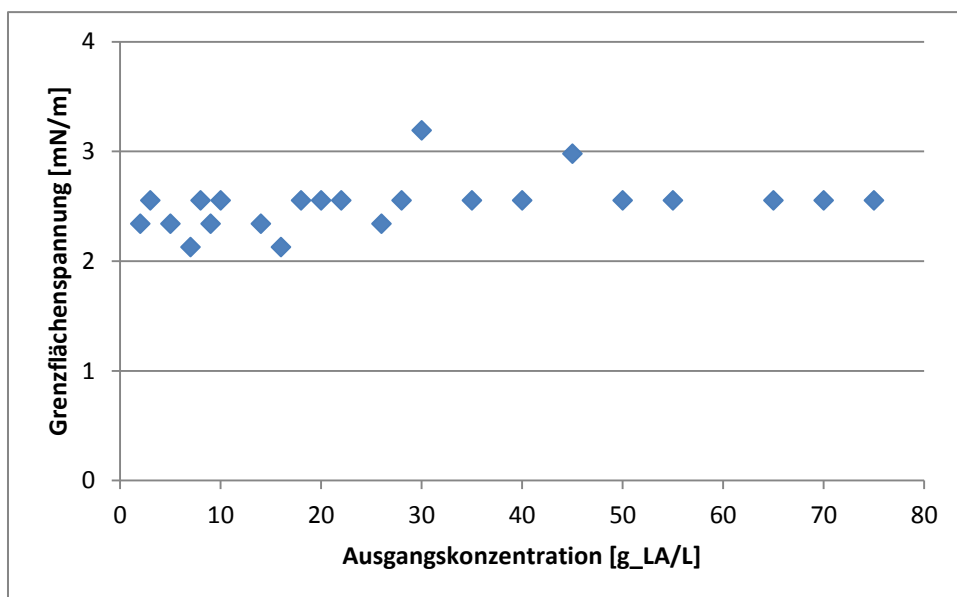


Abbildung 6-2: Grenzflächenspannung - Variation der Ausgangskonzentration (3:1)

Werden Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2 miteinander verglichen, ist ersichtlich, dass die Grenzflächenspannung eine Abhängigkeit des Verhältnisses von organischer zur wässrigen Phase aufweist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass im verwendeten Lösungsmittel grenzflächenaktive Substanzen vorhanden sind, welche die Grenzflächenspannung senken. Somit nimmt diese mit zunehmendem Anteil der organischen Phase ab, da die Masse dieser Substanzen steigt.

Abbildung 6-3 stellt die Differenz der Grenzflächenspannung zwischen dem Phasenverhältnis von 1 zu 1 und 3 zu 1 über der Ausgangsmilchsäurekonzentration dar. Mittelt man abermals aus allen Messwerten ergibt sich eine Differenz der Grenzflächenspannung von 2,11mN/m und einer relativen Standardabweichung von $\pm 23,86\%$.

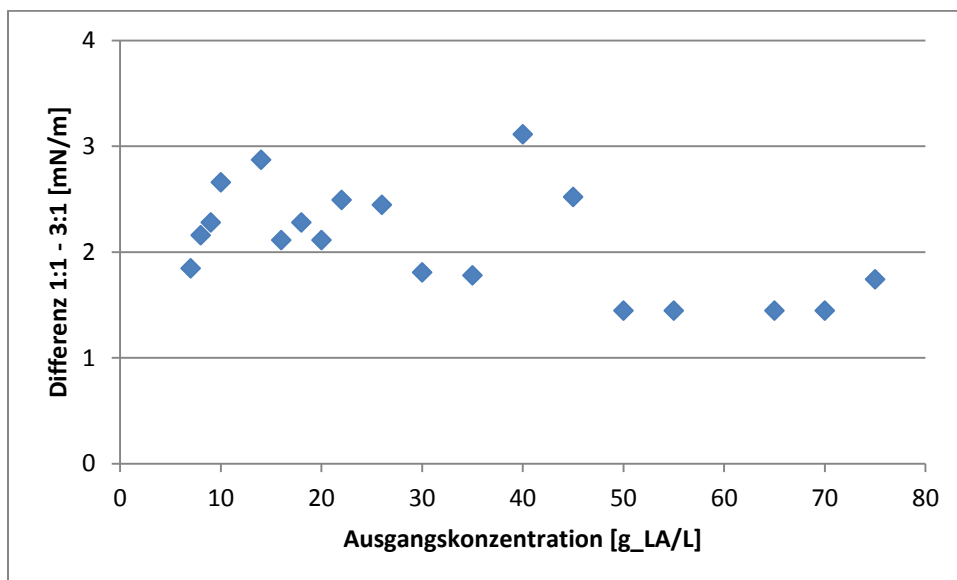


Abbildung 6-3: Grenzflächenspannung - Variation des Phasenverhältnisses

6.3.1.3. Variation des pH- Wertes

6.3.1.3.1. Phasenverhältnis 1:1

Um eine Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von dem pH- Wert der wässrigen Modellphase feststellen zu können, wurden hierfür Proben mit einer Milchsäurekonzentration von 50, 60 und 70 g/L hergestellt und auf verschiedene pH- Werte im Bereich von 1,6 bis 5,5 mittels Natronlauge eingestellt. Das Phasenverhältnis zwischen organischer und wässriger Phase betrug 1 zu 1. Abbildung 6-4 stellt die Mittelwerte der erhaltenen Messwerte dar.

Es ist ersichtlich, dass die Grenzflächenspannung bis auf einen pH- Wert von 5 kontinuierlich mit steigendem pH- Wert zunimmt und ab einem Wert von 5,5 wieder absinkt. Dieses Verhalten ist bei allen drei Milchsäurekonzentrationen zu erkennen.

Somit sollte die Trennzeit, welche von der Grenzflächenspannung abhängig ist, mit steigendem pH- Wert absinken, da eine größere Grenzflächenspannung eine schlechtere Emulgierungstendenz des Stoffsystems nach sich zieht. Bei einem pH- Wert von 5,5 sollte die Trennzeit wieder ansteigen. Diese Überlegung wird im Kapitel 6.4.1.4 genauer erläutert und dargestellt.

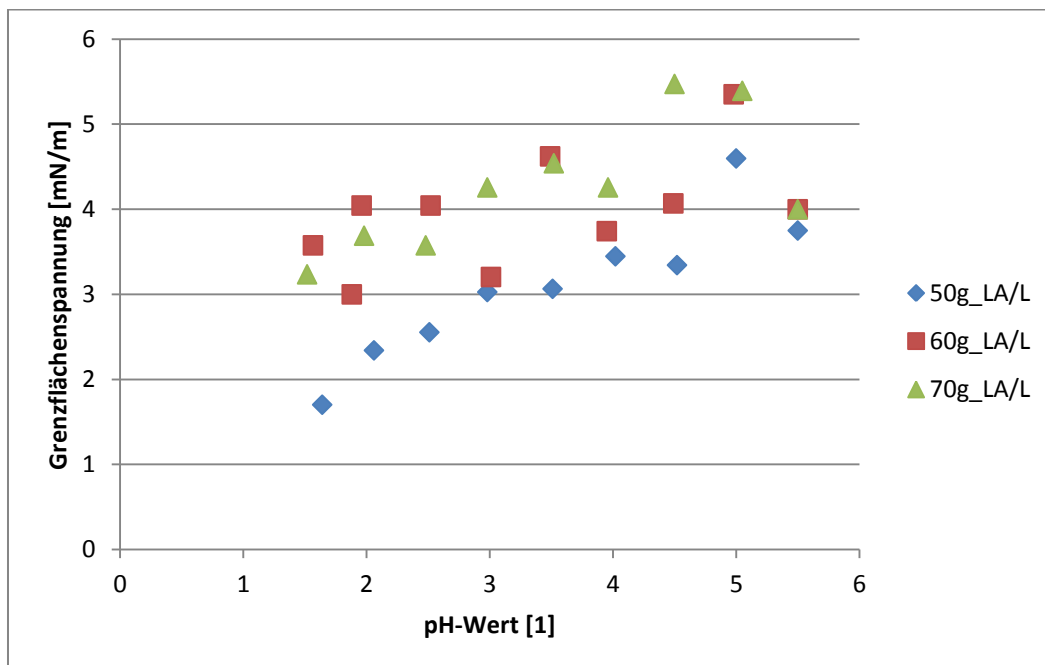


Abbildung 6-4: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes (1:1)

6.3.1.3.2. Phasenverhältnis 3:1

Abbildung 6-5 veranschaulicht die erhaltenen Messwerte für ein Phasenverhältnis von 3 zu 1 der Proben mit einer Milchsäurekonzentration von 50, 60 und 70g /L bei unterschiedlichen pH- Werten der wässrigen Modellphase.

Es kann gezeigt werden, dass sich das Stoffsystem bei einem Phasenverhältnis von 3 zu 1 in der gleichen Weise verhält wie bei einem Volumenverhältnis der organischen zur wässrigen Phase von 1 zu 1. So nimmt die Grenzflächenspannung mit steigendem pH- Wert bis auf einem Wert von 5,0 zu und sinkt bei einem Wert von 5,5.

Die Tatsache, dass die Grenzflächenspannung mit zunehmendem Phasenverhältnis abnimmt, siehe Abbildung 6-3, lässt den Schluss zu, dass dieses Verhalten bei allen eingestellten pH- Werten der wässrigen Phase zu erwarten wäre. Jedoch veranschaulicht Abbildung 6-6, dass dieses Verhalten bei pH- Werten unter 5,5 nicht eindeutig bestätigt werden kann. Dies rührt daher, dass die Grenzfläche bei pH- Werten kleiner als 5,5 nicht eindeutig erkennbar war und somit die Ringpositionierung erschwert wurde.

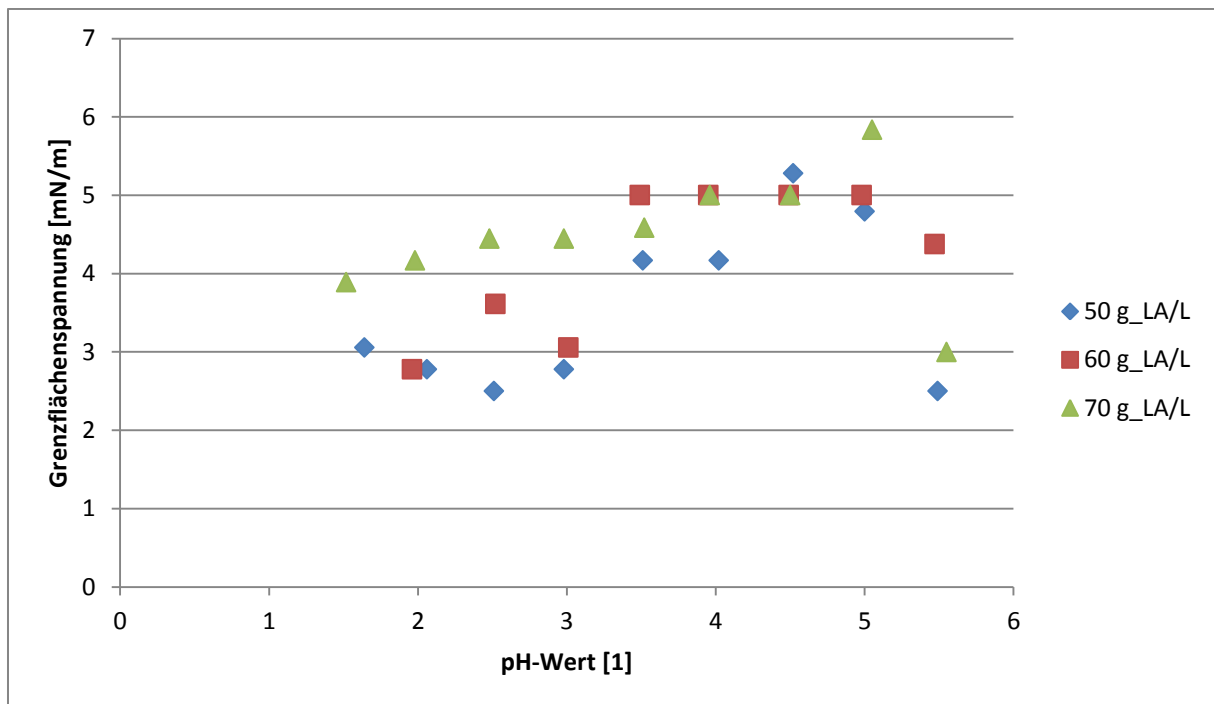


Abbildung 6-5: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes (3:1)

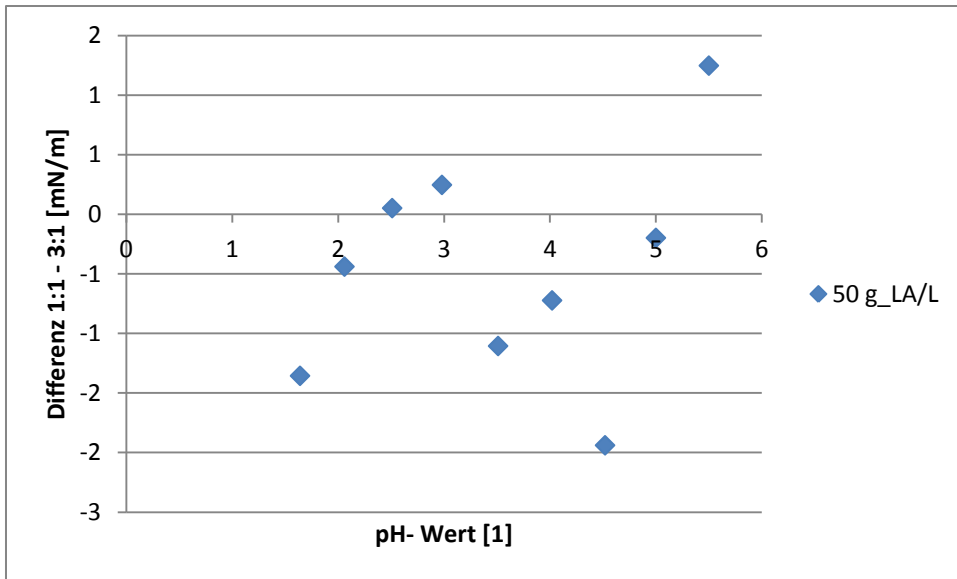


Abbildung 6-6: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes – Phasenvergleich

6.3.1.4. Fermentationsbrühe

6.3.1.4.1. Vergleich mit wässriger Modellphase (pH=5,5; 1:1)

Werden die Messwerte für einen pH- Wert von 5,5 und einem Phasenverhältnis von 1 zu 1 der wässrigen Modellphase mit der zur Verfügung gestellten Fermentationsbrühe verglichen (Abbildung 6-7), ist ersichtlich, dass die Grenzflächenspannung der Fermentationsbrühe im Bereich der Modellphase liegt.

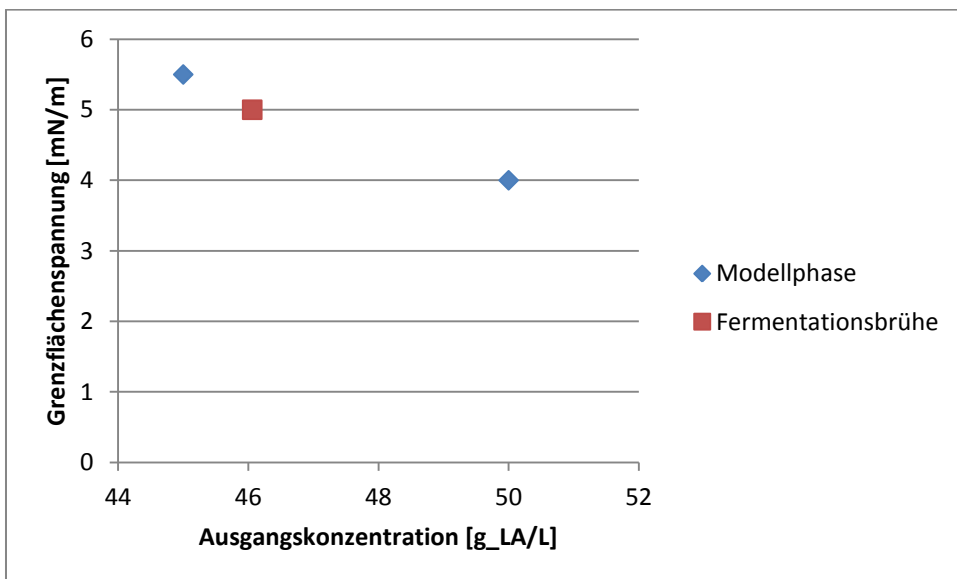


Abbildung 6-7: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe (pH=5,5; 1:1)

6.3.1.4.2. Phasenvariation (pH=5,5)

Wie auch die wässrige Modellphase weist die verwendete Fermentationsbrühe eine Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von dem Phasenverhältnis zwischen organischer und wässriger Phase auf. So sinkt diese mit zunehmendem Anteil des Lösungsmittels (Abbildung 6-8).

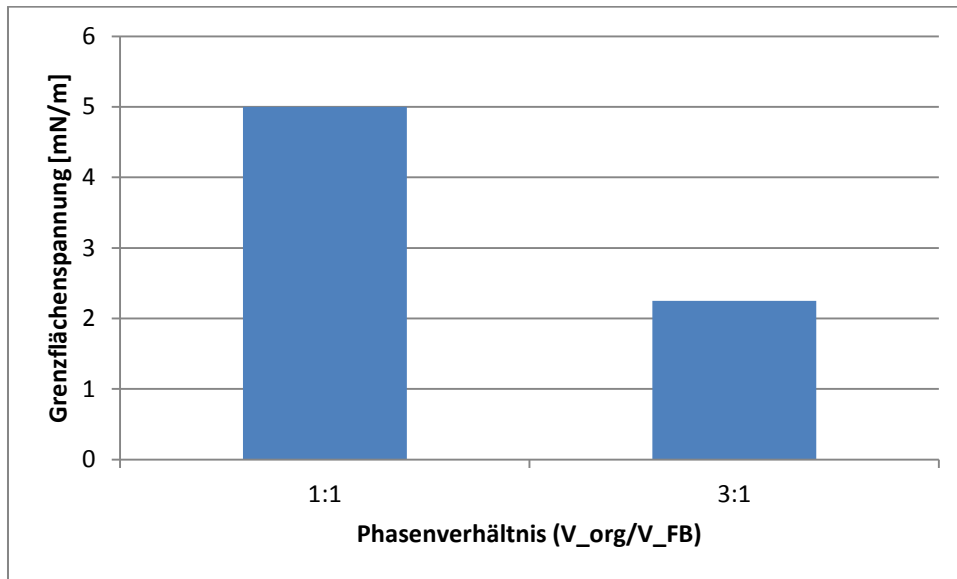


Abbildung 6-8: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe (pH=5,5; 1:1; 3:1)

6.3.1.4.3. Variation des pH- Wertes

Die zur Verfügung gestellte Fermentationsbrühe wies nach dem Trennprozess zur Beseitigung der Zellrückstände einen pH- Wert von 5,15 auf. Deshalb wurden keine pH- Werte unter diesem eingestellt und gemessen.

Aus Abbildung 6-9 lässt sich ableiten, dass die Grenzflächenspannung des Stoffsystems Fermentationsbrühe/ Lösungsmittel von dem pH- Wert abhängig ist. Zudem ist im Vergleich mit der wässrigen Modellphase dasselbe Verhalten zu erkennen, da der Maximalwert der Grenzflächenspannung wie bei dem Stoffsystem Wasser+ Milchsäure/ Lösungsmittel bei 5 liegt und anschließend sinkt.

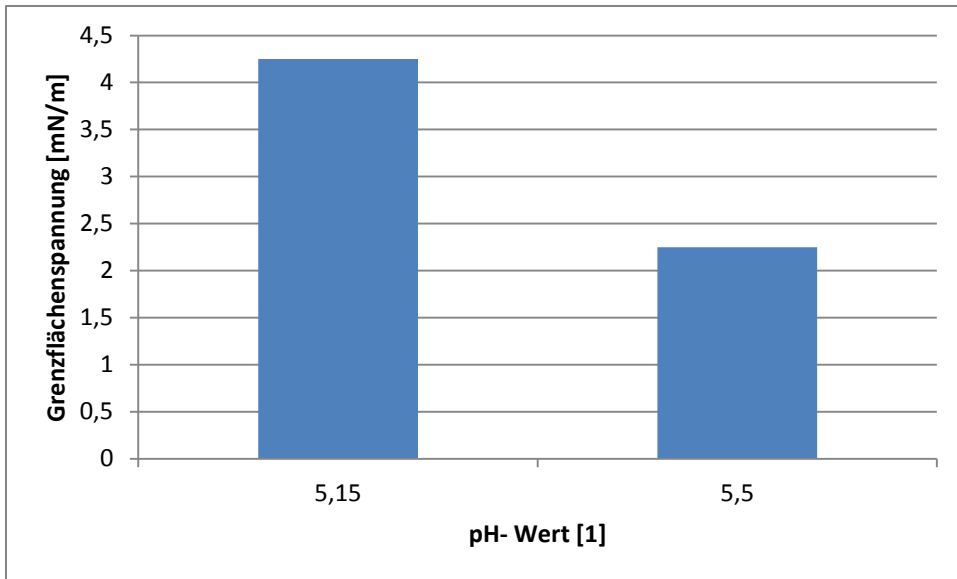


Abbildung 6-9: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe - pH-Variation (3:1)

6.3.2. Fehlerquellen

Eine mögliche Fehlerquelle bei der Ermittlung der Grenzflächenspannung ist die Anwesenheit von Lösungsmitteltropfen auf dem Messring, welche durch das „Durchtauchen“ durch die organische Phase entstehen. Abbildung 6-10 veranschaulicht diesen Umstand.

Das Abklopfen des Ringes an der Probengefäßwand, um das Ablösen der Tropfen herbeizuführen, brachte keine Verbesserung.

