



# Flüssig-Flüssig-Extraktion

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte
3. Auslegungsmodelle des stufenweisen Kontaktes
4. Versuche
5. Literatur



## 1. Einleitung

Unter Flüssig-Flüssig-Extraktion wird das Abtrennen gelöster Extraktstoffe aus flüssigen Extraktionsgütern (Abgeber) durch flüssige Extraktionsmittel (Aufnehmer) verstanden. Das Verfahren beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit des Extraktionsstoffes in zwei flüssigen Phasen. Hierbei kann es sich sowohl um einen Feststoff wie auch um einen flüssigen Stoff handeln. Voraussetzung muss nur sein, dass sich dieser Stoff in dem Lösungsmittel besser löst als in der Flüssigkeit, in der er ursprünglich gelöst ist.

Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion lassen sich nur solche Stoffgemische verwenden, die eine Mischungslücke aufweisen, wobei eine teilweise Löslichkeit des einen Lösungsmittels in dem anderen nicht störend wirkt.

Die Phase, aus welcher der Extraktstoff extrahiert werden soll, wird als Trägerflüssigkeit (Abgeber) bezeichnet. Die Trägerflüssigkeit gibt den abzugebenden Stoff (Extraktstoff) an das Extraktionsmittel (Aufnehmer) ab. Nach erfolgter Extraktion wird die verarmte Trägerflüssigkeit als Raffinat, das beladene Extraktionsmittel als Extrakt bezeichnet.

Um einen Stoffaustausch zwischen den zwei flüssigen Phasen herbeizuführen, muss eine möglichst große Phasengrenzfläche geschaffen werden. Zu diesem Zweck wird in der Extraktionsapparatur eine der Phasen in Tropfen zerteilt. Man bezeichnet diese Phase als disperse Phase, die andere als kontinuierliche Phase.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wird angewendet, wenn die Trennung des Stoffgemisches durch Destillation unmöglich oder unwirtschaftlich ist. Dies kann der Fall sein, wenn der zu gewinnende Stoff

- thermisch instabil ist
- mit der Trägerflüssigkeit ein azeotropes Gemisch bildet
- nur mit großem Aufwand destillierbar ist

Ein weiterer Anwendungsbereich liegt in der Reinigung bzw. Anreicherung fester Stoffe und der Abtrennung von nicht- oder schwerflüchtigen Stoffen.

Wichtige Anwendungsgebiete der Extraktion sind:

- chemische Industrie (anorganische und organische Verfahren)
- Metallurgie (Extraktion von Metallsalzen aus verdünnten Lösungen)
- Kerntechnik (Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen)
- Umwelttechnik (Abwasserreinigung)
- Lebensmitteltechnologie (Speiseölraffination)
- Pharmazie (Extraktion von Wirkstoffen)



## 2. Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte

Voraussetzung für die Beurteilung einer Trennung durch Extraktion ist die Kenntnis des Verteilungsgleichgewichts, das die Verteilung des zu extrahierenden Stoffes zwischen den beiden Phasen wiedergibt.

Im Idealfall sind Raffinat- und Extraktphase, auch bei höheren Konzentrationen des Extraktstoffes, nicht ineinander löslich. Die Gleichgewichtsverhältnisse können dann durch den Nernstschen Verteilungssatz beschrieben werden:

$$\frac{c_E}{c_R} = N_{(p,T)} = \text{const}$$

- N Nernstscher Verteilungskoeffizient  
 $c_E$  Konzentration des Extraktstoffes in dem Extraktionsmittel  
 $c_R$  Konzentration des Extraktstoffes in der Trägerflüssigkeit

Der Nernstsche Verteilungssatz besagt, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die Konzentrationen des Extraktstoffes in der Extrakt- und Raffinatphase in einem festen Verhältnis stehen. Die zugehörige Verteilungsfunktion ist eine Gerade. Der Verteilungskoeffizient lässt sich durch eine einzige Messung ermitteln. Bei höheren Extraktstoffkonzentrationen wird der Verteilungskoeffizient N jedoch meistens konzentrationsabhängig.