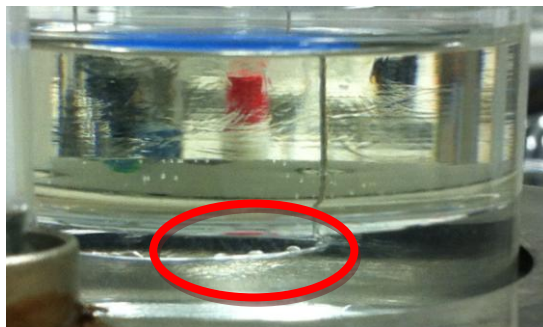


Abbildung 6-10: Grenzflächenspannung - Lösungsmitteltropfen

Eine weitere Fehlerquelle stellt eine neu gebildete Phase dar, welche sich zwischen der organischen und wässrigen Phase positioniert. Diese entsteht bei pH- Werten kleiner 5 und erschwert durch ihre Anwesenheit die exakte Positionierung des Messringes in der Grenzfläche, da sie den Ring verdeckt (Abbildung 6-11).

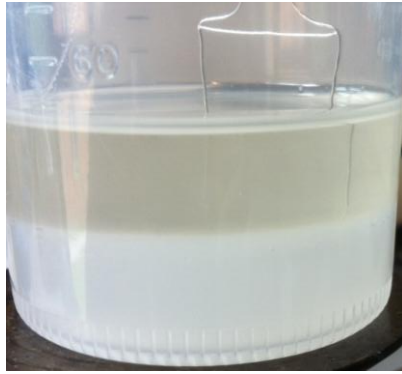


Abbildung 6-11: Grenzflächenspannung – Ringpositionierung

Den wohl größten Einfluss auf die Messergebnisse hat die horizontale Lage des Ringes. Ist der Ring nicht richtig in der Haltevorrichtung eingespannt, oder weist dieser Verformungen auf, führt dies zu erheblichen Messunterschieden. Als Beispiel hierfür werden zwei erhaltene Messwerte für eine Probe mit einer Milchsäurekonzentration von 60g/L und einem pH- Wert von 5 in Tabelle 6-4 dargestellt. Die Abweichung für dieses Beispiel beträgt 29% und veranschaulicht die Notwendigkeit einer horizontalen Lage des Ringes, welcher des Weiteren keine Verformungen aufweisen sollte.

Tabelle 6-4: Grenzflächenspannung – Einfluss der Ringposition

Ringposition	Grenzflächenspannung [mN/m]
schief	5
horizontal	7
Abweichung [%]	29

6.4. Diskontinuierliche Absetzversuche

In Vorversuchen wurde die Abhängigkeit der Trennzeit von der Schüttelintensität untersucht, um die Notwendigkeit des oben beschriebenen Versuchsaufbaus zu klären.

Die bei den Versuchen verwendete wässrige Phase, welche aus Wasser und Milchsäure zusammengesetzt ist, soll als vereinfachte Modelllösung einer Fermentationsbrühe dienen. Da die Brühe nach ihrer Fermentation unterschiedliche Milchsäurekonzentrationen aufweisen kann, wird deren Einfluss auf die Trennzeit untersucht.

Zudem werden verschiedene Phasenverhältnisse zwischen wässriger und organischer Phase eingestellt, sowie der pH- Wert der wässrigen Phase variiert, um zu untersuchen, ob dieses Stoffsystem bei niedrigen pH- Werten, welche die Reaktivextraktion von Milchsäure positiv beeinflusst, schnelle Trennzeiten aufweist.

6.4.1. Diskussion

6.4.1.1. Schüttelintensität

[61] beschreibt in seiner Arbeit, dass die Annahme getroffen werden kann, dass die Absetzzeit von der Schüttelintensität abhängig sein müsste. Jedoch gibt es Stoffsysteme bei der dieses Verhalten nicht festgestellt wurde, weshalb für ein unbekanntes Stoffsystem empfohlen wird diese Eigenschaft durch Ausprobieren zu untersuchen.

So wurde der Schütteltrichter mit den beiden Phasen nun als Vorversuch zum einen per Hand für 10 Minuten und einmal wie in Kapitel 5.2 beschrieben mittels Orbitalschüttler geschüttelt. Abbildung 6-12 veranschaulicht exemplarisch, dass eine Abhängigkeit der Trennzeit von der Schüttelintensität gegeben ist und eine Differenz von 25s aufweist. Aufgrund dessen wurden die nachfolgenden Versuche alle nach den in Kapitel 5.2 beschriebenen Versuchsschritten durchgeführt, um möglichst gut vergleichbare Ergebnisse zu erhalten

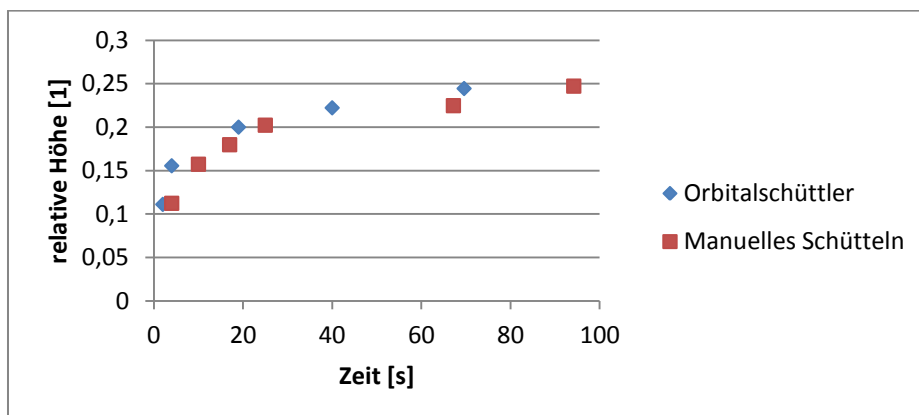


Abbildung 6-12: Diskontinuierliche Absetzversuche – Schüttelintensität

6.4.1.2. Variation der Ausgangskonzentration (pH=5,5; 1:1)

Abbildung 6-13 veranschaulicht eine aufgenommene Sedimentationskurve der wässrigen, kontinuierlichen, Phase bei einem pH- Wert von 5,5, einer Milchsäurekonzentration von 50 g/L und einem Phasenverhältnis von 1:1.

Im Allgemeinen ähnelt der Verlauf in Abbildung 6-13 der schematischen Sedimentationskurve aus Abbildung 5-6 und ist bei den übrigen, untersuchten, Ausgangskonzentrationen der wässrigen Phase gleich.

Der lineare Verlauf der Kurve (Abbildung 6-13) in der Zeitspanne von 0 bis etwa 20 Sekunden deutet darauf hin, dass hier freie Tropfensedimentation stattfindet und kaum bzw. keine Tropfen- Tropfen- Koaleszenz [64]. Zudem bildet sich eine dichtgepackte Schicht (siehe Abbildung 6-14) aus, worauf zu schließen ist, dass die Sedimentation schneller vonstattengeht als die Koaleszenz.

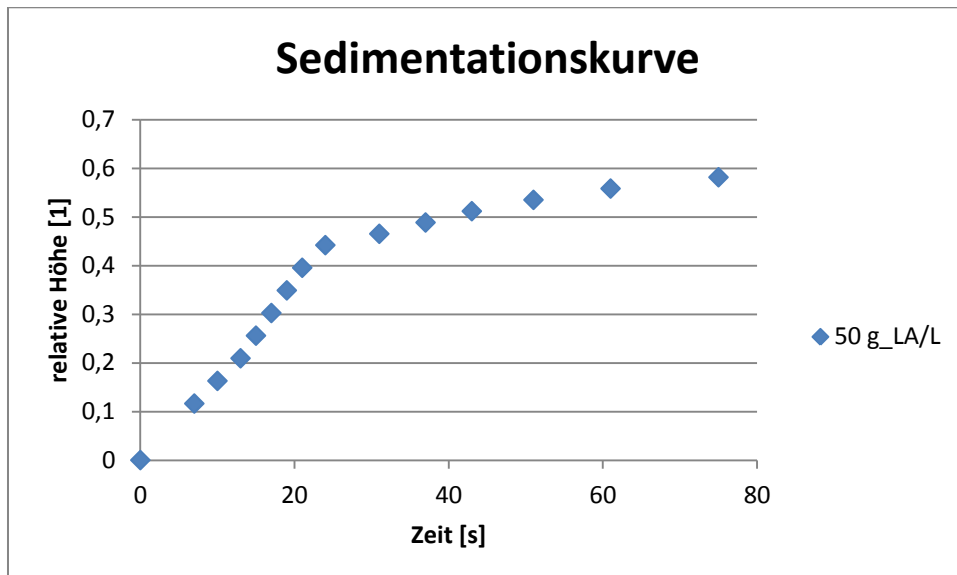


Abbildung 6-13: Diskontinuierliche Absetzversuche - Sedimentationskurve



Abbildung 6-14: Diskontinuierliche Absetzversuche - dichtgepackte Schicht

Es wurden Lösungen mit einer Milchsäurekonzentration in einem Bereich von 1-10 g/L in Einzelschritten, in dem Bereich von 10-30 g/L in Zweierschritten und in dem Konzentrationsbereich von 30-75 g/L in Fünferschritten hergestellt.

Abbildung 6-15 stellt die Messergebnisse der durchgeführten Konzentrationsreihe dar.

Daraus ist ersichtlich, dass die Trennzeit t_E nicht von der Ausgangskonzentration der wässrigen Phase abhängt und sich in einem Bereich zwischen 60-100 Sekunden bewegt. Da die Versuche nicht in einer Messzelle durchgeführt wurden, sondern in einem Schütteltrichter, ist ein konstanter Energieeintrag, welcher die Trennzeit beeinflusst, durch das Schütteln per Hand nicht möglich und stellt die Ursache für den Trennzeitbereich dar. Aus diesen ersten Versuchen ist ersichtlich, dass das Stoffsystem ein schnelles bis akzeptables Koaleszenzverhalten aufweist und somit eine gute Voraussetzung für eine ausreichend gute Phasentrennung im Abscheider der Extraktionskolonne vorherrschen sollte.

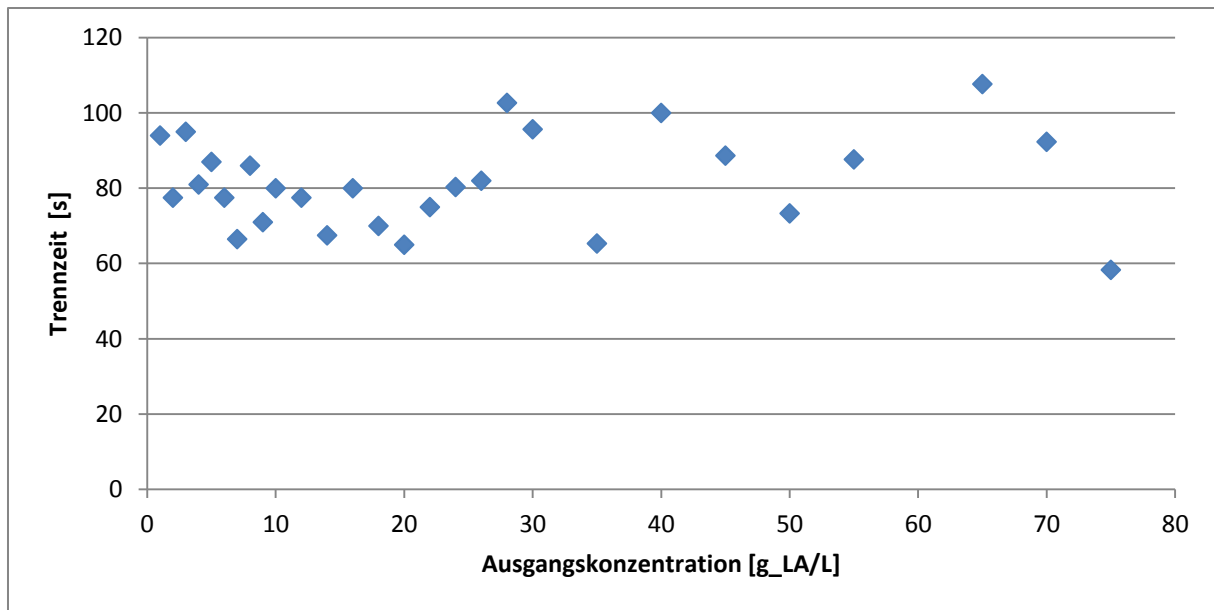


Abbildung 6-15: Diskontinuierliche Absetzversuche - Variation der Konzentration (pH=5,5; 1:1)

6.4.1.3. Variation des Phasenverhältnisses (pH=5,5)

Bei diesen Versuchen wurde untersucht, ob das Phasenverhältnis von organischer zur wässriger Phase die Trennzeit beeinflusst. Dabei wurden die Messwerte der Phasenverhältnisse 1:1 und 3:1 bei einem pH-Wert von 5,5 miteinander verglichen und in Abbildung 6-16 deren Differenz dargestellt.

Die organische Phase lag wie bei den Versuchen mit einem Phasenverhältnis von 1:1 dispergiert vor und es bildete sich eine dichtgepackt Schicht aus. Der Trennzeitbereich für das Phasenverhältnis 3:1 befindet sich zwischen 90 und 150 Sekunden.

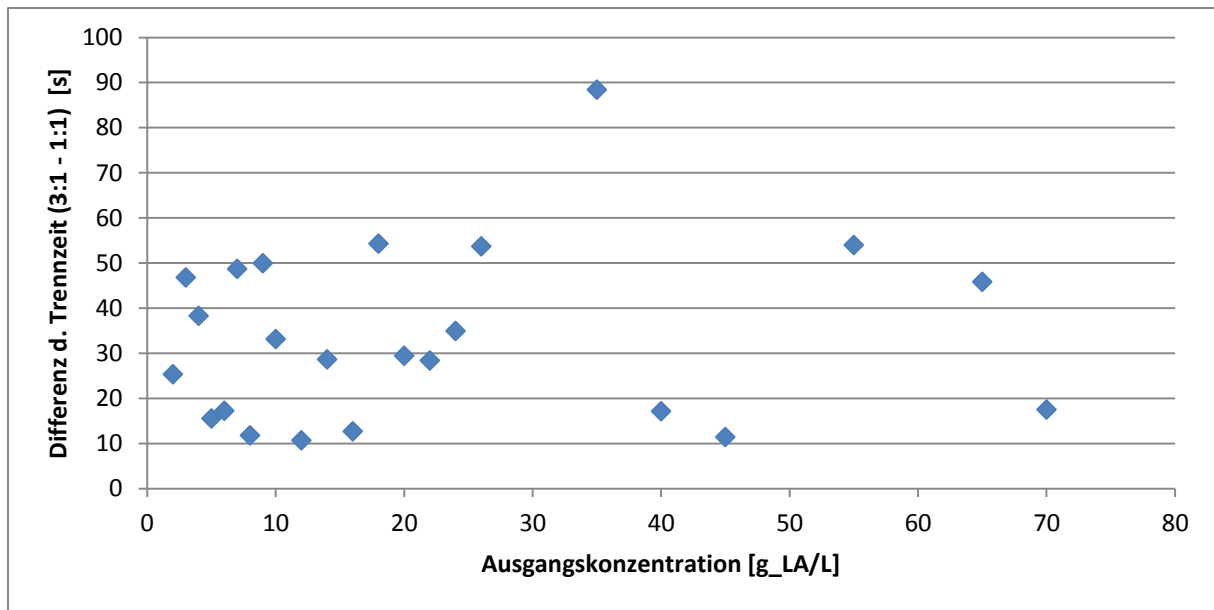


Abbildung 6-16: Diskontinuierliche Absetzversuche- Phasenverhältnis (pH=5,5)

Wie Abbildung 6-16 ersichtlich macht, nimmt die Trennzeit mit zunehmendem Volumensanteil der dispergiert vorliegenden organischen Phase, bei jeder Ausgangskonzentration, zu. Dieser Umstand wird auch bei [64] dargestellt.

Jedoch ist darauf zu achten, dass die Trennzeit nicht nur vom Phasenverhältnis abhängt, sondern auch von der Wahl der dispersen Phase eines Stoffsystems.

So nimmt beispielsweise beim Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser die Trennzeit mit zunehmendem Anteil organischer Phase die Trennzeit ab, wenn sie dispergiert wird. Sie bleibt jedoch konstant, wenn n-Butylacetat als kontinuierliche Phase vorliegt.

Bei dem Stoffsystem Decan+Paraffin/ Wasser hingegen nimmt die Trennzeit mit zunehmendem Phasenverhältnis der organischen Phase, welche dispers vorliegt, zu.

Diese stoffspezifischen Eigenschaften sind in Abbildung 6-17 dargestellt und lassen den Schluss zu, dass keine allgemein gültige Aussage bezüglich der Abhängigkeit der Trennzeit von dem Phasenverhältnis, organischer zur wässrigen Phase getroffen werden kann. Sie muss für jedes Stoffsystem gesondert experimentell untersucht werden.

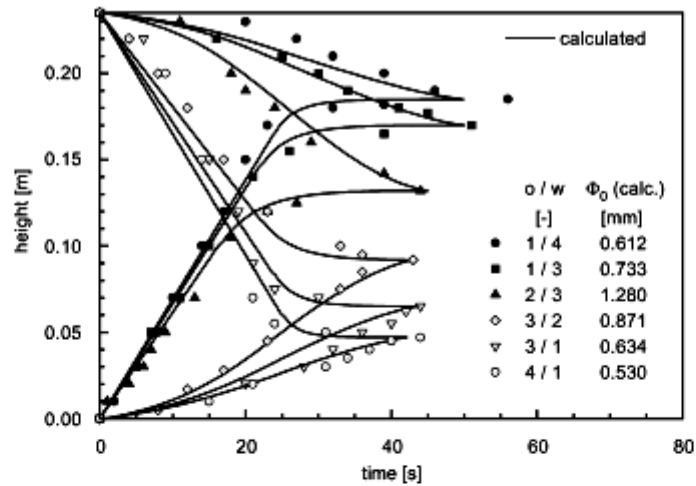


Fig. 8. Influence of the phase ratio on phase separation. Experimental data of Henschke [11]: *n*-butyl acetate/water; filled symbols, o dispersed in w ($r_v^* = 0.0383$); open symbols, w dispersed in o ($r_v^* = 0.0385$); settler diameter = 80 mm.

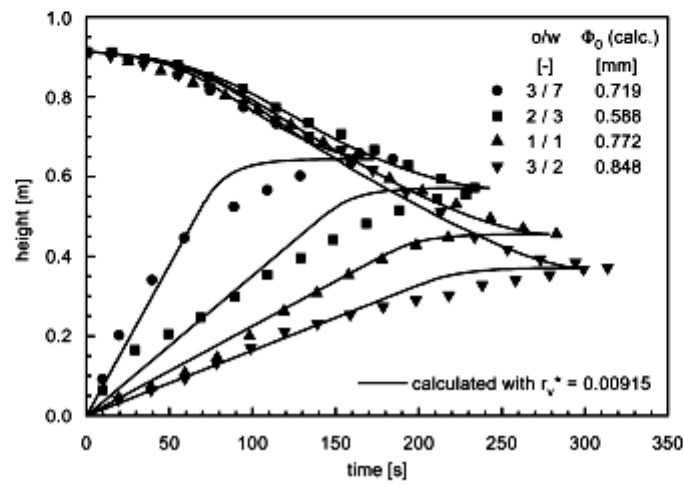


Fig. 9. Influence of the phase ratio on phase separation. Experimental data of Jeelani and Hartland [37]: mixture of 25 vol.% decane and 75 vol.% paraffin oil dispersed in water, settler diameter = 25 mm.

Abbildung 6-17: Diskontinuierliche Absatzversuche- Literatur- Phasenverhältnis [64]

6.4.1.4. Variation des pH- Wertes

Da die Reaktivextraktion von Milchsäure durch einen niedrigen pH- Wert begünstigt wird, wurden Versuche mit unterschiedlichen pH- Werten der Ausgangslösung durchgeführt. Hierfür wurden Proben mit einer Milchsäurekonzentration von 50, 60 und 70g/L hergestellt und anschließend mittels Natronlauge auf den entsprechenden pH- Wert eingestellt.

Zudem wurden die Versuche bei zwei verschiedenen Phasenverhältnissen durchgeführt, um zu untersuchen, ob sich die erwähnte Abhängigkeit der Trennzeit mit der Variation des pH- Wertes ändert.

6.4.1.4.1. Phasenverhältnis 1:1

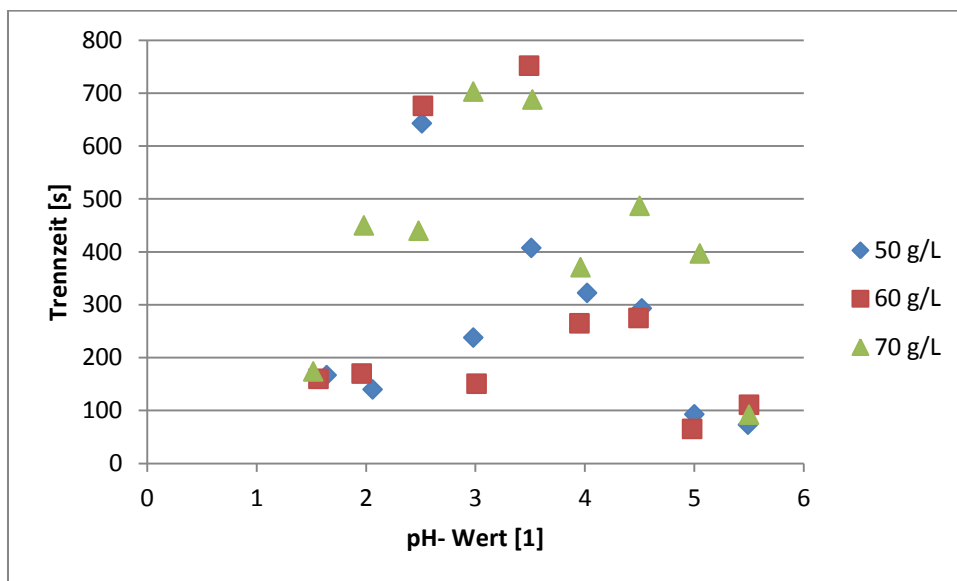


Abbildung 6-18: Diskontinuierliche Absetzversuche - pH-Variation (1:1)

Abbildung 6-18 stellt die Messwerte der Trennzeit des Stoffsystems bei einem Phasenverhältnis von 1 zu 1 und der Variation des pH- Wertes der wässrigen Lösung dar. Es ist zwar kein tendenzieller Verlauf der Trennzeit in Abhängigkeit des pH- Wertes zu erkennen, jedoch lässt Abbildung 6-18 den Schluss zu, dass die Trennzeit bei pH- Werten kleiner als 5,5 in einem höheren Bereich liegt und somit das Koaleszenzverhalten des Stoffsystems beeinflusst.

Da es bei den Versuchen mit pH- Werten unter 5,5 zu einem erschwerten Ablesen der unscharfen Grenzfläche kommt, können damit die schwankenden Messwerte erklärt werden. Abbildung 6-19 stellt Proben mit einer Milchsäurekonzentration von 50g/L, pH- Werten von 5,0; 2,0 und 1,65 und einem Phasenverhältnis von 3:1 dar.

Wie ersichtlich, wird die Grenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase mit zunehmendem pH-Wert deutlicher und ermöglicht somit genauere Bestimmungen der Trennzeit bei pH- Werten ab 5,0.

Zudem konnte im Verlauf der Versuche die Bildung einer dritten Phase, welche sich zwischen organischer und wässriger Phase befand, beobachtet werden, Diese entstand bei allen drei Ausgangskonzentrationen und pH- Werten unter 2.

Auf die Bildung dieser neuen Phase wird im Kapitel6.4.4 näher eingegangen.

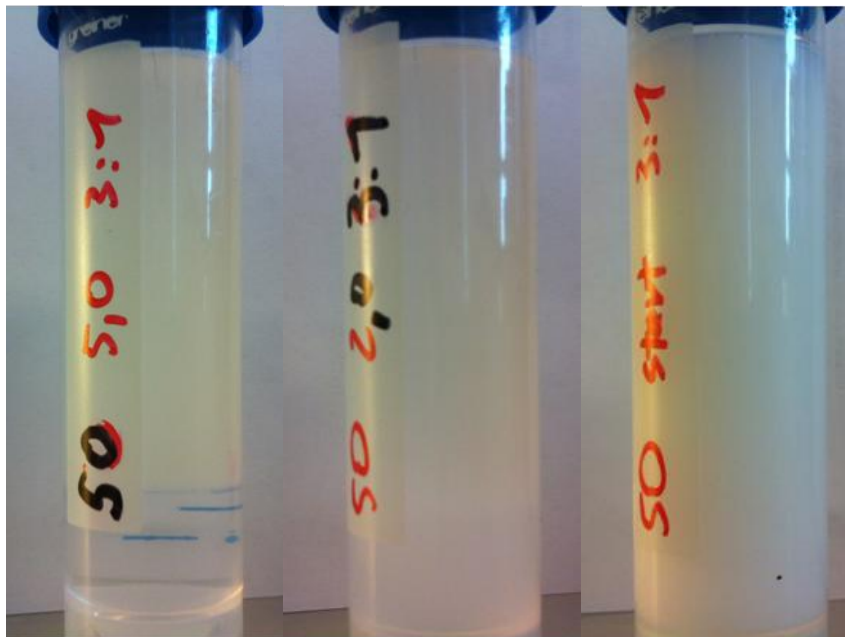


Abbildung 6-19: Diskontinuierliche Absetzversuche - Grenzfläche

6.4.1.4.2. Vergleich der Phasenverhältnisse

Aufgrund der schlechten Ablesbarkeit der Grenzfläche bei pH- Werten unter 5,0 dienen die in Abbildung 6-20 dargestellten Messwerte zur Einschätzung der Trennzeit in Abhängigkeit des pH- Wertes der Ausgangslösung. Wie bei einem Phasenverhältnis von 1 zu 1 ist auch hier kein eindeutiger Verlauf zu erkennen.

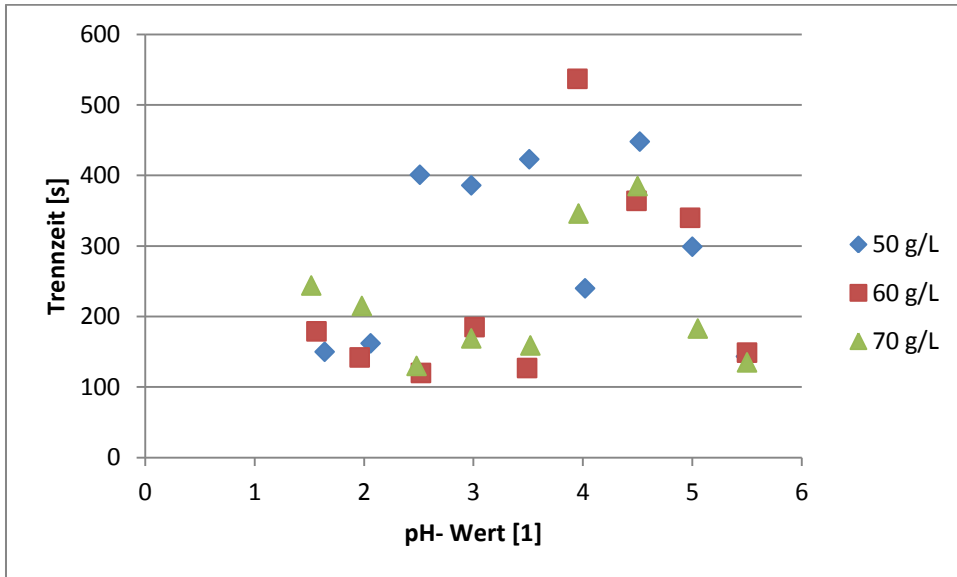


Abbildung 6-20: Diskontinuierliche Absetzversuche - pH-Variation (3:1)

Der im Kapitel 6.4.1.3 beschriebene Einfluss des Phasenverhältnisses auf die Trennzeit wird in Abbildung 6-21 dargestellt und lässt aufgrund der schwankenden Messwerte bei pH- Werten unter 5,0, unscharfe Grenzfläche, keine eindeutige Beschreibung der Abhängigkeit der Trennzeit von dem vorliegenden Phasenverhältnis zu.

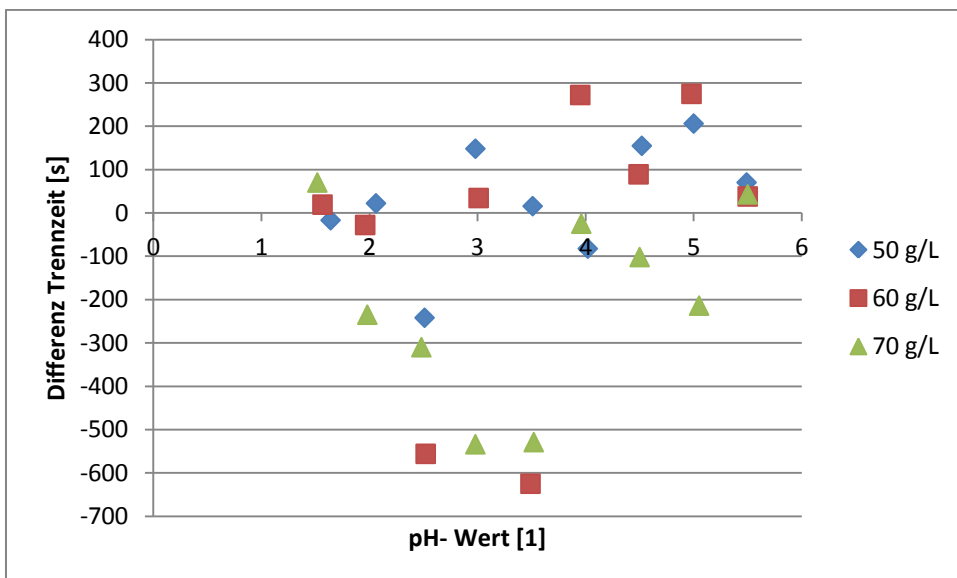


Abbildung 6-21: Diskontinuierliche Absetzversuche- pH-Variation- Phasenverhältnis

6.4.1.5. Fermentationsbrühe

Die erhaltenen Messwerte der Absetzzeit der wässrigen Modellphase, welche aus Milchsäure und Wasser zusammengesetzt ist, werden mit den Trennzeiten von einer zur Verfügung gestellten Fermentationsbrühe verglichen und beschrieben.

6.4.1.5.1. Sedimentationskurve

Die Sedimentationskurve der Fermentationsbrühe ist in Abbildung 6-22 dargestellt und weist einen vergleichbaren Verlauf der Kurve zu der wässrigen Modellphase in Abbildung 6-13 auf. Auch sie bildet eine dichtgepackte Schicht aus.

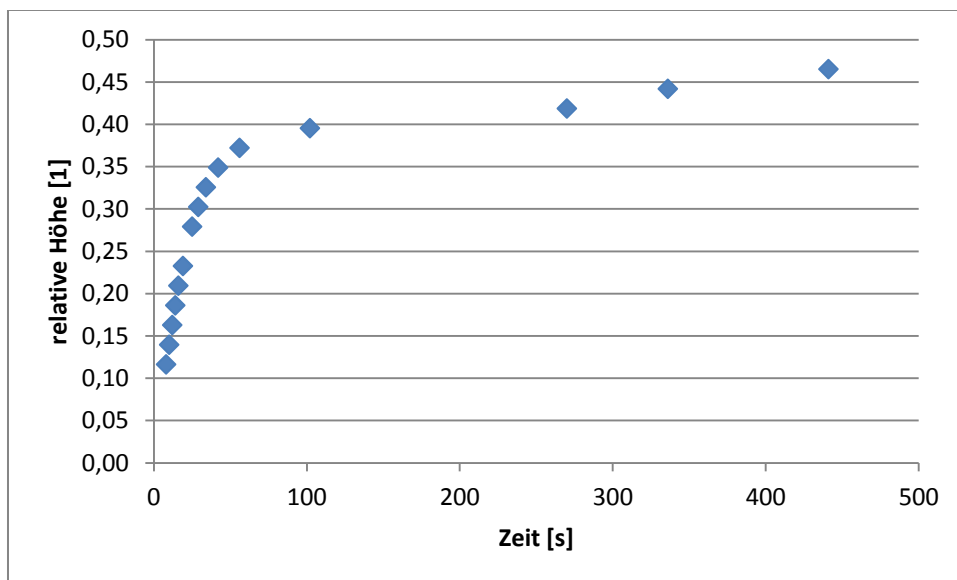


Abbildung 6-22: Diskontinuierliche Absetzversuche - Fermentationsbrühe – Sedimentationskurve

6.4.1.5.2. Vergleich mit wässriger Modellphase (pH=5,5; 1:1)

Werden die erhaltenen Messwerte der Trennzeit der Fermentationsbrühe bei einem pH- Wert von 5,5 und einem Phasenverhältnis von 1 zu 1 mit denen der wässrigen Modellphase verglichen, stellt sich heraus, dass das Stoffsystem Fermentationsbrühe/ Lösungsmittel deutlich länger für die Trennung der beiden Phasen benötigt.

Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten kann die Bildung einer neuen Phase, siehe Kapitel 6.4.4, zwischen der organischen und wässrigen Phase sein, die auch bei diesem pH- Wert stattfindet und wie bei der wässrigen Modellphase das Koaleszenzverhalten negativ beeinflusst. Abbildung 6-23 stellt den Vergleich der Trennzeiten zwischen der verwendeten Fermentationsbrühe und der wässrigen Modellphase dar.

Mit einer Trennzeit von 285 Sekunden der Fermentationsbrühe liegt das Trennverhalten, nach der im Kapitel 5.2 vorgestellten Einstufung, noch im akzeptablen Bereich.

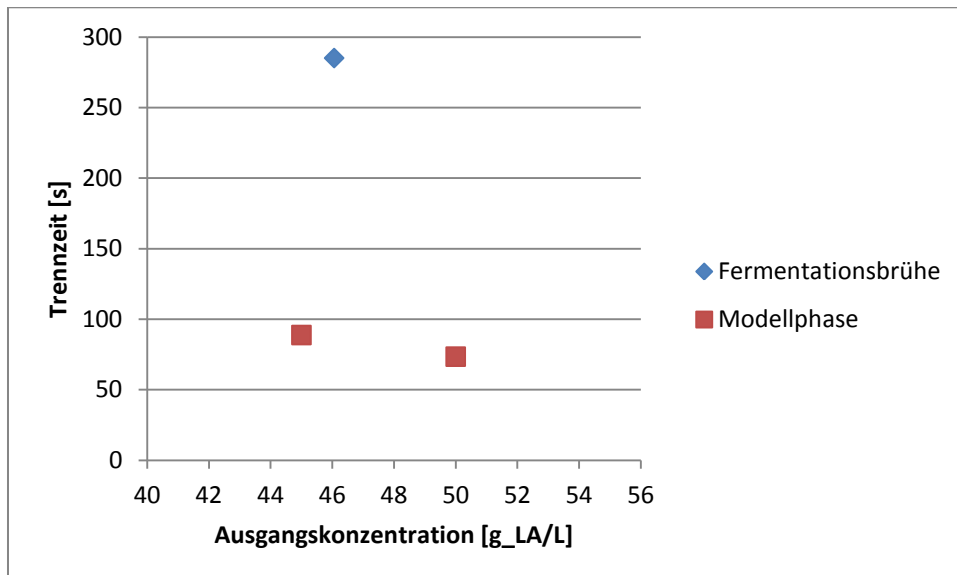


Abbildung 6-23: Diskontinuierliche Absetzversuche - Vergleich zw. Fermentationsbrühe u. Modellphase (pH=5,5; 1:1)

6.4.1.5.3. Variation des Phasenverhältnisses (pH=5,5)

Wie auch bei der vereinfachten Modellphase steigt die Trennzeit mit zunehmendem Volumensanteil der organischen Phase. Dies wird in Abbildung 6-24 dargestellt.

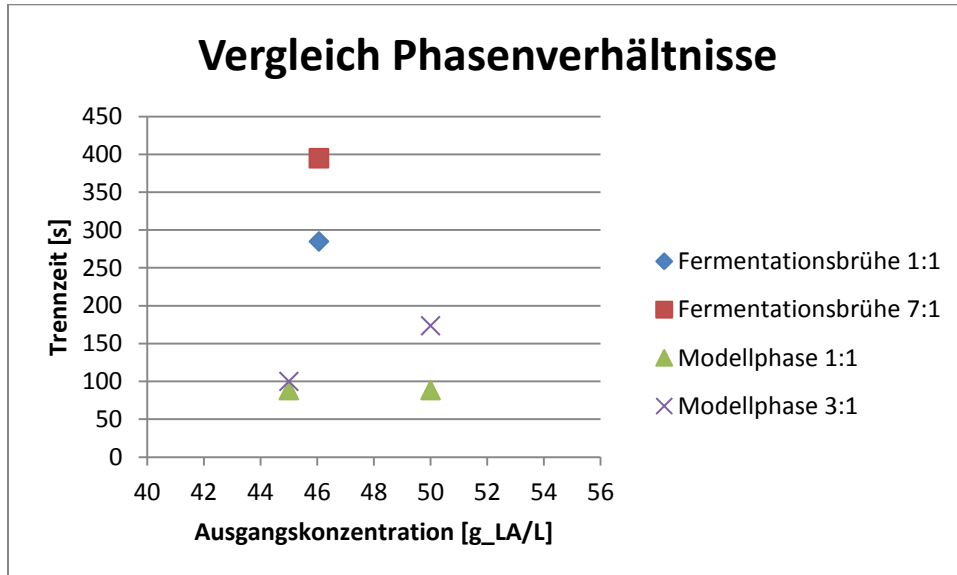


Abbildung 6-24: Diskontinuierliche Absetzversuche - Fermentationsbrühe – Phasenverhältnis (pH=5,5)

6.4.1.5.4. Variation des pH- Wertes

Die nach dem Abzentrifugieren der Zellen zur Verfügung gestellte Fermentationsbrühe hatte einen pH- Wert von 5,18. Es werden Proben mit diesem pH- Wert und einem Wert von 5,5, nach Einstellung mittels Natronlauge, miteinander verglichen und in Abbildung 6-25 dargestellt. Die Versuche erfolgten bei einem Phasenverhältnis der organischen zur wässriger Phase von 1 zu 1.

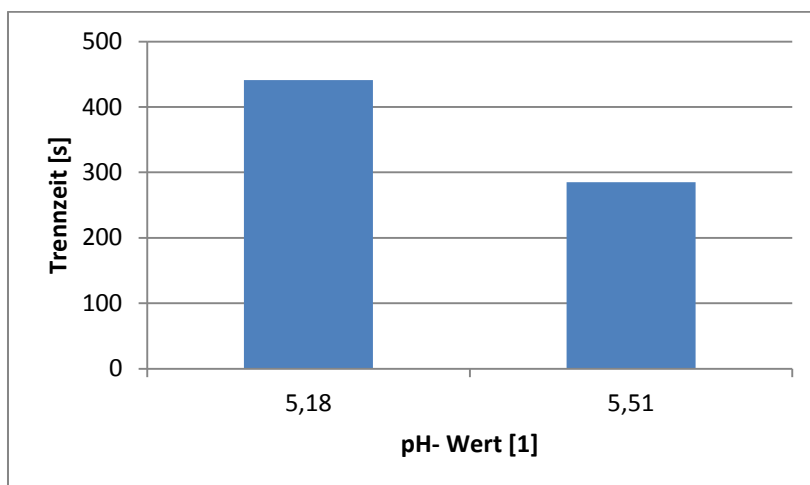


Abbildung 6-25: Diskontinuierliche Absetzversuche - Fermentationsbrühe - pH-Variation

Abbildung 6-25 veranschaulicht den gleichen positiven Einfluss eines höheren pH- Wertes der wässrigen Phase auf die Trennzeit des Stoffsystems wie die wässrige Modellphase. So verringert sich die Trennzeit des Systems Fermentationsbrühe/ Lösungsmittel von 441 Sekunden bei einem pH- Wert von 5,18 auf 285 Sekunden bei einem pH- Wert von 5,51 und liegt somit noch im akzeptablen Bereich der Trenndauer.

6.4.2. Zusammenhang zwischen Trennzeit und Grenzflächenspannung

In diesem Kapitel wird untersucht, ob eine Aussage bezüglich der Abhängigkeit der Trennzeit von der Grenzflächenspannung getroffen werden kann, welche in [7] angeführt wird. Diese beschreibt die Verkürzung der Trennzeit mit zunehmender Grenzflächenspannung, da eine schlechtere Emulgiertendenz aufgrund größerer Tropfen entsteht.

Hierfür werden die Messergebnisse der Grenzflächenspannung und der Trennzeit der wässrigen Modellphase mit einer Milchsäurekonzentration von 50, 60 und 70g/L und einem Phasenverhältnis von 1 zu1 in Abhängigkeit des pH- Wertes verglichen. Exemplarisch für das verwendete Stoffsystem wird in Abbildung 6-26 nur eine Probenauswertung dargestellt. Dabei ist die Datenreihe mit der Bezeichnung „[mN/m]“ die Grenzflächenspannung und „[s]“ die Trennzeit der Probe bei entsprechenden pH- Werten.

Es ist ersichtlich, dass die oben angeführte Aussage für das Stoffsystem Wasser+Milchsäure/ Lösungsmittel nicht bestätigt werden kann, da die Trennzeit mit steigender Grenzflächenspannung nicht abnimmt. Dieses Verhalten kann auch nicht für die Messungen ab einem pH- Wert von 5, welche eine scharfe Grenzfläche aufwiesen und somit genaue Messungen ermöglichten, verifiziert werden. Dieses Verhalten weisen auch die Proben mit einer Milchsäurekonzentration von 60 und 70 g/L auf.

Da jedoch in der Arbeit von [7] Stoffsysteme ohne Stoffaustausch untersucht und der Einfluss des Massenübergangs daher nicht berücksichtigt wurde, kann diese Aussage für das hier verwendete Stoffsystem nicht angewandt werden. Infolgedessen empfiehlt es sich die Trennzeiten für ein System mit Stoffübergang experimentell zu ermitteln.

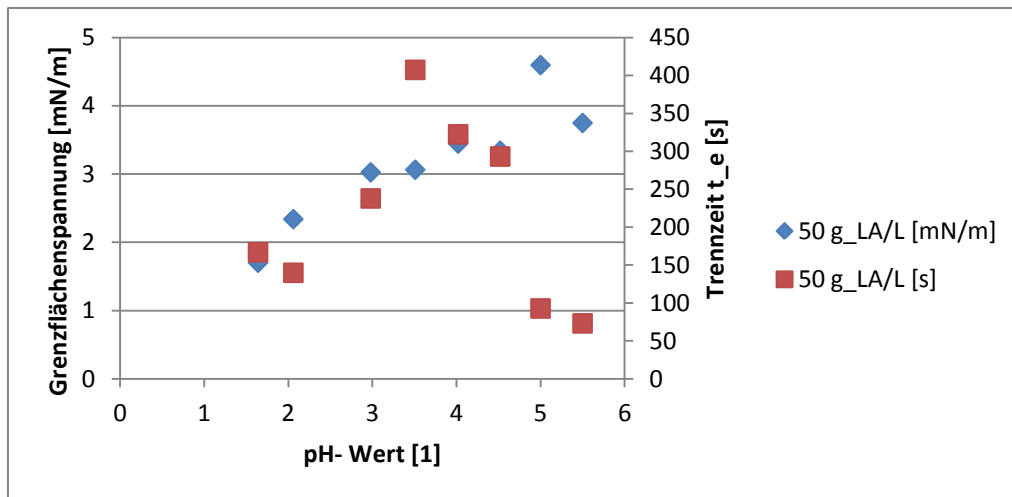


Abbildung 6-26: Grenzflächenspannung - Vergleich – Trennzeit

6.4.3. Fehlerquellen

Bei den diskontinuierlichen Absetzversuchen zur Ermittlung der Trennzeit ist es bei diesem Stoffsystem wichtig, dass die in Kapitel 5.2 beschriebenen Arbeitsanweisungen streng eingehalten werden, um möglichst vergleichbare Werte zu erhalten, da eine Abhängigkeit der Trennzeit von der Schüttelintensität gegeben ist.

Eine der größten Fehlerquellen dieser Versuche stellt das manuelle Schwenken des Schütteltrichters dar. Da die Intensität nicht konstant gehalten werden kann, ist eine unterschiedliche Dispersion der organischen Phase unausweichbar und könnte nur durch Energieeintrag mittels Rühren beseitigt werden.

Einen weiteren Einfluss stellt die Überführung der Proben in einen Messzylinder dar. Dies könnte zu einem Volumsverlust führen. Jedoch hat sich im Laufe der Versuche herausgestellt, dass dieser Verlust bei 2 bis 3ml liegt und somit bei einem Probenvolumen von 50ml maximal 6% beträgt. Ein erheblicher Einfluss auf die Trennzeit des Stoffsystems kann somit ausgeschlossen werden.