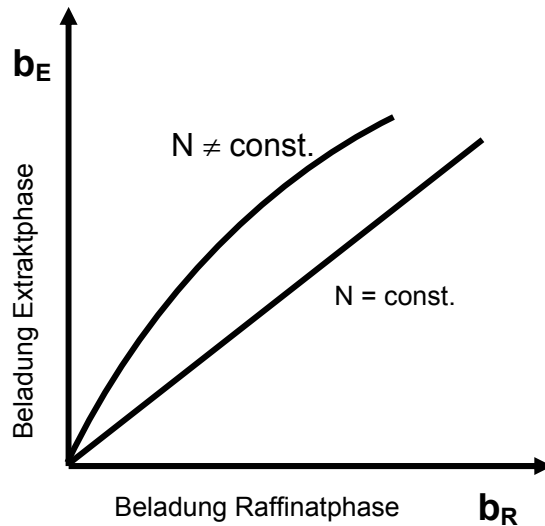
In der Praxis wird oft die Darstellung des Gleichgewichts in einem Beladungsdiagramm verwendet, d.h. man arbeitet nicht mit der Konzentration, sondern mit der Beladung des Extraktionsmittels und der Trägerflüssigkeit.

$$b_E = \frac{m_S}{S} \quad b_R = \frac{m_R}{R}$$

- $b_E$  Beladung des Extraktionsmittels  
 $b_R$  Beladung der Trägerflüssigkeit  
 $m_S$  Masse an Extraktstoff im Extraktionsmittel  
 $m_R$  Masse an Extraktstoff in der Trägerflüssigkeit  
S Masse des Extraktionsmittels  
R Masse der Trägerflüssigkeit

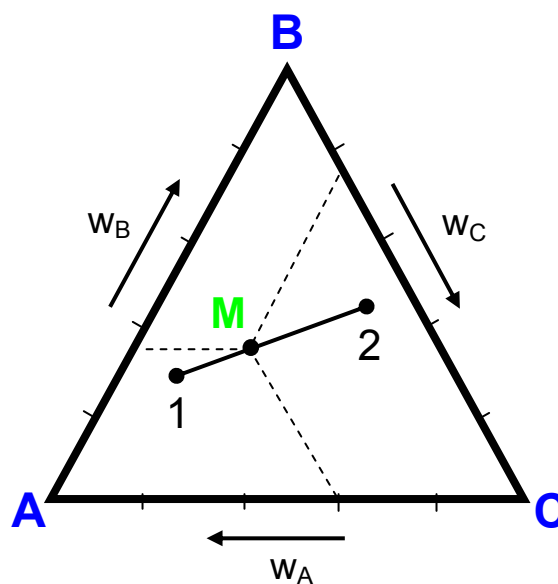


Mit dem Beladungsdiagramm lässt sich einfach rechnen, wenn die Trägerströme konstant bleiben. Dies ist immer dann der Fall, wenn Abgeber- und Aufnehmerphase wenig ineinander löslich und übergehende Stoffmengen gering sind.



**Beladungsdiagramm**

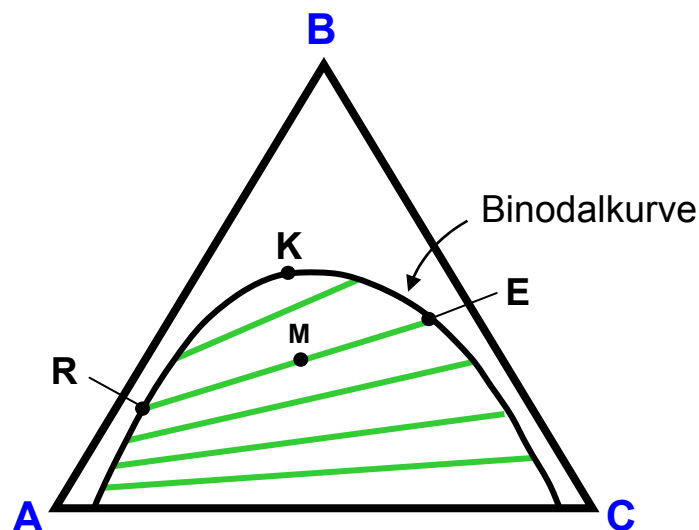
Sind dagegen Abgeber- und Aufnehmerphase teilweise ineinander löslich, muss das Löslichkeitsverhalten aller drei Komponenten betrachtet werden. Graphisch kann dies mit Hilfe eines Dreiecksdiagramms erfolgen. Mit Massenanteil:  $0 \leq w \leq 1$ .