Eine unterschiedliche Anfangszeit, welche durch das Einfüllen in den Messzylinder und anschließendem Starten der Stoppuhr entsteht, hat nur einen sehr begrenzten Einfluss auf die erhaltenen Messwerte, da dieser Fehler bei 1 bis 2 Sekunden liegt und das verwendete Stoffsystem eine Trennzeit von etwa 60 Sekunden aufweist.

Das Ablesen der Höhe der Grenzfläche hingegen, stellt eine eklatante Fehlerquelle dar. Abgesehen von den diskontinuierlichen Absetzversuchen bei einem pH- Wert der wässrigen Modellphase ab 5,0 ist die Grenzfläche nicht deutlich zu erkennen und kann selbst durch Ausleuchten der Probe nicht sichtbar gemacht werden. Somit stellen die Ergebnisse bei niedrigeren pH- Werten eher Richtwerte als exakte Messwerte dar.

6.4.4. Dritte Phase

Bei diskontinuierlichen Absetzversuchen mit der wässrigen Modellphase und Ausgangskonzentrationen von 50, 60 und 70g Milchsäure pro Liter Lösung sowie der Fermentationsbrühe konnte die Bildung einer dritten Phase beobachtet werden.

Bei der wässrigen Modellphase zeigte sich bei den drei oben angeführten Konzentrationen, unabhängig von dem Phasenverhältnis, immer eine neue Phase bei pH- Werten unter 2.

Die Fermentationsbrühe weist ein ähnliches Verhalten auf, außer dass sich auch bei pH- Werten von 5,18 und 5,51 diese dritte Phase bildet.

Abbildung 6-27 veranschaulicht die neu gebildete Phase, welche immer zwischen organischer und wässriger Phase positioniert ist. Die linke Probe in Abbildung 6-27 beinhaltet das Stoffsystem Fermentationsbrühe/ Lösungsmittel bei einem pH- Wert von 5,51 und einem Phasenverhältnis von 1 zu 1. Die rechte Probe, Wasser+Milchsäure/ Lösungsmittel, in Abbildung 6-27 hat einen pH- Wert von 1,64, eine Milchsäurekonzentration von 50g pro Liter Lösung und weist ebenfalls ein Phasenverhältnis von 1 zu 1 auf.

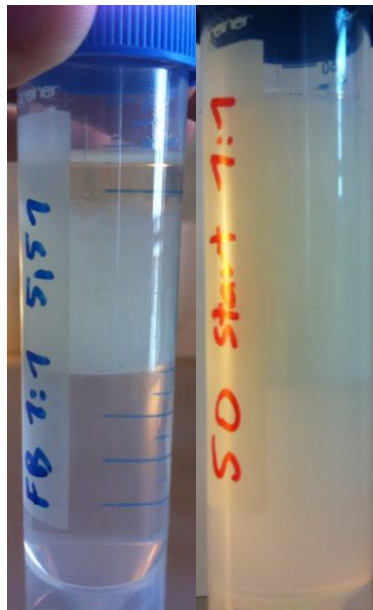


Abbildung 6-27: Diskontinuierliche Absetzversuche - Dritte Phase

Literaturrecherche

[2], [3], [44], [16], [17] erwähnen in ihren Arbeiten, dass sich bei der Reaktivextraktion von Milchsäure mit langkettigen ternären Aminen, welche in einem organischen Streckmittel gelöst sind, eine neue Phase bilden kann. Als Ursache für die Bildung wird die schlechte Aufnahmekapazität des Lösungsmittels beschrieben, wodurch der Säure- Amin- Komplex dazu neigt sich zusammen zu häufen und sich vom Lösungsmittel zu trennen. Dadurch bleibt, sehr wahrscheinlich, ein Großteil der extrahierten Milchsäure in dieser neu gebildeten Phase zurück und bildet somit einen limitierenden Faktor für die Extraktion. Zudem beeinflusst diese neue Phase die Trennzeit negativ und sollte somit vermieden werden.

Methoden zur Vermeidung

Die Beseitigung der dritten Phase mittels Ultraschallbad und Lösen durch vermehrtes Schütteln nach Erwärmung auf bis zu 50°C in Trockenschränken wies keine Erfolge auf. Einzig durch Zentrifugieren konnte die neue Phase aufgelöst werden. Da jedoch dieser Schritt in einer pulsierten Extraktionskolonne nicht realisiert werden kann, sollte versucht werden die Bildung dieser dritten Phase zu verhindern.

Als Lösungsansätze werden folgende Punkte angegeben [40]:

- Zugabe eines Phasenmodifikators, in Form eines langkettigen aliphatischen Alkohols, zum Lösungsmittel
Dieser Modifikator soll eine höhere Löslichkeit des Säure- Amin- Komplexes im Lösungsmittel gewährleisten
- Eine Mischung aus lang- und kurzkettigen ternären Aminen als Lösungsmittel verwenden
- pH- Wert der wässrigen Phase erhöhen
- Wahl eines geeigneten Streckmittels
ungesättigte Alkohole sind zu vermeiden, da sie grenzflächenaktiv sind und somit die Emulsionsbildung positiv beeinflussen

6.5. Kolonnenbetriebspunkte

6.5.1. Diskussion

Kalibration des Pulsators

Bei der Ermittlung der Frequenz ist auf die Definition des Hubes zu achten. In der Literatur wird dieser oftmals als Amplitude bezeichnet, obwohl der Hub dem doppelten Wert der Amplitude entspricht [61].

Abbildung 6-28 veranschaulicht die gemittelten Messwerte im Vergleich mit den Herstellerangaben.

Es ist ersichtlich, dass die maximale Frequenz von 170 Hübem pro Minute erreicht wurde und die Abweichung der erhaltenen Kalibrationsgeraden von den Herstellerangaben bei etwa 5% liegt und somit für die Umrechnung der Frequenzskala am Pulsator bei den nachfolgenden Versuchen verwendet wurde.

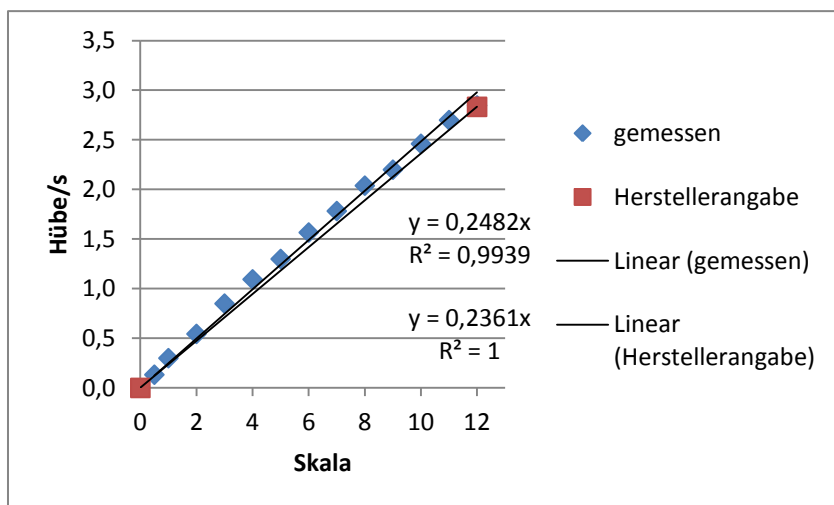


Abbildung 6-28: Kolonnenbetriebspunkte – Pulsatorkalibration

6.5.1.1. Wasser/ 1- Decanol (1:1)

Bei der Erfassung der Betriebsbereiche der im Gegenstrom geführten und pulsierten Siebbodenkolonne stellt im Vorfeld der Versuche der Pulsator einen limitierenden Faktor aufgrund seiner begrenzten Hublänge von 2,0cm, sowie Frequenz von $2,85\text{s}^{-1}$ dar. Somit kann die Pulsationsintensität auf einen Maximalwert von 5,96 cm/s eingestellt werden.

Weitere Begrenzungen im Betrieb der zur Verfügung stehenden Kolonne sind die Förderleistung der einzelnen Pumpen, die jeweils 32 L/h beträgt und der Messbereich des jeweiligen Schwebekörperdurchflussmessers.

Abbildung 6-29 stellt die erhaltenen Messwerte der Betriebspunkteübergänge für das Stoffsystem Wasser/ 1-Decanol mit einem Phasenverhältnis von 1 zu 1 dar.

Wird ein Vergleich von Abbildung 6-29 mit Abbildung 3-26 unternommen, ist ersichtlich, dass bei dem verwendeten Stoffsystem Wasser/ 1- Decanol nur vier Bereiche existieren und der instabile Bereich fehlt. Dies rührt daher, dass dieser im Betrieb einer Extraktionskolonne nicht wünschenswert ist und somit als Grenze in dieser Arbeit definiert wird. Der in Abbildung 6-29 abgebildete Flutbereich **F** setzt sich somit aus den Bereichen instabilen Verhaltens und Fluten zusammen.

Im Rahmen der nachfolgenden Diskussion wird näher auf die Flutkurve eingegangen, da sie eine wichtige Größe bei der Auslegung einer Extraktionskolonne ist.

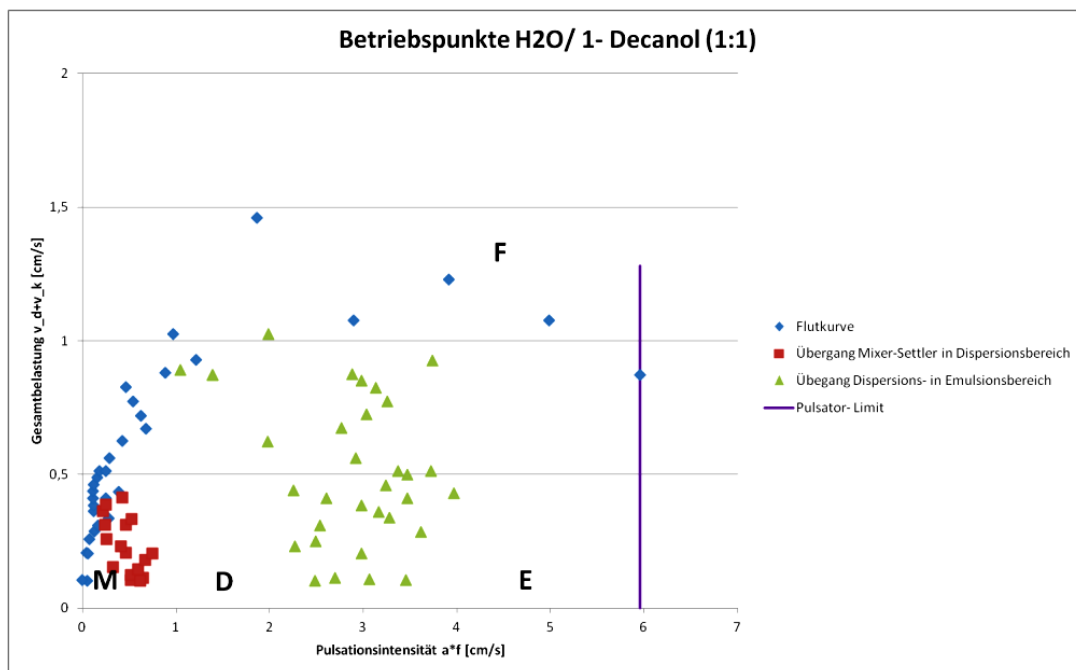


Abbildung 6-29: Kolonnenbetriebspunkte - Messergebnisse - 1:1

6.5.1.2. Flutkurve

Die Kenntnis der maximalen Belastung einer Extraktionskolonne ist für die Dimensionierung des Kolonnendurchmessers ausschlaggebend. Sie wird wie folgt berechnet:

$$d_k = \sqrt{\frac{4 * (\dot{V}_d + \dot{V}_c)_T}{\pi * v}} \quad (27)^{13}$$

In Formel (27) wird der Gesamtvolumenstrom beider Phasen für die Kolonne im technischen Maßstab eingesetzt. Des Weiteren wird mit Hilfe der Flutbelastung und einer Abminderung dieser die Belastung für einen gewünschten Bereich bestimmt. Üblicherweise beträgt sie 60 bis 90% der Flutbelastung und wird folgendermaßen definiert:

$$v = (0,6 \text{ bis } 0,9) * (v_d + v_c)_F \quad (28)^{14}$$

Zwar werden von verschiedenen Autoren unterschiedlichste Berechnungsansätze zur Beschreibung der Flutkurve angegeben, welche in [67] zusammengefasst sind, jedoch gibt es Hinweise darauf, dass keine der angeführten Korrelationen ausreichend ist, um die gesamte Flutkurve zu beschreiben [67]. Deshalb wird eine experimentelle Untersuchung des verwendeten Stoffsystems in der Extraktionskolonne empfohlen und im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Die im Laborversuch erhaltenen Messwerte können auf Kolonnen im technischen Maßstab übertragen werden, da der Flutpunkt weitgehend unabhängig von dem Kolonnendurchmesser ist [65].

Zudem wurde durch verschiedene Autoren [67], [68] die Unabhängigkeit der Belastung von der Variation der einzelnen Terme der Pulsationsintensität beschrieben. Somit kann die Variation der Hublänge und/oder der Hubfrequenz zur Einstellung der gewünschten Pulsationsintensität erfolgen.

¹³ [62],[65]

¹⁴ [65],[66]

Beginn der Flutkurve (unpulsierter Zustand)

Werden Abbildung 3-25 und Abbildung 6-29 miteinander verglichen, ist ersichtlich, dass die Flutkurve für das Stoffsystem Wasser/ 1- Decanol im unpulsierten Zustand der Kolonne nicht wie jenes in Abbildung 3-25 im Ursprung liegt, sondern die Ordinate schneidet. Dieser Umstand wird dadurch erklärt, dass bei geringer Grenzflächenspannung zwischen den zwei vorhandenen Phasen Tropfen mit einem kleineren Durchmesser als dem Durchmesser der Siebbodenlöcher entstehen und die Dichtedifferenz einen Gegenstrom ermöglicht [62], [67]–[69]. Ein weiterer Grund für dieses Verhalten ist der Energieeintrag durch die verwendeten Pumpen, welche den Gegenstrom verstärken.

Die Summenbelastung im unpulsierten Zustand liegt für das Stoffsystem Wasser/ 1- Decanol und einem Phasenverhältnis von 1 zu1 bei 0,104 cm/s.

Position der maximalen Belastung

Wird nun die Position der maximalen Belastung in Bezug auf den vorherrschenden Betriebspunkt beschrieben, ist ersichtlich, dass zwischen Literaturangaben [61], [62], [68]–[70] und den erhaltenen Messwerten in Abbildung 6-29 Unterschiede bestehen.

So wird zum Beispiel bei [68], [70] der Übergangsbereich von Mixer- Settler in den Dispersionsbereich als Bereich mit der maximalen Belastung genannt. Wird diese Aussage mit Abbildung 6-29 verglichen, stellt man fest, dass für das Stoffsystem Wasser/ 1- Decanol das Maximum der Flutkurve eindeutig im Übergangsbereich vom dispersen in den Emulsionsbereich liegt. Der Grund für diese Abweichung ist die oftmals fehlende verwendete Charakterisierung der Betriebspunkte sowie eine unterschiedliche Definition.

Wird Abbildung 6-30 mit Abbildung 3-25 verglichen, ist ersichtlich, dass einige Autoren keinen Unterschied zwischen Dispersions- und Emulsionsbereich treffen und den nach Abbildung 3-25 entsprechenden Dispersionsbereich als Übergangsbereich definieren.

Es sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen dieser Arbeit die Betriebspunkte wie im Kapitel 5.3 beschrieben sind, definiert wurden.

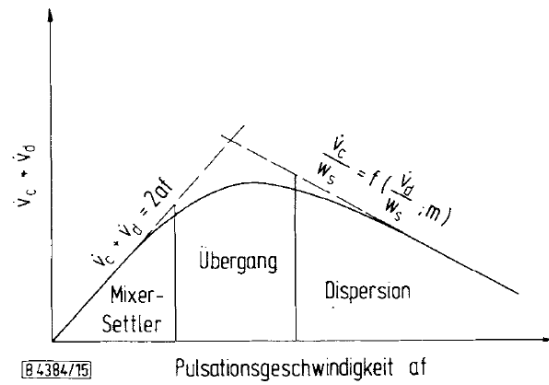


Abb. 15 Schematischer Verlauf der Summe der Volumenstromdichten abhängig von der Pulsationsgeschwindigkeit.

Abbildung 6-30: Kolonnenbetriebspunkte – Definition [70]

Limitierungen

Während der Durchführung der Versuche stellte sich eine weitere Limitierung der Betriebsweise der Siebbodenkolonne dar. Ab einem Decanol- Volumenstrom von 14 L/h, wurde diese Phase im Sumpfgefäß der Kolonne sehr fein dispergiert, weshalb eine Wasser-Decanol- Emulsion entstand. Diese wurde am unteren Auslauf der Kolonne in den Behälter für die schwere Phase, Wasser, ausgetragen und stellte somit keinen gewünschten Betriebspunkt dar. Abbildung 6-31 veranschaulicht diesen Umstand.

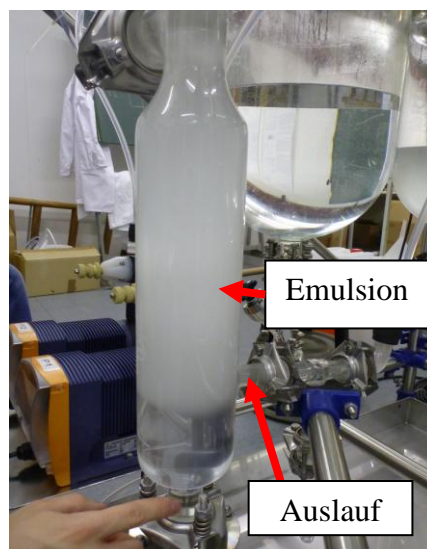


Abbildung 6-31: Kolonnenbetriebspunkte - Emulsionsaustritt

Mit den beiden vorhandenen Limitierungen, maximal mögliche Pulsationsintensität und Decanol- Volumenstrom, entsteht ein Arbeitsfenster für die Siebbodenkolonne, welches in Abbildung 6-33 dargestellt ist.

Möchte man die, für dieses Stoffsystem, vorhandenen Begrenzungen beseitigen, müsste ein Disperser für die weniger dichte Phase mit größerem Lochdurchmesser verwendet beziehungsweise ein weiterer montiert werden. Das zusätzliche Zerteilungsorgan sollte zudem über dem vorhandenen positioniert werden, um den Lochplattenquerschnitt so gering wie möglich zu verdecken [59].

Eine weitere Maßnahme wäre eine entsprechende Vergrößerung des Sumpfgefäßes der Kolonne, um den Austrag der sich bildenden Emulsion zu verhindern. Eine Versetzung des Auslaufs weiter nach unten sollte auch eine Lösung für dieses Problem bieten.

Die Begrenzung der maximalen Pulsationsintensität lässt sich nur durch das Einbauen eines zusätzlichen Pulsators verschieben beziehungsweise durch das Ersetzen mit einem stärkeren kompensieren.

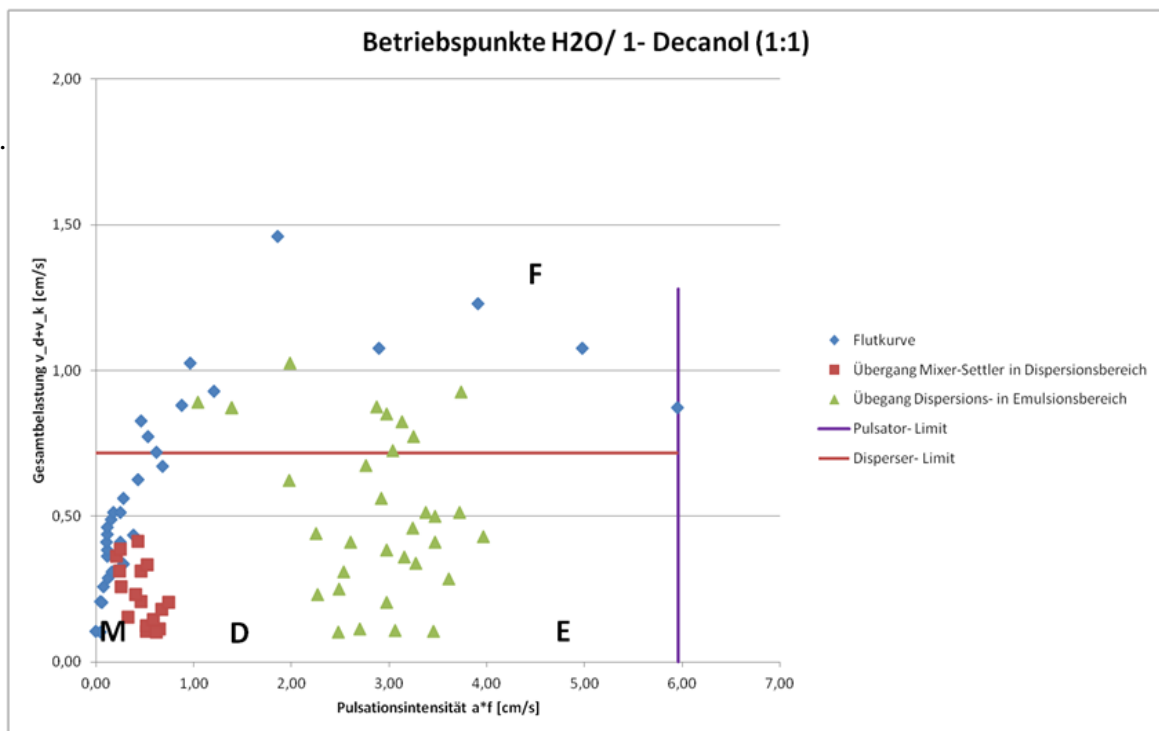


Abbildung 6-32: Kolonnenbetriebspunkte - Limitierungen

6.5.1.2.1. Phasenvariation Wasser/ 1- Decanol

Um den Einfluss des Phasenverhältnisses auf die Betriebspunkte der Siebbodenkolonne zu untersuchen, wurden Phasenverhältnisse von 3:1 und 7:1 eingestellt. Zudem wurde beobachtet, ob der Volumenstrom an 1- Decanol die Betriebsweise der Kolonne bei unterschiedlichen Phasenverhältnissen in derselben Weise begrenzt wie bei den vorausgegangenen Versuchen.

Abbildung 6-33 veranschaulicht den Verlauf der Flutkurve in Abhängigkeit des Phasenverhältnisses bis zu den bekannten Begrenzungen der Extraktionsanlage.

Der Verlauf der Flutkurve, welcher durch zu geringe Relativgeschwindigkeiten zwischen den beiden in der Kolonne vorhandenen Phasen entsteht, ist in Abbildung 6-33 nicht vollständig aufgetragen, da die Ermittlung dieser mit zunehmendem Phasenverhältnis erschwert wurde und somit keine exakte Bestimmung möglich war.

Wie auch bei einem Phasenverhältnis von 1:1 bildete sich bei den Verhältnissen 3:1 und 7:1 ab einem Decanol- Volumenstrom von 14L/h eine Wasser- Decanol- Emulsion, welche am unteren Auslauf der Kolonne ausgetragen wurde. Somit verringert sich die maximale Gesamtbelastung mit zunehmendem Phasenverhältnis. In Abbildung 6-33 ist diese Begrenzung durch die Nomenklatur „Disperser- Limit und entsprechendes Phasenverhältnis“ dargestellt.

Desweiteren ist zu erkennen, dass die maximale Flutbelastung mit steigendem Phasenverhältnis abnimmt und in Richtung geringerer Pulsationsintensität wandert. Dieses Verhalten wird auch in der Literatur [66], [67] beschrieben und wird in Abbildung 6-34 dargestellt.

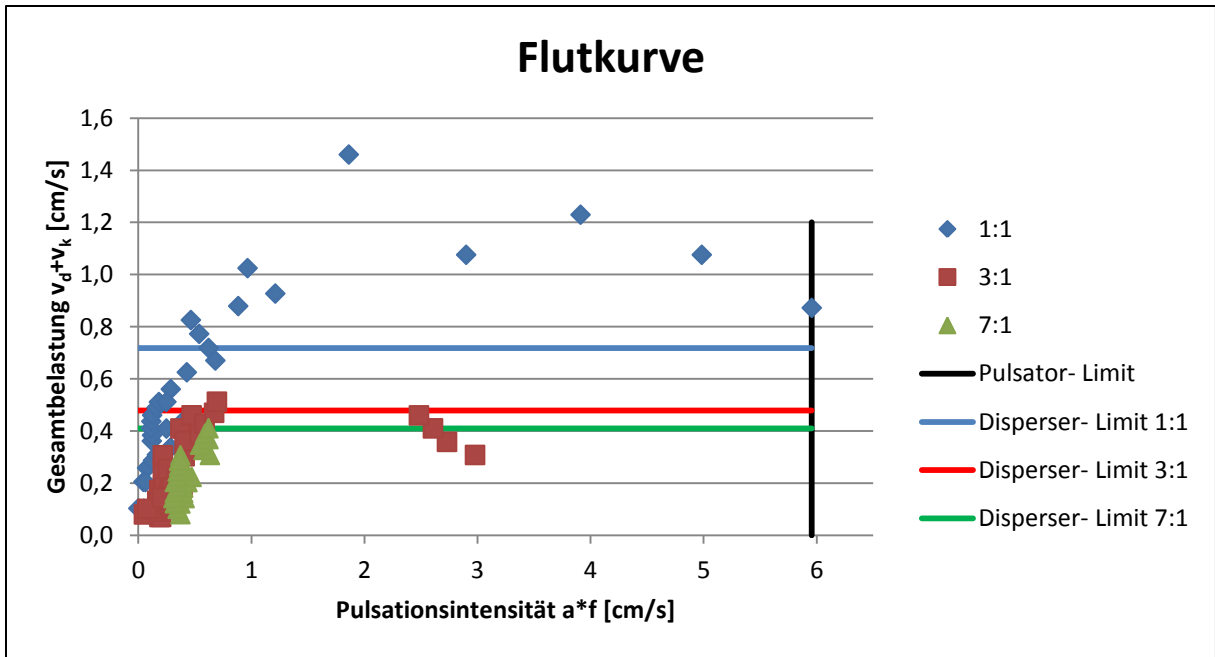


Abbildung 6-33: Betriebspunkte - Flutkurve- Phasenvariation

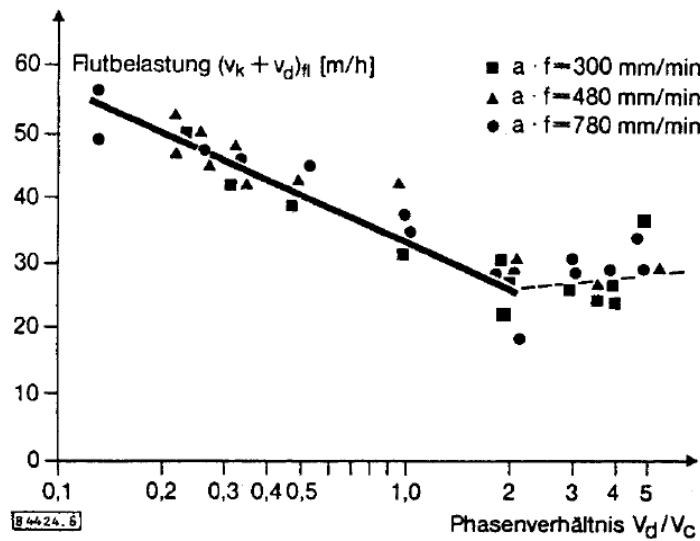


Abbildung 6-34: Kolonnenbetriebspunkte – Flutbelastung [66]

6.5.1.3. Phasenvariation Wasser/ 1-Decanol

Das Verhalten der vorherrschenden Betriebszustände bei unterschiedlichen Phasenverhältnissen wurde mit einander verglichen (Abbildung 6-35) und es wird deutlich, dass sich die Lage der einzelnen Betriebszustände mit dem Phasenverhältnis ändert.

Aufgrund der Verringerung der maximalen Flutbelastung mit zunehmendem Phasenverhältnis, verringert sich auch die maximale Gesamtbelastung der einzelnen Übergänge mit steigendem Phasenverhältnis.

Durch den zunehmendem Anteil an disperser Phase wird der Mixer- Settler- Bereich breiter. Dies ist darauf zu führen, dass durch die steigende Tropfenanzahl, welche mit dem Phasenverhältnis zunimmt, die Wahrscheinlichkeit der Topfen- Tropfen- Koaleszenz steigt und somit eine höhere Pulsationsintensität notwendig ist, um den Dispersionsbereich zu erreichen.

Aufgrund der zunehmenden Tropfenanzahl mit steigendem Phasenverhältnis verringert sich der Dispersionsbereich, da per Definition dieses Bereiches am unteren Totpunkt des Pulsationszyklus nicht alle Tropfen als dichtgepackte Schicht unter den einzelnen Böden vorliegen. Somit wird der Emulsionsbereich mit steigendem Phasenverhältnis bei geringerer Pulsationsintensität erreicht. Jedoch verringert sich wiederum seine Fläche mit steigendem Phasenverhältnis aufgrund der Abnahme der maximalen Flutbelastung. Die in Abbildung 6-35 dargestellten Linien, rot und grün, sollen keinen qualitativen Verlauf der einzelnen Übergänge darstellen, sondern nur als Orientierungshilfe für das entsprechende Phasenverhältnis sein.

Da in der Literatur kaum Korrelationen zur Berechnung des Verhaltens der Betriebsbereiche in Abhängigkeit des Phasenverhältnisses sowie Messwerte zur Verfügung stehen, können die in Abbildung 6-35 dargestellten Messergebnisse nicht mit anderen Werten verglichen werden. Zwar wird in [67] eine Korrelation angeführt, die den Volumenstrom der dispersen Phase berücksichtigt und die Verschiebung der Bereichsübergänge zu höheren Pulsationsintensitäten beschreibt, jedoch wird darauf hingewiesen, dass diese Gleichungen nicht für alle Stoffsysteme und Kolonnengeometrien übernommen werden können.

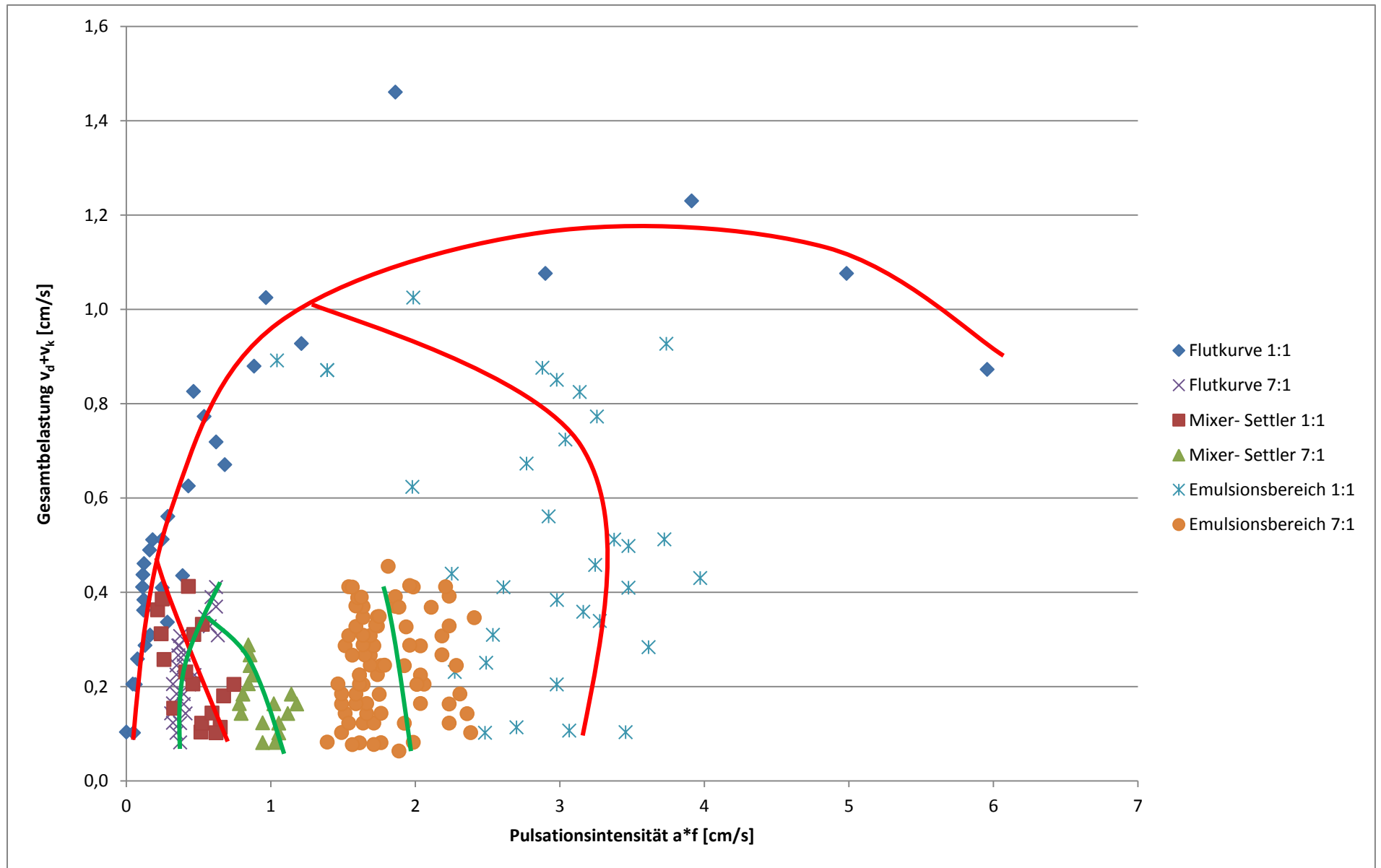


Abbildung 6-35: Kolonnenbetriebspunkte –Bereiche- Phasenvariation

6.5.2. Fehlerquellen

Werden Abbildung 6-33 und Abbildung 6-35 betrachtet, wird ersichtlich, dass für die Übergänge von Mixer-Settler in den Dispersionsbereich und Dispersions- in Emulsionsbereich keine klare Linie dargestellt wird. Dieser Umstand wird dadurch erklärt, dass trotz genauer Definition der einzelnen Betriebspunkte jeder Betrachter die Übergänge verschieden wahrnimmt und interpretiert. Aufgrund dessen sind Punktwolken für die Übergänge entstanden, da die Versuche von mehreren Personen unabhängig voneinander durchgeführt wurden.

Deshalb sind klare Definitionen der Betriebspunkte sowie deren Übergänge wichtig und während der Versuche stets einzuhalten, damit vergleichbare Ergebnisse aufgenommen werden können.

Eine mögliche Vermeidung dieser Punktwolken wäre die Aufzeichnung der Werte bei denen die einzelnen Betriebszustände eindeutig zu erkennen sind. Somit würde zwar wiederum keine klare Linie für die Übergänge entstehen, jedoch ein „Gürtel“ an dessen Grenzen die definierten Bereiche vorhanden sind.

Eine weitere Fehlerquelle stellen die verwendeten Pumpen dar, da sie keinen kontinuierlichen Förderstrom der jeweiligen Phase zulassen und somit ein gewisser Energieeintrag der Pumpen in der Kolonne vorhanden ist. Zudem können eingestellte Volumenströme mit unterschiedlichem Gegendruck erzeugt werden, die, wie beobachtet wurde, einen erheblichen Einfluss auf die Betriebspunkte haben. Um diesen Fehler so gering wie möglich zu halten, wurde stets darauf geachtet, dass die Pumpen ruhig laufen. Jedoch sollte die Anschaffung einer kontinuierlich fördernden Pumpe, wie zum Beispiel einer Kreiselpumpe, sowie eines Manometers, welcher in der Druckleitung nach der Pumpe installiert werden sollte, überlegt werden. Mit diesen Maßnahmen sollte es möglich sein den Energieeintrag der Pumpen während der Versuche konstant zu halten und somit exakte Messwerte zu erhalten.

6.6. Extraktionsversuch

Das für den Extraktionsversuch verwendete Stoffsystem weist folgende Stoffdaten auf:

Tabelle 6-5: Extraktionsversuch - Stoffdaten

Phase	Dichte (20°C) [g/ml]	Dyn. Viskosität (20°C) [mPa*s]
Wässrige Modellphase	1,005	1,183
Lösungsmittel	0,842	36,546
	Dichtedifferenz [g/ml]	Grenzflächenspannung [mN/m]
	0,163	5,5

6.6.1. Diskussion

Um den Input- Volumenstrom der wässrigen Phase in den Massenstrom umzurechnen (Tabelle 9-25), wurde von den gezogenen Proben jeweils die Dichte mit Hilfe eines Pyknometers gemessen. Die Ergebnisse der Dichtebestimmung sind in Tabelle 9-23 dargestellt.

Die Konzentrationsbestimmung der wässrigen Phase erfolgte mit Hilfe einer HPLC und liefert für die Proben die in Tabelle 9-24 dargestellten Messwerte.

Die Probenbezeichnung in den Tabelle 9-23 und Tabelle 9-24 soll die Entnahmezeit der Probe während des Extraktionsversuches in Stunden wiedergeben.

Für die Ermittlung des Massenstroms an Milchsäure (Tabelle 9-25) in der wässrigen Phase wurde wie folgt vorgegangen:

$$\dot{m}_{LA_{Input}} = \frac{c_{LA_0} * \dot{V}_{wässrige Phase_{Input}}}{1000} \quad (29)$$

$$\dot{m}_{LA_{Input}} \dots Input - \text{Massenstrom an Milchsäure} \left[\frac{kg}{h} \right]$$

$$c_{LA_0} \dots \text{Ausgangskonzentration an Milchsäure in der wässrigen Phase} \left[\frac{g}{L} \right]$$

$$\dot{V}_{wässrige Phase_{Input}} \dots \text{gemessener Input} - \text{Volumenstrom der wässrigen Modellphase} \left[\frac{L}{h} \right]$$

$$\dot{m}_{LAOutput} = \frac{c_{LAEnde} * \left(\frac{\dot{m}_{wässrige Phase Output}}{\rho_{wässrige Phase Output}} \right)}{1000} \quad (30)$$

$\dot{m}_{LAOutput}$... Output – Massenstrom an Milchsäure $\left[\frac{kg}{h} \right]$

c_{LAEnde} ... Endkonzentration an Milchsäure in der wässrigen Phase $\left[\frac{g}{L} \right]$

$\dot{m}_{wässrige Phase Output}$... gemessener Output – Massenstrom der wässrigen Modellphase $\left[\frac{kg}{h} \right]$

$\rho_{wässrige Phase Output}$... gemessene Dichte der wässrigen Phase(Output) $\left[\frac{kg}{L} \right]$

Die in Formel (30) verwendete Dichte der wässrigen Phase entspricht der Dichte nach dem Einstellen eines kontinuierlichen Betriebes der Anlage, welcher dadurch charakterisiert ist, dass die Endkonzentration der wässrigen Modellphase gegen einen konstanten Wert konvergiert.

Wie in Abbildung 6-36 dargestellt wird, wurde ein kontinuierlicher Betrieb nach 2,5 Stunden erreicht und somit wurde bei der Berechnung des Output- Massenstrom an Milchsäure die Dichte der Probe 2,5 verwendet.

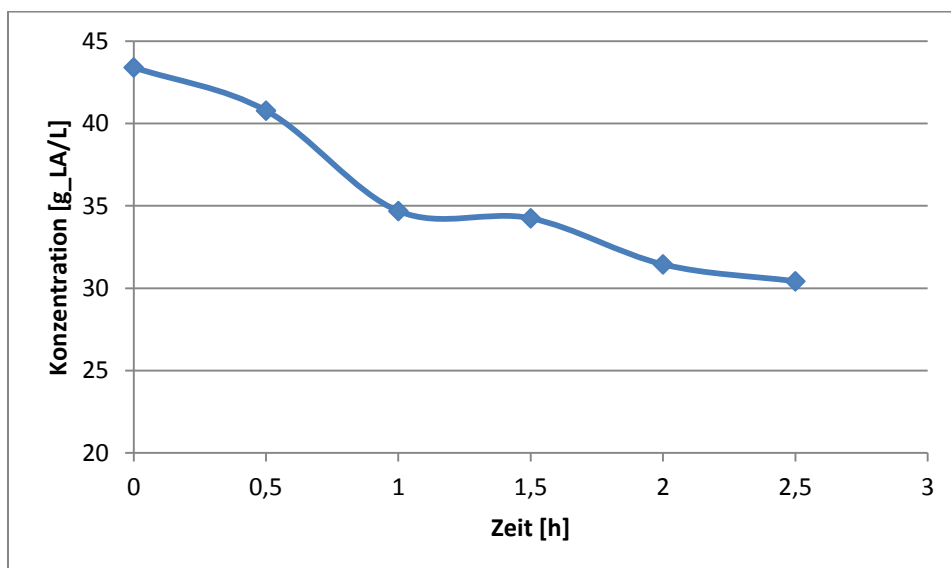


Abbildung 6-36: Extraktionsversuch - Konzentrationsverlauf

Die Bilanzierung der im Gegenstrom geführten Siebbodenextraktionskolonne erfolgt nach dem in Abbildung 6-37 dargestellten Bilanzraum.

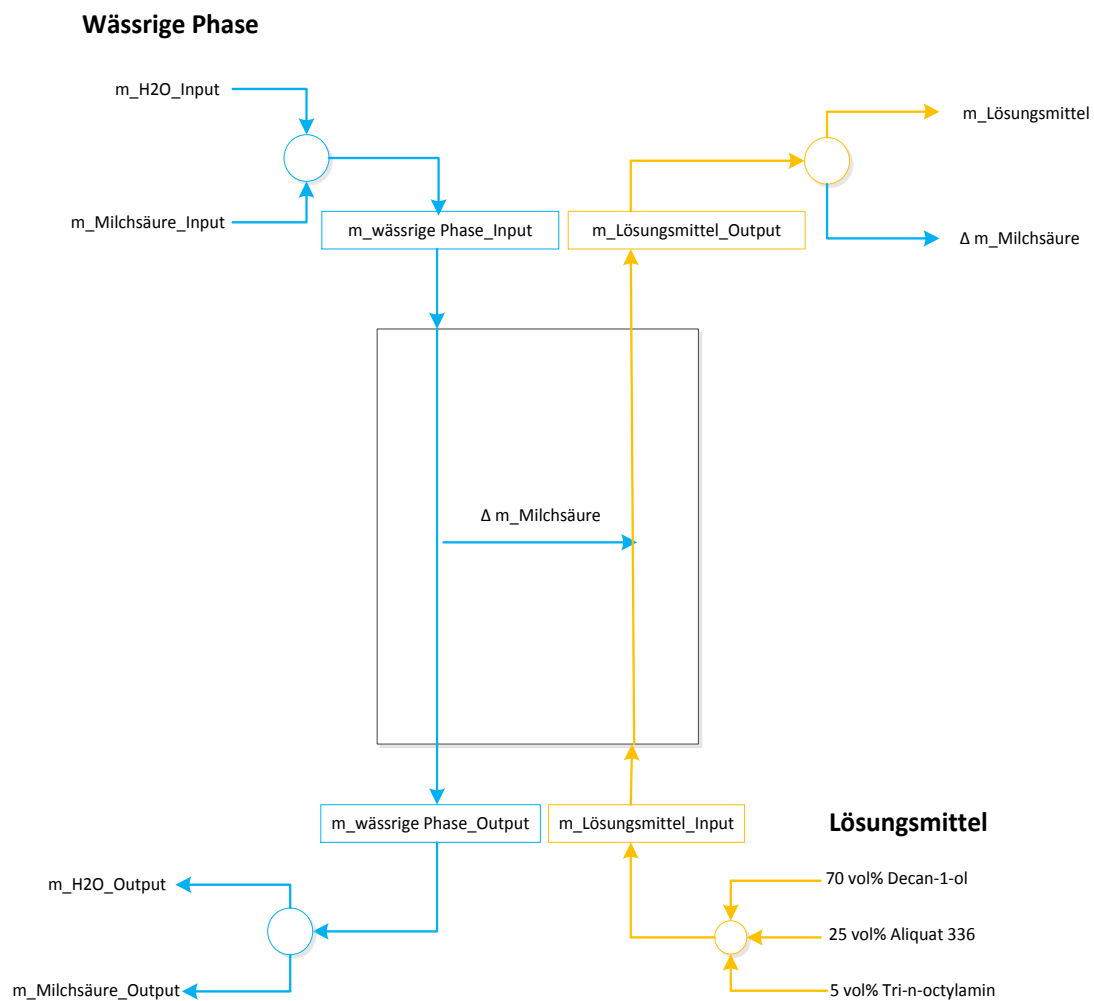


Abbildung 6-37: Extraktionsversuch – Bilanzierung

Somit werden für die wässrige Modellphase folgende Gleichungen aufgestellt:

$$\Delta \dot{m}_{\text{wässrige Phase}} = \dot{m}_{\text{wässrige Phase}_{\text{Input}}} - \dot{m}_{\text{wässrige Phase}_{\text{Output}}} \quad (31)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{Milchsäure}} = \dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Input}}} - \dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Output}}} \quad (32)$$

Mit der Annahme, dass nur der Übergang der Milchsäure von der wässrigen Modellphase in das Lösungsmittel die Massendifferenz der wässrigen Phase verursacht (Formel (33)), sollten Formel (31) und (32) denselben Wert aufweisen.

$$\Delta \dot{m}_{\text{Milchsäure}} = \Delta \dot{m}_{\text{wässrige Phase}} \quad (33)$$

Werden nun die erhaltenen Messwerte der wässrigen Phase hinsichtlich der Massendifferenz verglichen (Tabelle 6-6), wird ersichtlich, dass eine Iteration der gemessenen Massenströme notwendig war, um die Bilanz zu schließen.