**Dreiecksdiagramm**

Die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks stellen die reinen Komponenten dar. Punkte auf den Dreiecksseiten stehen für die entsprechenden Zweistoffgemische, Punkte im Innern des Dreiecks für Dreistoffgemische (ternäre Gemische). Der Punkt M stellt z.B. eine Mischung aus 40% A, 35% B und 25% C dar. Mischt man zwei Gemische 1 und 2 bekannter Zusammensetzung, so liegt der Mischungspunkt auf der Verbindungsgeraden  $\overline{12}$ . Die genaue Lage lässt sich über das Hebelgesetz ermitteln. Damit bei der Extraktion eine Phasentrennung erfolgt, ist das Lösungsmittel so auszuwählen, dass es mit der Trägerflüssigkeit möglichst nicht mischbar ist. Der Extraktstoff dagegen muss in beiden Phasen, bevorzugt im Lösungsmittel, löslich sein.

Ein Beispiel für ein System mit binärer Mischungslücke zeigt die folgende Abbildung. Mit steigendem Anteil an Extraktstoff nimmt die gegenseitige Löslichkeit der Abgeber- und Aufnehmerphase zu. Bei hohen Extraktstoffkonzentrationen liegt ein homogenes Dreistoffgemisch vor. Die Löslichkeitsgrenzkurve oder Binodalkurve trennt das Einphasengebiet vom Zweiphasengebiet. Eine Mischung M, deren Zustandspunkt im Zweiphasengebiet liegt, zerfällt in zwei Gleichgewichtsphasen R und E. Die Zusammensetzungen der sich im Gleichgewicht befindlichen Phasen sind durch eine Konnode miteinander verbunden. Am kritischen Punkt K wird die Länge der Konnode zu Null. An diesem Punkt liegt nur noch eine homogene Phase vor. Der kritische Punkt teilt die Binodalkurve in zwei Teile. Zustandspunkte auf dem linken Kurvenast repräsentieren die lösungsmittelarme Raffinatphase, solche auf dem rechten Kurvenast die lösungsmittelreiche Extraktphase.



### Dreistoffgemisch mit binärer Mischungslücke

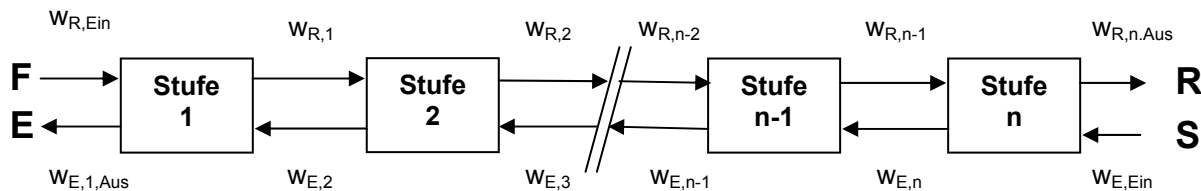
Die Diagramme zur Darstellung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte gelten nur bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Sind beide Phasen weit vom kritischen Zustand entfernt, ist das Phasendiagramm in der Regel wenig druckabhängig. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtszustands ist dagegen meist stärker ausgeprägt. Kleine Temperaturänderungen können

eine deutliche Verschiebung der Binodalkurve und Veränderungen der Konnodensteigungen bewirken.