Tabelle 6-6: Extraktionsversuch - Bilanzierung- Massendifferenz

Phase	Δm [g/h]
Wässrige Modellphase	140,600
Milchsäure	26,514

Da der Input-Massenstrom der wässrigen Modellphase die geringste Standardabweichung aufweist (Tabelle 9-25), wurde dieser Wert beim Durchführen der Iteration konstant gehalten. Zudem wurde als Startpunkt der extrahierten Masse an Milchsäure, der in Tabelle 6-6 dargestellte Wert genommen.

Die Gleichungen für die Iteration lauten wie folgt:

$$\dot{m}_{\text{wässrige Phase Input}} = 1,766 * \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (34)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{Milchsäure Startwert}} = \frac{26,514}{1000} * \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (35)$$

$$\dot{m}_{\text{wässrige Phase Output}} = \dot{m}_{\text{wässrige Phase Input}} - \Delta \dot{m}_{\text{Milchsäure Startwert}} \quad (36)$$

$$\Delta \dot{m}_{\text{Milchsäure Iteration}} = \frac{c_{\text{wässrige Phase Input}} * \left(\frac{\dot{m}_{\text{wässrige Phase Input}}}{\rho_{\text{wässrige Phase Input}}} \right)}{1000} - \frac{c_{\text{wässrige Phase Output}} * \left(\frac{\dot{m}_{\text{wässrige Phase Output}}}{\rho_{\text{wässrige Phase Output}}} \right)}{1000} \quad (37)$$

Die Ergebnisse der Iteration sind in Tabelle 6-7 und Tabelle 6-8 dargestellt. Der neu berechnete Output- Massenstrom der wässrigen Modellphase liegt innerhalb der Standardabweichung des gemessenen Wertes und wurde somit für die nachfolgenden Berechnungen verwendet.

Tabelle 6-7: Extraktionsversuch - Massenstrom wässrige Modellphase (Iteration)

Phase	Input-Massenstrom [kg/h]	Standard-abweichung [kg/h]	Output-Massenstrom [kg/h]	Standard-abweichung [kg/h]
Wässrige Modellphase (gemessen)	1,766	0,083	1,626	0,140
Wässrige Modellphase (Iteration)	1,766	-	1,743	-
Milchsäure (gemessen)	0,075	-	0,048	-
Milchsäure (Iteration)	0,075	-	0,052	-

Tabelle 6-8: Extraktionsversuch - Bilanzierung- Massendifferenz (Iteration)

Phase	Δm (gemessen) [g/h]	Δm (Iteration) [g/h]
Wässrige Modellphase	140,600	22,990
Milchsäure	26,514	23,014

Wird nun das Lösungsmittel bilanziert, wird ersichtlich, dass eine Anpassung des Massenstroms notwendig war, damit die Massenbilanz geschlossen werden konnte. Dies erfolgte mit den unten angeführten Gleichungen:

$$\Delta \dot{m}_{\text{Lösungsmittel}} = \dot{m}_{\text{Lösungsmittel}_{\text{Output}}} - \dot{m}_{\text{Lösungsmittel}_{\text{Input}}} \quad (38)$$

Mit der Annahme, dass der Übergang der Milchsäure von der wässrigen Modellphase in das Lösungsmittel für die Massendifferenz der Aufnehmerphase verantwortlich ist, kann Formel (38) mit Formel (32) gleichgesetzt werden (Formel (39)).

$$\Delta\dot{m}_{\text{Lösungsmittel}} = \Delta\dot{m}_{\text{Milchsäure}} \quad (39)$$

Da der Output- Massenstrom des Lösungsmittels die geringste Standardabweichung aufweist, wurde mit der mittels Iteration berechneten Milchsäuremassendifferenz (Tabelle 6-8) der Input- Massenstrom berechnet (Formel (40)).

$$\dot{m}_{\text{Lösungsmittel}_{\text{Input}}} = \dot{m}_{\text{Lösungsmittel}_{\text{Output}}} - \Delta\dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Iteration}}} \quad (40)$$

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 6-9 dargestellt.

Tabelle 6-9: Extraktionsversuch - Bilanzierung- Lösungsmittel

Phase	Input- Massen- strom [kg/h]	Standard- abweichung [kg/h]	Output- Massen- strom [kg/h]	Standard- abweichung [kg/h]	Δm (gemessen) [g/h]	Δm (berechnet) [g/h]
Lösungsmittel (gemessen)	4,669	0,242	4,412	0,070	-257,249	23,014
Lösungsmittel (berechnet)	4,389	-	4,412	0,070		

Da nun alle Massenströme bekannt sind, wurde die Massenbeladung der wässrigen Modellphase und des Lösungsmittels wie folgt berechnet:

$$X_{\alpha} = \frac{\dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Input}}}}{(\dot{m}_{\text{wässrige Phase}_{\text{Input}}} - \dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Input}}})} \quad (41)$$

$$X_{\omega} = \frac{\dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Output}}}}{(\dot{m}_{\text{wässrige Phase}_{\text{Output}}} - \dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Output}}})} \quad (42)$$

Da der Extraktionsversuch mit unbeladenem Lösungsmittel durchgeführt wurde, ist Formel (43) mit Null gleichzusetzen.

$$Y_{\alpha} = \frac{\dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Lösungsmittel}_{\text{Input}}}}}{(\dot{m}_{\text{Lösungsmittel}_{\text{Input}}} - \dot{m}_{\text{Milchsäure}_{\text{Lösungsmittel}_{\text{Input}}})} \quad (43)$$

$$Y_{\omega} = \frac{\Delta \dot{m}_{\text{Milchsäure}}}{(\dot{m}_{\text{Lösungsmittel}_{\text{Output}}} - \Delta \dot{m}_{\text{Milchsäure}})} \quad (44)$$

Die Ergebnisse des Extraktionsversuches sind in Tabelle 6-10 dargestellt. Wie zudem ersichtlich ist, wurde während des Extraktionsversuches das Lösungsmittelverhältnis von 7 Liter Lösungsmittel pro Liter Wasser nicht erreicht beziehungsweise eingestellt. Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass während des Versuches die erste Auswertung des Input-Volumenstroms des Lösungsmittels einen anderen Wert ergab als der mittels Korrekturfaktoren berechnete Volumenstrom des Schwebekörperdurchflussmessers.

Dieser Fehler kam dadurch zustande, dass zu diesem Zeitpunkt die Viskosität des Lösungsmittels unbekannt war und zudem keine Herstellerangaben bezüglich Messrohrdimension des verwendeten Schwebekörperdurchflussmessers zur Berechnung des Korrekturfaktors zur Verfügung stand.

Um den gestarteten Versuch nicht zu unterbrechen, wurde dieser mit den eingestellten Massen- und Volumenströmen durchgeführt und anschließend ausgewertet.

Für weitere Versuche wurde nachträglich eine Kennlinie des Schwebekörperdurchflussmessers, welcher den Volumenstrom des Lösungsmittels anzeigt, aufgenommen (Abbildung 6-38).

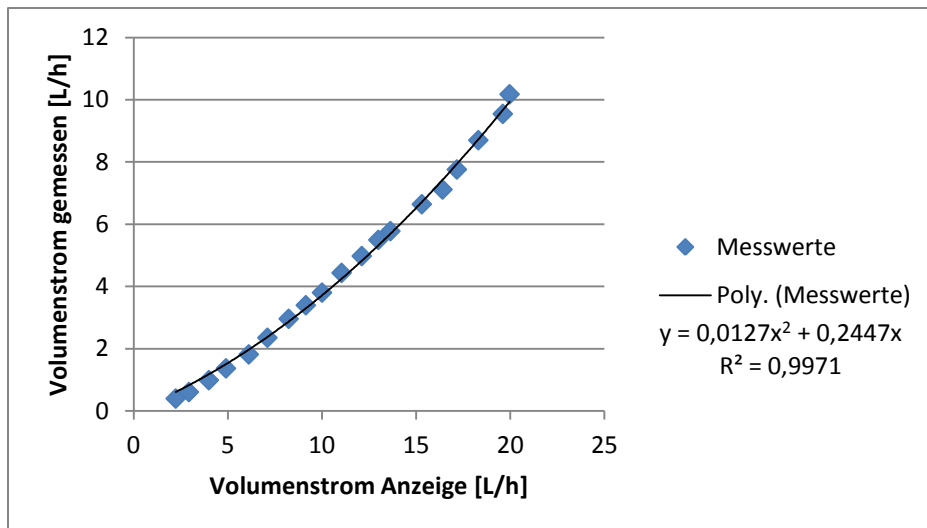


Abbildung 6-38: Extraktionsversuch - Kennlinie Lösungsmittelrotameter

Tabelle 6-10: Extraktionsversuch - Massenbeladung

Phase	Komponenten	Input [kg/h]	Output [kg/h]
wässrige Modellphase	H2O	1,691	1,691
	Milchsäure	0,075	0,052
	Summe	1,766	1,743
	Massenbeladung [kg_LA/kg_H2O]	0,044	0,031
Lösungsmittel	Lösungsmittel	4,389	4,389
	Milchsäure	0,0	0,023
	Summe	4,389	4,412
	Massenbeladung [kg_LA/kg_LM]	0,0	0,005
Lösungsmittelverhältnis [L_Lösungsmittel/L_H2O]	3,079		

Werden nun die ermittelten Werte in das Beladungsdiagramm eingetragen, siehe Abbildung 6-39, ist ersichtlich, dass die Bilanzgerade weit von der Gleichgewichtskurve entfernt ist und somit keine ausreichend gute Extraktion der Milchsäure gelungen ist.

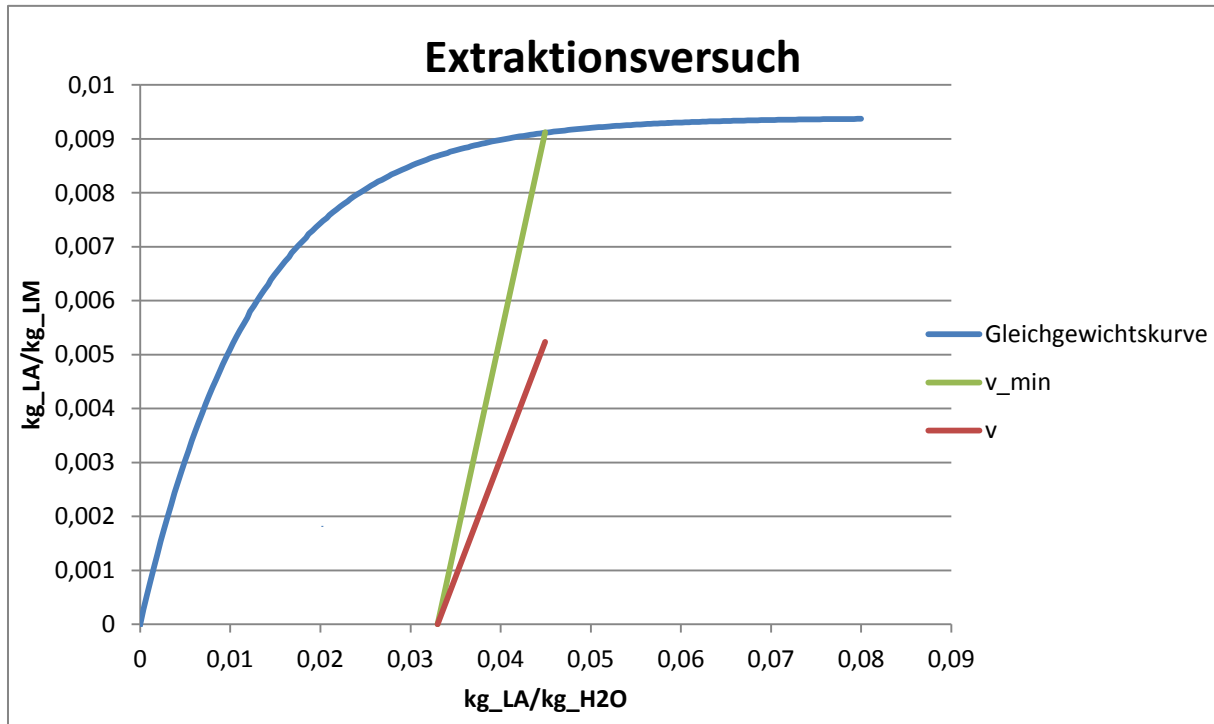


Abbildung 6-39: Extraktionsversuch – Beladungsdiagramm

Die erste Vermutung für diesen Umstand war eine Veränderung des Lösungsmittels aufgrund der Lagerung. Um dies zu untersuchen, wurden im Schütteltrichter Extraktionsversuche nach dem in [14] beschriebenen Schema mit jeweils dem reinen Lösungsmittel aus der Anlage und einem frisch gemischten Lösungsmittel durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 6-11 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Lagerung des Lösungsmittels in dem Glasbehälter der Anlage keinen Einfluss auf diese hat, da die Endkonzentration der wässrigen Phase mit beiden verwendeten Lösungsmitteln beinahe denselben Wert aufweist.

Tabelle 6-11: Extraktionsversuch - Lösungsmittelvergleich

	Lösungsmittel Anlage	Lösungsmittel neu gemischt
Ausgangskonzentration wässrige Phase c_0 [g/L]	43,460	43,380
Endkonzentration wässrige Phase c_1 [g/L]	32,204	32,178

Eine weitere Vermutung für das schlechte Ergebnis dieses Extraktionsversuches war der eingestellte Betriebspunkt (Gesamtbelastung 0,138 cm/s; Pulsationsintensität 1,1 cm/s; Phasenverhältnis 3,121), siehe Abbildung 6-40, welcher schlechte Bedingungen für den Stoffaustausch aufweist.

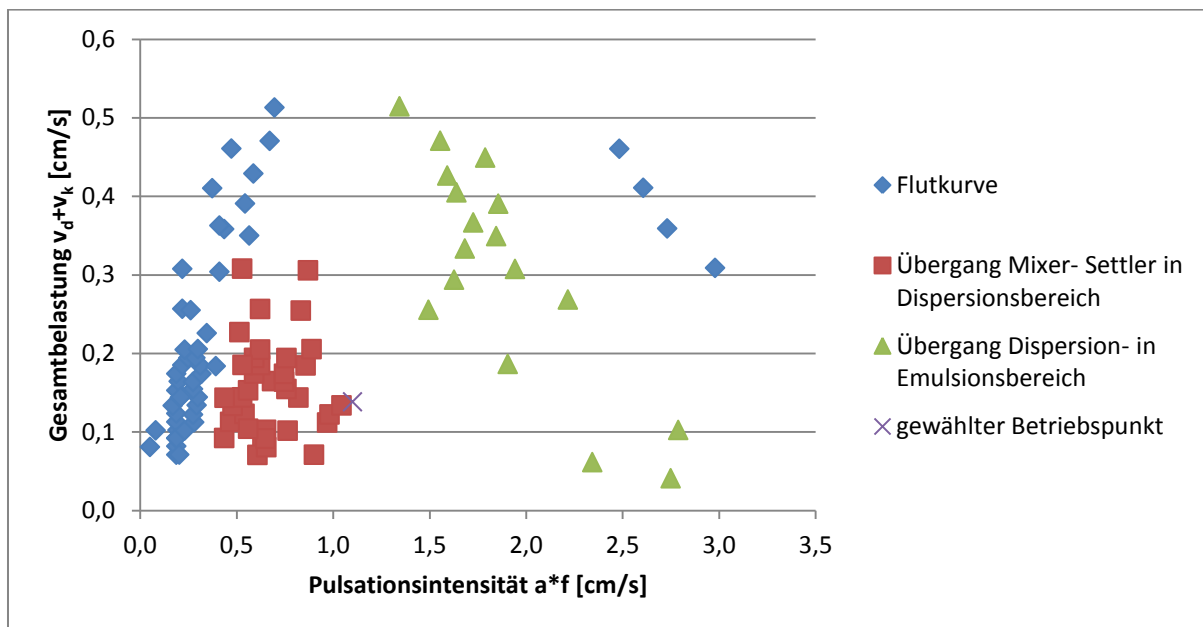


Abbildung 6-40: Extraktionsversuch - gewählter Betriebspunkt

Eine Erklärung hierfür wird in [67], [71] beschrieben. So wird berichtet, dass der Stoffaustausch im Mixer- Settler- Bereich mit zunehmender Pulsationsintensität abnimmt und ab dem Dispersionsbereich mit steigender Pulsation ein Maximum erreicht. Nach Erreichen seines maximalen Wertes verschlechtert sich aufgrund verstärkter axialer Vermischung der Stoffaustausch mit weiter steigender Pulsationsintensität.

Zudem nimmt der Stoffaustausch mit zunehmendem Phasenverhältnis an organischer zur wässrigen Phase zu und kann je nach Stoffsystem zusätzlich von der Stoffaustauschrichtung

abhängig sein [67], [71]. Abbildung 6-41 soll die Trennwirksamkeit in Abhängigkeit der Pulsation darstellen.

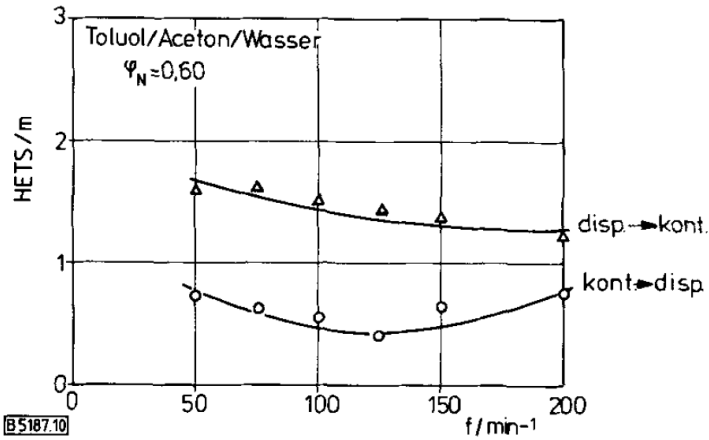


Abbildung 6-41: Extraktionsversuch – Trennwirksamkeit [71]

6.6.2. Fehlerquellen

Da für die Ermittlung der Input- Volumenströme beider Phasen nur Volumenskalen auf den jeweiligen Glasbehältern vorhanden waren und die Zeit manuell aufgenommen wurde, stellt dieser Umstand bei der Durchführung des Extraktionsversuches die wichtigste Fehlerquelle dar.

Um diesen Fehler zu verringern beziehungsweise zu verhindern, würde eine automatisierte Aufzeichnung des Input- Volumen- und/oder Massenstroms Abhilfe schaffen und gegebenenfalls eine iterative Berechnung des Massenstroms der wässrigen Phase nicht mehr notwendig machen.

Die Bestimmung der Milchsäurekonzentration der wässrigen Phase mit Hilfe einer HPLC stellt eine sehr geringe Fehlerquelle dar, da alle gemessenen Werte eine relative Standardabweichung von weit unter 1% aufweisen. Dasselbe gilt auch für die Dichtemessung der wässrigen Phase mittels Pyknometer, weshalb die Umrechnung der Input- Volumenströme in Massenströme mit einem sehr geringen Fehler behaftet ist.

Eine weitere Fehlerquelle stellt die Annahme der Bilanzierung, dass für die Massendifferenz beider Phasen nur der Stoffübergang der Milchsäure zuständig ist, dar. Dieser Fehler wird jedoch als gering angenommen, da während des Versuches keine Zweiphasengemische in den Auffangbehältern zu beobachten waren und die Löslichkeit der einzelnen Komponenten des Lösungsmittels im Wasser gering ist. Somit ist die Annahme keiner Löslichkeit des Lösungsmittels in der wässrigen Phase für die Bilanzierung legitim.

7. Zusammenfassung

Die für die Reaktivextraktion von Milchsäure verwendeten Komponenten weisen die in Tabelle 7-1 stehenden Stoffdaten auf, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden.

Tabelle 7-1: Stoffdaten - Zusammenfassung

Stoff	Dichte (20°C; Literatur) [g/ml]	Dichte (20°C; gemessen) [g/ml]	dyn.Viskosität (20°C; Literatur) [mPas]	dyn.Viskosität (20°C; gemessen) [mPas]	Grenzflächen- spannung [mN/m]
Wasser ¹⁵	0,998	-	1,002	-	-
1- Decanol ¹⁶	0,830	-	13,800	13,303	-
Tri-n-octylamin (TOA)	0,809 ¹⁷	-	9,957 ¹⁸	12,670	-
Alliquat 336 ¹⁹	0,880	-	1500 (30°C)	1262,390	-
Milchsäure	1,200	1,176	53,520 ²⁰	63,527 (90 w%)	-
Lösungsmittel	-	0,841	-	43,198	-
Fermentations- brühe	-	1,029	-	1,116	-
Wässrige Modellphase (Extraktionsversuch)	-	1,023	-	1,156	5,5

Bei der Durchführung der diskontinuierlichen Absetzversuche stellte sich heraus, dass sich bei dem Stoffsystem Wasser + Milchsäure / Lösungsmittel in Abhängigkeit des pH-Wertes eine dritte Phase ausbildete, die bei pH-Werten < 2 entstand. Zudem zeigte sich eine klarere Phasengrenzfläche mit zunehmendem pH-Wert. Die Trennzeit dieses Stoffsystem weist bei einem pH- Wert von 5,5 ein schnelles bis akzeptables Koaleszenzverhalten [7], 60- 100 s, auf. Die Fermentationsbrühe, pH 5,5, weist eine Trennzeit von 285 s auf, welche als noch akzeptabel koaleszierbar nach [7] klassifiziert ist. Jedoch bildet sich bei pH-Werten von 5,15 und 5,51 eine dritte Phase, die einen limitierenden Faktor für die Extraktion darstellen kann.

Die Arbeitsbereichermittlung der zur Verfügung stehenden pulsierten Siebbodenkolonne ergab zwei limitierende Faktoren. Einerseits zählt dazu der Pulsator, welcher eine maximale Pulsationsintensität von 5,96 cm/s aufweist und andererseits der Volumenstrom der weniger dichten Phase. Es zeigte sich während der Versuche, dass ab einem Volumenstrom von 14 L/h der leichteren Phase eine Emulsion im unteren Bereich der Kolonne entstand, welche mit der

¹⁵ Stoffwerte aus [1]

¹⁶ Stoffwerte aus [2]

¹⁷ [3]

¹⁸ [4]

¹⁹ [5]

²⁰ [6]

schwereren Phase ausgetragen wurde. Somit stellt dieses Verhalten eine unerwünschte Betriebsweise der Kolonne dar.

Die Reaktivextraktion von Milchsäure aus der Modellphase erfolgte in einer im Gegenstrom geführten Siebbodenkolonne mit einem Lösungsmittelverhältnis von 3,079 und einer Pulsationsintensität von 1,1 cm/s, welche den Dispersionsbereich der Kolonne festlegte. Nach Auswertung der Messdaten zeigte sich, dass keine ausreichend gute Trennung der Milchsäure erfolgte. Dies kann auf eine unzureichende Pulsationsintensität beziehungsweise auf eine für diese Extraktrationsaufgabe nicht geeignete Siebbodenkolonne zurückgeführt werden. Weitere Extraktionsversuche zur Parameteroptimierung konnten nachfolgend nicht durchgeführt werden, da sich das Stoffsystem in der Kolonne nicht dispergieren ließ. Dieser Umstand lässt darauf schließen, dass die Grenzflächenspannung im Laufe der Zeit abnahm und deshalb keine ausreichende Dispergierung mehr möglich war.

Es sei darauf hingewiesen, dass die in [14] angegebene Funktion der Gleichgewichtskurve

$$f(x) = a * [1 - \exp(b * x)] + c * \exp(d * x^2) \quad (45)$$

nicht der Theorie entspricht und deshalb mit Hilfe ihrer Rohdaten eine neue Funktion ermittelt wurde:

$$f(x) = a * [1 - \exp(b * x)] + c * [1 - \exp(d * x^2)] \quad (46)$$

8. Ausblick

Da Reaktivextraktionsversuche von Milchsäure in der Literatur nur im Labormaßstab, sprich in Schütteltrichtern, durchgeführt werden, gibt es für die Durchführung einer Extraktion kaum relevante Stoffdaten, weshalb deren Ermittlung erforderlich ist.

Wie sich bei diesem Stoffsystem herausstellte, verändert sich die Grenzflächenspannung mit der Zeit und beeinträchtigt somit die Extraktion negativ. Aufgrund dessen sollten bei der Lösungsmittelauswahl zusätzliche Untersuchungen zur Grenzflächenspannung unternommen werden, damit eine ausreichend gute Dispergierung des Stoffsystems möglich ist.

Nach Auswahl eines neuen Stoffsystems für eine Reaktivextraktion im Technikumsmaßstab, sollten Versuche zur Ermittlung der Eignung einer Siebbodenkolonne durchgeführt beziehungsweise die Anschaffung eines geeigneteren Extraktors für diese Extraktionsaufgabe überlegt werden.

Da zur Reaktivextraktion von Milchsäure im Technikumsmaßstab geringe Datenmengen vorhanden sind, eröffnet sich ein breites Forschungsfeld, welches für die Zukunft dieses Verfahrens essenziell ist.

9. Messergebnisse

9.1. Dichtemessung

Tabelle 9-1: Dichtemessung Lösungsmittel

	Mittelwert- Masse [g]	rel. Standardabweichung [%]
Pyknometer	24,010	0,000
Pyknometer + H ₂ O	49,268	0,000
Pyknometer + Probe	45,410	0,000
Dichte Wasser (21°C) [g/ml]	0,998 ²¹	
Dichte Lösungsmittel [g/ml]	0,846	

Tabelle 9-2: Dichte wässrige Modellphase

	Mittelwert- Masse [g]	rel. Standardabweichung [%]
Pyknometer	24,009	0,000
Pyknometer + H ₂ O	49,226	0,000
Pyknometer + Probe	49,861	0,000
Dichte Wasser (21°C) [g/ml]	0,998	
Dichte wässrige Modellphase [g/ml]	1,023	

Tabelle 9-3: Dichtemessung Fermentationsbrühe

	Mittelwert- Masse [g]	rel. Standardabweichung [%]
Pyknometer	24,010	0,000
Pyknometer + H ₂ O	49,223	0,000
Pyknometer + Probe	50,010	0,000
Dichte Wasser (21°C) [g/ml]	0,998	
Dichte Fermentationsbrühe [g/ml]	1,029	

²¹ VDI- Wärmeatlas

9.2. Viskositätsmessung

Tabelle 9-4: Messergebnisse Viskosität

Probe	Mittelwert kinem. Viskosität ν [mm ² /s]	relative Standardabweichung [%]	Dichte [g/ml]	Dynamische Viskosität η [mPa*s]
1-Decanol	13,303	0,030	0,830	11,041
Aliquat336	1262,390	0,098	0,880	1110,903
TOA	12,670	0,008	0,809	10,250
LM	43,198	0,030	0,846	36,546
wässrige Modellphase	1,156	0,002	1,023	1,183
FB	1,116	0,009	1,029	1,148

9.3. Grenzflächenspannungsmessung

Tabelle 9-5: Grenzflächenspannung - Variation der Ausgangskonzentration

Milchsäure- konzentration [g/L]	Mittelwert Grenzflächenspannung [mN/m]	Standardabweichung [mN/m]
75	4,30	0,66
70	4,00	0,00
65	4,00	0,00
60	4,00	0,00
55	4,00	0,00
50	4,00	0,00
45	5,50	0,00
40	5,67	1,15
35	4,33	0,58
30	5,00	0,00
28	5,00	0,00
26	5,00	0,00
24	5,00	0,00
22	4,83	0,29
20	4,67	0,29
18	4,83	0,29
16	4,67	0,29
14	5,00	0,00
12	4,67	0,29
10	5,00	0,00
9	4,83	0,29
8	4,50	0,00
7	4,40	0,42
6	3,00	0,00
5	3,00	0,00
4	3,00	0,00

Tabelle 9-6: Grenzflächenspannung - Variation der Ausgangskonzentration (3:1)

Milchsäure- konzentration [g/L]	Mittelwert Grenzflächenspannung [mN/m]	Standardabweichung [mN/m]
75	2,55	0,00
70	2,55	0,00
65	2,55	0,00
55	2,55	0,00
50	2,55	0,00
45	2,98	0,58
40	2,55	0,00
35	2,55	0,00
30	3,19	0,96
26	2,55	0,00
22	2,34	0,50
20	2,55	0,00
18	2,55	0,00
16	2,55	0,00
14	2,13	0,58
10	2,34	0,50
9	2,55	0,00
8	2,34	0,50
7	2,55	0,00
5	2,13	0,58
3	2,34	0,50
2	2,55	0,00
1	2,34	0,50

Tabelle 9-7: Grenzflächenspannung - Variation des Phasenverhältnisses

Milchsäure- konzentration [g/L]	Differenz (1:1 – 3:1) Grenzflächenspannung [mN/m]
75	1,742
70	1,446
65	1,446
55	1,446
50	1,446
45	2,521
40	3,113
35	1,780
30	1,808
26	2,446
22	2,492
20	2,113
18	2,280
16	2,113
14	2,872
10	2,659
9	2,280
8	2,159
7	1,846

Tabelle 9-8: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes (1:1)

Milchsäure- konzentration [g/L]	pH-Wert [1]	Mittelwert Grenzflächenspannung [mN/m]	Standardabweichung [mN/m]
50	1,64	1,70	0,00
	2,06	2,34	0,50
	2,51	2,55	0,00
	2,98	3,03	0,00
	3,51	3,07	0,55
	4,02	3,45	0,50
	4,52	3,34	0,55
	5,00	4,60	0,55
	5,50	3,75	0,50
60	1,57	3,58	0,45
	1,88	3,00	0,00
	1,96	4,04	0,50
	2,52	4,04	0,50
	3,01	3,20	0,72
	3,49	4,62	0,79
	3,95	3,74	0,22
	4,49	4,07	0,52
	4,98	5,35	0,49
	5,50	4,00	0,00
70	1,52	3,24	0,45
	1,98	3,69	0,52
	2,48	3,58	0,45
	2,98	4,26	0,00
	3,52	4,54	0,52
	3,96	4,26	0,00
	4,50	5,47	0,79
	5,05	5,39	0,52
	5,50	4,00	0,00

Tabelle 9-9: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes (3:1)

Milchsäure- konzentration [g/L]	pH-Wert [1]	Mittelwert Grenzflächenspannung [mN/m]	Standardabweichung [mN/m]
50	1,64	3,06	0,58
	2,06	2,78	0,58
	2,51	2,50	0,00
	2,98	2,78	0,58
	3,51	4,17	0,00
	4,02	4,17	0,00
	4,52	5,28	0,58
	5,00	4,79	0,50
	5,49	2,50	0,00
60	1,96	2,78	0,58
	2,52	3,61	0,58
	3,01	3,06	0,58
	3,49	5,00	0,00
	3,95	5,00	0,00
	4,49	5,00	0,00
	4,98	5,00	0,00
	5,47	4,38	0,50
70	1,52	3,89	0,58
	1,98	4,17	0,00
	2,48	4,45	0,58
	2,98	4,45	0,58
	3,52	4,59	0,58
	3,96	5,00	0,00
	4,50	5,00	0,00
	5,05	5,84	0,00
	5,55	3,00	0,00

Tabelle 9-10: Grenzflächenspannung - Variation des pH- Wertes – Phasenvergleich

Milchsäurekonzentration [g/L]	pH-Wert [1]	Differenz (1:1 – 3:1) Grenzflächenspannung [mN/m]	Standardabweichung [mN/m]
50	1,64	-1,35	0,58
	2,06	-0,44	1,08
	2,51	0,05	0,00
	2,98	0,25	0,58
	3,51	-1,10	0,55
	4,02	-0,72	0,50
	4,52	-1,94	1,13
	5,00	-0,20	1,05
	5,50	1,25	0,50
60	1,96	1,26	1,08
	2,52	0,43	1,08
	3,01	0,15	1,30
	3,49	-0,38	0,79
	3,95	-1,26	0,22
	4,49	-0,93	0,52
	4,98	0,35	0,49
	5,47	-0,38	0,50
70	1,52	-0,66	1,02
	1,98	-0,48	0,52
	2,48	-0,87	1,02
	2,98	-0,19	0,58
	3,52	-0,05	1,09
	3,96	-0,75	0,00
	4,50	0,47	0,79
	5,05	-0,44	0,52
	5,55	1,00	0,00

Tabelle 9-11: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe (pH=5,5; 1:1)

Phase	Milchsäurekonzentration [g/L]	Mittelwert Grenzflächenspannung [mN/m]	Standardabweichung [mN/m]
wässrige Modellphase	50	4,00	0,00
	45	5,50	0,00
Fermentationsbrühe	46	5,00	0,00

Tabelle 9-12: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe (pH=5,5; 1:1; 3:1)

Phasenverhältnis	Mittelwert Grenzflächenspannung [mN/m]	Standardabweichung [mN/m]
1:1	5,00	0,00
3:1	2,25	0,50

Tabelle 9-13: Grenzflächenspannung - Fermentationsbrühe - pH-Variation (3:1)

pH- Wert [1]	Mittelwert Grenzflächenspannung [mN/m]	Standardabweichung [mN/m]
5,15	4,25	0,5
5,5	2,25	0,5

9.4. Diskontinuierlichen Absetzversuche

Tabelle 9-14: Absetzversuche - Variation der Konzentration (pH=5,5; 1:1)

Milchsäure-konzentration [g/L]	Mittelwert Trennzeit [s]	Standardabweichung [s]
75	58	16
55	88	9
50	73	2
35	65	7
26	82	6
22	75	15
20	65	7
18	70	Einzelmessung
16	80	Einzelmessung
14	68	4
12	78	11
10	80	Einzelmessung
9	71	1
8	86	6
7	67	14
6	78	12
5	87	10
4	81	8
3	95	Einzelmessung
2	78	8
1	94	7

Tabelle 9-15: Absetzversuche - Variation des Phasenverhältnisses (pH=5,5)

Milchsäure- konzentration [g/L]	Differenz d. Trennzeit (3:1 – 1:1) [s]
70	18
55	54
45	11
40	17
35	88
26	54
24	35
22	28
20	30
18	54
16	13
14	29
12	11
10	33
9	50
8	12
7	49
6	17
5	16
4	38
3	47
2	25

Tabelle 9-16: Absetzversuche - pH-Variation

Milchsäure- konzentration [g/L]	pH-Wert [1]	Phasenverhältnis		Differenz d. Trennzeit (3:1 – 1:1) [s]
		1:1	3:1	
		Mittelwert Trennzeit [s]	Mittelwert Trennzeit [s]	
50	1,64	167,00	150	-17
	2,06	140,00	162	22
	2,51	643,00	401	-242
	2,98	238,00	386	148
	3,51	407,50	423	16
	4,02	322,50	240	-83
	4,52	293,25	448	155
	5,00	93,00	299	206
	5,49	73,33	143,4	70
60	1,57	160,00	179	19
	1,96	170,00	142	-28
	2,52	676,00	120	-556
	3,01	150,75	185	34
	3,49	752,00	127	-625
	3,95	265,00	537	272
	4,49	275,00	364	89
	4,98	65,33	340	275
	5,50	111,00	148,8	38
70	1,52	174,00	244	70
	1,98	450,00	215	-235
	2,48	440,00	130	-310
	2,98	703,00	169	-534
	3,52	688,00	159	-529
	3,96	371,00	346	-25
	4,50	487,00	385	-102
	5,05	397,00	183	-214
	5,50	92,33	135	43

Tabelle 9-17: Fermentationsbrühe - Vergleich mit wässriger Modellphase (pH=5,5; 1:1)

Phase	Milchsäurekonzentration [g/L]	Mittelwert Trennzeit [s]
Fermentationsbrühe	46	285
wässrige Modellphase	45	89
	50	73

Tabelle 9-18: Diskontinuierliche Absetzversuche - Fermentationsbrühe – Phasenverhältnis (pH=5,5)

Phase	Milchsäurekonzentration [g/L]	Phasenverhältnis V _{org} /V _{wässr} [1].	Mittelwert Trennzeit [s]
Fermentationsbrühe	46	1:1	285
	46	7:1	395
wässrige Modellphase	45	1:1	89
	45	3:1	100,15
	50	1:1	73
	50	3:1	174

Tabelle 9-19: Fermentationsbrühe - pH- Variation

Milchsäurekonzentration [g/L]	pH- Wert [1]	Mittelwert Trennzeit [s]
46	5,18	441
46	5,51	285

9.5. Kolonnenbetriebspunkte

Tabelle 9-20: Messwerte H2O/ 1-Decanol (1:1)

	Gesamtbelastung [cm/s]	Pulsationsintensität [cm/s]	Phasenverhältnis $V_{\text{Decanol}}/V_{\text{Wasser}}$ [1]
Flutkurve	0,104	0,000	1
	0,206	0,045	1
	0,259	0,077	1
	0,288	0,129	1
	0,310	0,164	1
	0,337	0,284	1
	0,362	0,119	1
	0,384	0,121	1
	0,412	0,112	1
	0,438	0,115	1
	0,436	0,389	1
	0,461	0,122	1
	0,490	0,161	1
	0,512	0,182	1
	0,561	0,287	1
	0,626	0,429	1
	0,671	0,681	1
	0,719	0,621	1
	0,773	0,538	1
	0,826	0,465	1
	0,880	0,884	1
	0,873	5,957	1
	0,928	1,211	1
	0,103	0,050	1
	0,205	0,062	1
	0,410	0,248	1
	0,513	0,248	1
	1,025	0,966	1
	1,461	1,862	1
	1,076	2,900	1
1,230	3,912	1	
1,076	4,984	1	
Übergang Mixer-Settler in Dispersionsbereich	0,104	0,516	1
	0,114	0,650	1
	0,123	0,521	1
	0,144	0,593	1
	0,155	0,328	1
	0,181	0,673	1
	0,206	0,461	1
	0,231	0,411	1

	0,258	0,261	1
	0,312	0,241	1
	0,311	0,467	1
	0,332	0,526	1
	0,363	0,216	1
	0,386	0,248	1
	0,413	0,429	1
	0,103	0,621	1
	0,205	0,745	1
Übergang Dispersions in Emulsionsbereich	0,104	3,455	1
	0,114	2,700	1
	0,231	2,273	1
	0,251	2,490	1
	0,284	3,614	1
	0,310	2,537	1
	0,340	3,276	1
	0,359	3,162	1
	0,384	2,980	1
	0,411	2,610	1
	0,440	2,252	1
	0,458	3,244	1
	0,498	3,475	1
	0,512	3,376	1
	0,561	2,922	1
	0,624	1,979	1
	0,673	2,769	1
	0,724	3,038	1
	0,773	3,256	1
	0,825	3,137	1
	0,876	2,879	1
	0,927	3,737	1
	0,107	3,065	1
	0,892	1,042	1
	0,871	1,390	1
	0,871	1,390	1
	1,025	1,986	1
	0,851	2,978	1
	0,431	3,971	1
	0,103	2,482	1
	0,205	2,978	1
	0,410	3,475	1
0,513	3,723	1	

Tabelle 9-21: Messwerte H2O/ 1-Decanol (3:1)

	Gesamtbelastung [cm/s]	Pulsationsintensität [cm/s]	Phasenverhältnis $V_{\text{Decanol}}/V_{\text{Wasser}}$ [1]
Flutkurve	0,071	0,186	3
	0,082	0,186	3
	0,092	0,186	3
	0,102	0,192	3
	0,113	0,186	3
	0,124	0,186	3
	0,134	0,168	3
	0,144	0,205	3
	0,153	0,186	3
	0,164	0,199	3
	0,174	0,186	3
	0,185	0,217	3
	0,194	0,248	3
	0,205	0,230	3
	0,257	0,217	3
	0,308	0,217	3
	0,358	0,434	3
	0,410	0,372	3
	0,461	0,472	3
	0,071	0,202	3
	0,081	0,050	3
	0,092	0,186	3
	0,102	0,230	3
	0,112	0,279	3
	0,122	0,273	3
	0,134	0,292	3
	0,144	0,298	3
	0,155	0,273	3
	0,164	0,273	3
	0,174	0,316	3
	0,185	0,310	3
	0,194	0,285	3
	0,206	0,298	3
	0,255	0,261	3
	0,304	0,410	3
	0,363	0,410	3
	0,309	2,978	3
	0,359	2,730	3
	0,411	2,606	3
	0,461	2,482	3
0,102	0,079	3	

	0,144	0,209	3
	0,184	0,391	3
	0,226	0,344	3
	0,350	0,564	3
	0,391	0,542	3
	0,429	0,586	3
	0,471	0,670	3
	0,513	0,695	3
Übergang Mixer-Settler in Dispersionsbereich	0,071	0,900	3
	0,082	0,633	3
	0,092	0,434	3
	0,103	0,652	3
	0,113	0,465	3
	0,123	0,540	3
	0,133	0,478	3
	0,144	0,527	3
	0,153	0,558	3
	0,165	0,683	3
	0,174	0,589	3
	0,185	0,621	3
	0,194	0,589	3
	0,205	0,621	3
	0,257	0,621	3
	0,308	0,527	3
	0,071	0,607	3
	0,081	0,653	3
	0,092	0,648	3
	0,102	0,763	3
	0,112	0,968	3
	0,122	0,980	3
	0,134	1,042	3
	0,144	0,819	3
	0,155	0,757	3
	0,164	0,745	3
	0,174	0,745	3
	0,185	0,856	3
	0,194	0,757	3
	0,205	0,887	3
	0,254	0,831	3
	0,306	0,869	3
	0,104	0,559	3
0,144	0,436	3	
0,185	0,530	3	
0,227	0,513	3	

Übergang Dispersions- in Emulsionsbereich	0,041	2,748	3
	0,062	2,342	3
	0,103	2,787	3
	0,187	1,904	3
	0,269	2,215	3
	0,349	1,941	3
	0,391	1,844	3
	0,426	1,855	3
	0,256	1,590	3
	0,294	1,554	3
	0,334	1,343	3
	0,367	1,493	3
	0,405	1,626	3
	0,449	1,682	3

Tabelle 9-22: Messwerte H2O/ 1-Decanol (7:1)

	Gesamtbelastung [cm/s]	Pulsationsintensität [cm/s]	Phasenverhältnis $V_{\text{Decanol}}/V_{\text{Wasser}}$ [1]
Flutkurve	0,082	0,372	7
	0,102	0,347	7
	0,123	0,372	7
	0,144	0,410	7
	0,163	0,397	7
	0,185	0,397	7
	0,205	0,434	7
	0,225	0,472	7
	0,246	0,397	7
	0,268	0,397	7
	0,287	0,360	7
	0,308	0,372	7
	0,124	0,323	7
	0,144	0,310	7
	0,165	0,323	7
	0,185	0,347	7
	0,206	0,323	7
	0,226	0,347	7
	0,245	0,347	7
	0,267	0,360	7
	0,288	0,366	7
	0,309	0,633	7
	0,328	0,577	7
	0,348	0,546	7
	0,370	0,621	7
0,390	0,589	7	

	0,411	0,621	7
Übergang Mixer-Settler in Dispersionsbereich	0,164	1,020	7
	0,082	1,030	7
	0,102	1,055	7
	0,123	1,055	7
	0,143	1,117	7
	0,164	1,179	7
	0,184	1,142	7
	0,082	0,943	7
	0,124	0,943	7
	0,144	0,794	7
	0,164	0,782	7
	0,184	0,807	7
	0,206	0,844	7
	0,225	0,875	7
	0,245	0,856	7
	0,268	0,856	7
	0,289	0,844	7
	Übergang Dispersions- in Emulsionsbereich	0,082	1,986
0,083		1,390	7
0,103		2,383	7
0,103		1,489	7
0,123		2,234	7
0,123		1,638	7
0,143		2,358	7
0,144		1,514	7
0,164		2,234	7
0,164		1,489	7
0,185		2,308	7
0,185		1,489	7
0,206		2,060	7
0,205		1,638	7
0,225		2,035	7
0,226		1,737	7
0,245		2,283	7
0,245		1,762	7
0,268		2,184	7
0,267		1,688	7
0,287		2,035	7
0,287		1,514	7
0,308		2,184	7
0,309		1,539	7
0,329		2,234	7
0,329		1,737	7
0,347		2,408	7
0,349		1,737	7
0,369	2,110	7	

Übergang Dispersions- in Emulsionsbereich	0,371	1,862	7
	0,392	2,234	7
	0,391	1,862	7
	0,412	2,209	7
	0,412	1,986	7
	0,081	1,762	7
	0,081	1,613	7
	0,078	1,713	7
	0,077	1,564	7
	0,123	1,713	7
	0,123	1,539	7
	0,144	1,762	7
	0,143	1,663	7
	0,165	1,663	7
	0,164	1,588	7
	0,184	1,750	7
	0,185	1,588	7
	0,206	1,613	7
	0,206	1,464	7
	0,225	1,613	7
	0,225	1,613	7
	0,246	1,787	7
	0,246	1,688	7
	0,267	1,651	7
	0,267	1,564	7
	0,287	1,713	7
	0,289	1,638	7
	0,309	1,688	7
	0,309	1,638	7
	0,331	1,725	7
	0,328	1,588	7
	0,349	1,750	7
	0,347	1,638	7
	0,370	1,638	7
	0,371	1,588	7
	0,389	1,601	7
	0,390	1,626	7
	0,412	1,539	7
	0,411	1,564	7
	0,455	1,812	7
	0,415	1,961	7
	0,369	1,886	7
0,327	1,936	7	
0,288	1,961	7	
0,245	1,924	7	
0,205	2,010	7	
0,165	2,035	7	

	0,123	1,924	7
	0,064	1,886	7

9.6. Extraktionsversuch

Tabelle 9-23: Extraktionsversuch - Dichtemessung

Probenbezeichnung	Dichte (20°C) [g/ml]
0	1,023
0,5	1,022
1	1,022
1,5	1,022
2	1,022
2,5	1,021

Tabelle 9-24: Extraktionsversuch - Konzentrationsbestimmung

Probenbezeichnung	Milchsäurekonzentration (Mittelwert) [g/L]	Standardabweichung [g/L]
0	43,399	0,058
0,5	40,778	0,082
1	34,684	0,062
1,5	34,247	0,014
2	31,448	0,120
2,5	30,422	0,064

Tabelle 9-25: Extraktionsversuch - Massenströme gemessen

Phase	Input- Massenstrom [kg/h]	Standardabweichung [kg/h]	Output- Massenstrom [kg/h]	Standardabweichung [kg/h]
Wässrige Modellphase	1,766	0,083	1,626	0,140
Lösungsmittel	4,669	0,242	4,412	0,070
Milchsäure	0,075	-	0,048	-

10. Literaturverzeichnis

- [1] VDI e. V, "VDI-Wärmeatlas." Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [2] C. G. Roth, "Sicherheitsdatenblatt 1-Decanol." 25-May-2012.
- [3] A. Organics, "Sicherheitsdatenblatt Tri-n-octylamin." 05-Mar-2012.
- [4] S. Fang, X.-B. Zuo, X.-J. Xu, and D.-H. Ren, "Density, viscosity and excess molar volume of binary mixtures of tri-n-octylamine+diluents (n-heptane, n-octane, n-nonane, and n-decane) at various temperatures," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 68, pp. 281–287, Jan. 2014.
- [5] T. C. C. BASF, "Sicherheitsdatenblatt Aliquat336." Feb-2013.
- [6] "HPV Data Set Lactic Acid." 01-Jul-2003.
- [7] N. S. Kopriva, "Quantitative Beschreibung von Koaleszenzvorgängen in Extraktionskolonnen," Universitätsbibliothek, 2013.
- [8] F. A. Castillo Martinez, E. M. Balciunas, J. M. Salgado, J. M. Domínguez González, A. Converte, and R. P. de S. Oliveira, "Lactic acid properties, applications and production: A review," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 70–83, Mar. 2013.
- [9] S. S. Bapat, C. P. Aichele, and K. A. High, "Development of a sustainable process for the production of polymer grade lactic acid," *Sustain. Chem. Process.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–8, 2014.
- [10] A. Krzyżaniak, M. Leeman, F. Vosseveld, T. J. Visser, B. Schuur, and A. B. de Haan, "Novel extractants for the recovery of fermentation derived lactic acid," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 111, pp. 82–89, Jun. 2013.
- [11] R. Datta and M. Henry, "Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, no. 7, pp. 1119–1129, Jul. 2006.
- [12] P. Pal, J. Sikder, S. Roy, and L. Giorno, "Process intensification in lactic acid production: A review of membrane based processes," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 48, no. 11–12, pp. 1549–1559, Nov. 2009.
- [13] Y.-J. Wee, J.-N. Kim, and H.-W. Ryu, "Biotechnological production of lactic acid and its recent applications," *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 44, no. 2, pp. 163–172, 2006.
- [14] G. Wiedl, "Reaktivextraktion von Milchsäure aus Fermentationsbrühen," BOKU Wien, Wien, 2014.
- [15] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*, 3., überarb. und erw. Aufl. Weinheim ua: Wiley-VCH, 2001.
- [16] J. Vijayakumar, R. Aravindan, and T. Viruthagiri, "Recent trends in the production, purification and application of lactic acid," *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 22, no. 2, pp. 245–264, 2008.
- [17] M. Valli, M. Sauer, P. Branduardi, N. Borth, D. Porro, and D. Mattanovich, "Improvement of Lactic Acid Production in *Saccharomyces cerevisiae* by Cell Sorting for High Intracellular pH," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 72, no. 8, pp. 5492–5499, Aug. 2006.
- [18] F. G. Orozco, A. Valadez-González, J. A. Domínguez-Maldonado, F. Zuluaga, L. E. Figueroa-Oyosa, and L. M. Alzate-Gaviria, "Lactic Acid Yield Using Different Bacterial Strains, Its Purification, and Polymerization through Ring-Opening Reactions," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2014, pp. 1–7, 2014.
- [19] S. Taskila and H. Ojamo, "The Current Status and Future Expectations in Industrial Production of Lactic Acid by Lactic Acid Bacteria," in *Lactic Acid Bacteria - R & D for Food, Health and Livestock Purposes*, J. M. Kongo, Ed. InTech, 2013.
- [20] H. G. Joglekar, I. Rahman, S. Babu, B. D. Kulkarni, and A. Joshi, "Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–17, Nov. 2006.

- [21] R. Kumar, H. Nanavati, S. B. Noronha, and S. M. Mahajani, "A continuous process for the recovery of lactic acid by reactive distillation," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, no. 11, pp. 1767–1777, Nov. 2006.
- [22] D. Yankov, J. Molinier, G. Kyuchoukov, J. Albet, and G. Malmay, "Improvement of the lactic acid extraction. Extraction from aqueous solutions and simulated fermentation broth by means of mixed extractant and TOA, partially loaded with HCl," *Chem Biochem Eng Q*, vol. 19, no. 1, pp. 17–24, 2005.
- [23] Y. K. Hong, W. H. Hong, and D. H. Han, "Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 386–394, 2001.
- [24] S. S. Bayazit, H. Uslu, and I. İnci, "Comparison of the Efficiencies of Amine Extractants on Lactic Acid with Different Organic Solvents," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 4, pp. 750–756, Apr. 2011.
- [25] K. L. Wasewar, A. B. M. Heesink, G. F. Versteeg, and V. G. Pangarkar, "Equilibria and kinetics for reactive extraction of lactic acid using Alamine 336 in decanol," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 9, pp. 1068–1075, Sep. 2002.
- [26] A. Bösmann, F. Enzenberger, C. Gehring, and W. Tietz, "Reaktivextraktion von Milchsäure aus Fermenterbrühe," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 81, no. 8, pp. 1226–1227, Aug. 2009.
- [27] N. Tik, E. Bayraktar, and İlk Mehmetoglu, "In situ reactive extraction of lactic acid from fermentation media," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 76, no. 7, pp. 764–768, Jul. 2001.
- [28] G. Kyuchoukov, M. Marinova, J. Albet, and J. Molinier, "New Method for the Extraction of Lactic Acid by Means of a Modified Extractant (Aliquat 336)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 5, pp. 1179–1184, Mar. 2004.
- [29] B. Choudhury and T. Swaminathan, "Lactic acid extraction with trioctyl amine," *Bioprocess Eng.*, vol. 19, no. 4, pp. 317–320, 1998.
- [30] K. L. Wasewar, "Separation of Lactic Acid: Recent Advances."
- [31] K. L. Wasewar, "Reactive Extraction: An Intensifying Approach for Carboxylic Acid Separation," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, pp. 249–255, 2012.
- [32] S. A. Ataei and E. Vasheghani-Farahani, "In situ separation of lactic acid from fermentation broth using ion exchange resins," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 35, no. 11, pp. 1229–1233, Nov. 2008.
- [33] W.-Y. Tong, X.-Y. Fu, S.-M. Lee, J. Yu, J.-W. Liu, D.-Z. Wei, and Y.-M. Koo, "Purification of l(+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger Amberlite IRA-92," *Biochem. Eng. J.*, vol. 18, no. 2, pp. 89–96, May 2004.
- [34] S. Kumar and B. V. Babu, "Process intensification for separation of carboxylic acids from fermentation broths using reactive extraction," *J. Fut Eng Technol*, vol. 3, no. 3, pp. 19–26, 2008.
- [35] M. Järvinen, L. Myllykoski, R. Keiski, and J. Sohlo, "Separation of lactic acid from fermented broth by reactive extraction," *Bioseparation*, vol. 9, no. 3, pp. 163–166, 2000.
- [36] H. Huang, S.-T. Yang, and D. E. Ramey, "A hollow-fiber membrane extraction process for recovery and separation of lactic acid from aqueous solution," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 671–688, 2004.
- [37] B. Lohrengel, *Einführung in die thermischen Trennverfahren: Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen*. München [u.a.]: Oldenbourg, 2007.
- [38] H.-J. Bart, *Reactive Extraction*, Auflage: 2001. Berlin ; New York: Springer, 2001.
- [39] K. Schügerl, R. Hänsel, E. Schlichting, and W. Halwachs, "Reaktivextraktion," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 58, no. 4, pp. 308–317, 1986.

- [40] B. AÇAN, "Equilibrium Studies on the Reactive Extraction of Lactic Acid from Fermentation Broth," MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY, 2003.
- [41] P. von Frieling and K. Schügerl, "Recovery of lactic acid from aqueous model solutions and fermentation broths:[Process Biochemistry 34 (1999) 685–696]," *Process Biochem.*, vol. 35, no. 9, pp. 1077–1078, 2000.
- [42] R. Klinke, *Physiologie*. Georg Thieme Verlag, 2010.
- [43] M. M. Hossain and J. L. Maisuria, "Effects of Organic Phase, Fermentation Media, and Operating Conditions on Lactic Acid Extraction," *Biotechnol. Prog.*, vol. 24, no. 3, pp. 757–765, Jun. 2008.
- [44] S. T. Yang, S. A. White, and S. T. Hsu, "Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines: effect of pH," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, no. 6, pp. 1335–1342, 1991.
- [45] E. B. E. KAHYA, "Optimization of Process Parameters for Reactive Lactic Acid Extraction."
- [46] H. S. Husseina and S. N. Shindeb, "OPTIMUM PARAMETERS FOR REACTIVE EXTRACTION OF LACTIC ACID BY USING DIETHYL ETHER AS A DILUENT."
- [47] G. Kyuchoukov, M. Marinova, J. Molinier, J. Albet, and G. Malmay, "Extraction of Lactic Acid by Means of a Mixed Extractant," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 23, pp. 5635–5639, Nov. 2001.
- [48] H. Uslu and Ş. İ. Kırbaşlar, "Effect of Temperature and Initial Acid Concentration on the Reactive Extraction of Carboxylic Acids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 6, pp. 1822–1826, Jun. 2013.
- [49] J. Dipl.Ing. Hirth, "Reaktivextraktion von Kohlenhydratcarbonsäuren mit Alkohol/ Amin- Systemen," Hauptverteifung Chemische Technologie, Technische Universität Darmstadt.
- [50] G. Maurer, "Modeling the liquid–liquid equilibrium for the recovery of carboxylic acids from aqueous solutions," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 241, no. 1–2, pp. 86–95, Mar. 2006.
- [51] D. H. Han, Y. K. Hong, and W. H. Hong, "Separation characteristics of lactic acid in reactive extraction and stripping," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 5, pp. 528–533, 2000.
- [52] S. Şahin, Ş. İsmail Kırbaşlar, and M. Bilgin, "(Liquid+liquid) equilibria of (water+lactic acid+alcohol) ternary systems," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 41, no. 1, pp. 97–102, Jan. 2009.
- [53] A. Friedl, *Vorlesungsskript:Thermische Verfahrenstechnik 1*, vol. Version 3. 2000.
- [54] H. Uslu, C. Bayat, S. Gökmen, and Y. Yorulmaz, "Reactive extraction and LSER model consideration of lactic acid with tripropylamine+organic solvent systems from aqueous solution at room temperature," *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 694–698, Dec. 2009.
- [55] G. Kyuchoukov, A. Labbaci, J. Albet, and J. Molinier, "Simultaneous Influence of Active and 'Inert' Diluents on the Extraction of Lactic Acid by Means of Tri- *n* -octylamine (TOA) and Tri- *iso* -octylamine (TIOA)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 503–510, Jan. 2006.
- [56] Y. K. Hong and W. H. Hong, "Reactive extraction of lactic acid with mixed tertiary amine extractants," *Biotechnol. Tech.*, vol. 13, no. 12, pp. 915–918, 1999.
- [57] G. Kyuchoukov and D. Yankov, "Lactic Acid Extraction by Means of Long Chain Tertiary Amines: A Comparative Theoretical and Experimental Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 26, pp. 9117–9122, Jul. 2012.
- [58] H. W. Brandt, K.-H. Reissinger, and J. Schröter, "Moderne Flüssig/Flüssig-Extraktoren–Übersicht und Auswahlkriterien," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 50, no. 5, pp. 345–354, 1978.

- [59] von R. Goedecke, *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, 1st ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2011.
- [60] A. Mersmann, *Thermische Verfahrenstechnik*. Springer, 2005.
- [61] M. Henschke, *Auslegung pulsierter Siebboden-Extraktionskolonnen*. Aachen: Shaker, 2004.
- [62] J. C. Godfrey and M. J. Slater, *Liquid-Liquid Extraction Equipment*. Wiley, 1995.
- [63] H. Schade, "Strömungslehre." de Gruyter, 2013.
- [64] M. Henschke, L. H. Schlieper, and A. Pfennig, "Determination of a coalescence parameter from batch-settling experiments," *Chem. Eng. J.*, vol. 85, no. 2, pp. 369–378, 2002.
- [65] K.-H. Reissinger and R. Marr, "Auslegungskonzept für pulsierte Siebboden-Extraktoren," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 58, no. 7, pp. 540–547, 1986.
- [66] K.-H. Reissinger, J. Schröter, and W. Bäcker, "Möglichkeiten und Probleme bei der Auslegung von Extraktoren," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 53, no. 8, pp. 607–614, 1981.
- [67] R. L. Yadav and A. W. Patwardhan, "Design aspects of pulsed sieve plate columns," *Chem. Eng. J.*, vol. 138, no. 1–3, pp. 389–415, May 2008.
- [68] M. Lorenz, H. Haverland, and A. Vogelphol, "Fluid dynamics of pulsed sieve plate extraction columns," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 13, no. 1, pp. 411–422, 1990.
- [69] J. D. Thornton, Ed., *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction: Volume 1: Phase Equilibria; Mass Transfer and Interfacial Phenomena; Extractor Hydrodynamics, Selection, and Design*. Clarendon Press | Oxford Engineering Science Series 27, 1992.
- [70] A. Mersmann, "Zum Flutpunkt in Flüssig/Flüssig-Gegenstromkolonnen," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 52, no. 12, pp. 933–942, 1980.
- [71] T. Pilhofer and J. Schröter, "Leistungskennwerte verschiedener Gegenstrom-Extraktionskolonnen," *Chemieingenieurtechnik*, vol. 56, no. 12, pp. 883–890, 1984.

11. Anhang

Anlagendokumentation

Tabelle 11-1: Abmessungen Extraktionsanlage ²²

Behälter	Material	Borosilicatglas 3.3
	Nenndurchmesser	DN 300
	Behältervolumen [L]	30
Kolonne	Material	Borosilicatglas 3.3
	Nenndurchmesser	DN 40 (38mm \pm 0,1mm)
	Länge [m]	1,0
	Behältervolumen [L]	1,134
Siebbodeneinsatz	Material	Edelstahl 1.4571
	Durchmesser [mm]	37,9 -0,1/+0
	Länge [m]	0,9529
	Bodenanzahl [1]	20
	Bodenabstand [mm]	49 -0,1/+0,1
	Bodenstärke [mm]	1
	Lochdurchmesser [mm]	2 -0,02/+0
	Lochabstand (Dreiecksteilung) [mm]	4 -0/+0,03
	Freier Querschnitt [%]	22
	Durchmesser- Gestänge [mm]	8
Kopfgefäß	Material	Borosilicatglas 3.3
	Nenndurchmesser	DN 80
	Behältervolumen [L]	1,8
Sumpfgefäß	Material	Borosilicatglas 3.3
	Nenndurchmesser	DN 80
	Behältervolumen [L]	1,8
Einleit- brausen	Material	Borosilicatglas 3.3
	Nenndurchmesser	DN 40 / GL 25

²² QVF GmbH Anlagendokumentation Version 30.06.2013

Tabelle 11-2: Technische Daten ²³

Anlage	Zul. Betriebsdruck [bar]	- 1 / + 0,1	
	Zul. min./max. Betriebstemperatur [°C]	0 / + 50	
	Zul. Temperaturdifferenz [°C]	50	
	Abmessungen	1300 x 1000 x 2810 mm	
	Gewicht [kg]	472,1	
	Volumen [L]	125	
Magnetdosierpumpen	Firma	Prominent	
	Modell	GALa 0232TTT000 UA00200	
	Werkstoffangaben	Dosierkopf, Saug-/Druckanschluss und Dichtungen	PTFE
		Ventilkugel	Keramik
		Gehäuseteile	PPE mit Glasfaser
	Leistungsdaten (180 Hübe/min; 100% Hublänge)	Mindestförderleistung bei 2 bar Gegendruck [L/h]	32
		Mindestförderleistung bei 1 bar Gegendruck [L/h]	36,2
		max. Vordruck Saugseite [bar]	0,8
	Elektrische Daten	Nennleistung [W]	23
		Strom I _{eff} [A]	0,3 - 0,8
		Spannung [V]	100 - 230 ± 10%
		Frequenz [Hz]	50 / 60
	Zul. Mediumviskosität [mPas]	0 - 200	
	zul. Temperaturen	min. / max. Umgebungstemperatur bei Funktion [°C]	-10 / +45
min. / max. Mediumstemperatur [°C]		-10 / 35	

²³ QVF GmbH Anlagendokumentation Version 30.06.2013

Schwebekörperdurchflussmesser	Firma	Yokogawa	
	Modell	RAMC01-D4SS-44S0-E90424	
	Messbereich [L/h]	2 - 40 / 2 - 38	
	Betriebszustand	Medium	Wasser / Octanol
		Temperatur [°C]	20 / 20
		Druck [bar]	1 / 1
		Dichte [kg/L]	0,99831 / 0,83
	Elektrische Daten	Spannung [V]	13,5 - 30
		Analoger Ausgang [mA]	4 - 20
	Firma	Yokogawa	
Modell	RAGK41-T0PP-PPSAE-K633G-SSBLN		
Messbereich [L/h]	0,4 - 2,5		
Betriebszustand	Medium	Wasser	
	Temperatur [°C]	20	
	Druck [bar]	1	
	Dichte [kg/L]	0,9982	
Pulsator	Firma	QVF	
	Typ	ADP 1497	
	Werkstoffangaben	mediumberührte Teile aus	PTFE; Borosilikatglas 3.3
	Zul. Betriebstemperatur [°C]	100	
	Hubfrequenz [1/min]	0 - 170	
	Hubvolumen [cm ³]	22,7	
	max. Hubvolumen [cm ³]	54,7	
	max. Hub [mm]	20	
	Faltenbalgdurchmesser [mm]	59	
	Zul. Betriebsüberdruck [bar]	3,5	
	Übersetzung gesamt	14:01	
	Elektromotor	Firma	HEW
		Typ	DEx63L/4K
Spannung [V]		400	
Leistung [kW]		0,18	
Frequenz [Hz]		50	
Zul. Drehmoment [Nm]		1,25	

Pulsator		min. / max. Umgebungstemperatur [°C]	-20 / +40
	Regelgetriebe	Firma	Planetroll
		Typ	0,18D4(EX)dMR3 P1-1:4-4
		Drehzahl n1 [1/min]	1370
		Drehzahl n2 [1/min]	0 - 2400
	Dosierpumpe	Firma	Bran+Luebbe
		Typ	Novados H1
		max. Hublänge [mm]	20
		min. / max. Umgebungstemperatur [°C]	0 / +40

Pulsator – technische Zeichnung