### 3. Auslegungsmodelle des stufenweisen Kontaktes

#### 3.1 Allgemeines

Am Beispiel der kontinuierlichen Gegenstromextraktion sollen verschiedenen Modelle betrachtet werden, die eine Abschätzung des Trennaufwandes für einen Extraktionsprozess ermöglichen. Der Zulauf F und das Lösungsmittel S werden im Gegenstrom durch eine Kaskade von mehreren hintereinandergeschalteten Extraktionsstufen geführt.



#### Mehrstufige Gegenstromextraktion

Wegen des Gegenstroms der beiden Phasen kommt das wertstoffarme Raffinat mit dem frischen Lösungsmittel in Kontakt. Am anderen Ende steht die Extraktphase mit dem wertstoffreichen Zulauf im Stoffaustausch. Dies führt zu einem annähernd konstanten Konzentrationsgefälle entlang der Kaskade, wodurch eine hohe Anreicherung des Wertstoffes in der Extraktphase und eine gute Abreicherung in der Raffinatphase erreicht werden kann.

Bei den Modellen des stufenweisen Kontaktes betrachtet man den mehrstufigen Extraktionsvorgang als eine Abfolge von Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtszuständen. Anschaulich entspricht diesem Modell eine Mischer-Abscheider-Anordnung (Mixer-Settler). In den Mixern und Abscheidern stehen die beiden Phasen annähernd im Gleichgewicht. Zwischen den Stufen werden die Phasen ohne Kontakt aneinander vorbei geführt. Zur Berechnung der theoretischen Stufenzahl werden die Phasengleichgewichte und die Stoffbilanzen verwendet. Als Ergebnis wird eine für eine bestimmte Trennaufgabe erforderliche Anzahl theoretischer Trennstufen erhalten.

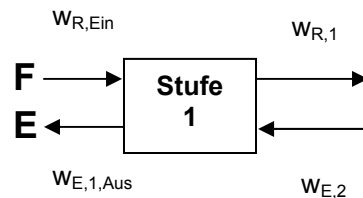
Die Herabsetzung der Massenanteils Extraktstoffs der Trägerflüssigkeit, die mit einer mehrstufigen Extraktionsbatterie erzielt werden kann, lässt sich grafisch im Dreiecksdiagramm ermitteln. Voraussetzung ist, dass in jeder Stufe die Gleichgewichtseinstellung erreicht wird.



### 3.2 Konstruktion des Dreiecksdiagramm und Auswertung

#### 3.2.1 Konstruktion

Betrachten wird eine einzelne Stufe. Eine Stufe hat zwei Zuläufe (hier F mit  $w_{R,Ein}$  und E mit  $w_{E,2}$ ). Diese beiden Ströme werden im Mixer innig durchmisch. Da die Mischphase M in der Mischungslücke des Dreiecksdiagramms liegt trennt Sie sich im Abscheider (Settler) sofort wieder. Beide ausgehenden Phasen (hier E mit  $w_{E,1,Aus}$  und R mit  $w_{R,1}$ ) liegen im Gleichgewicht.



#### einzelne Extraktionsstufe

Bestimmt man die Zusammensetzung beider ausgehenden Phasen und trägt diese in das Dreiecksdiagramm ein, erhält man zwei Punkte die

- auf der Binodalkurve liegen und
- durch eine Konnode verbunden sind.

Bei insgesamt 6 Stufen erhält man so insgesamt 12 Punkte auf der Binodalkurve und 6 Konnoden. Verbindet man die 12 Punkte erhält man mit guter Näherung die Binodalkurve.

Die Mengenbilanz einer einzelnen Extraktionsstufe zeigt, dass die Summe aller eintretenden Stoffströme gleich der Summe aller austretenden Stoffströme sein muss:

$$\dot{F}_{w_{R,Ein}} + \dot{E}_{w_{E,2}} = \dot{F}_{w_{R,1}} + \dot{E}_{w_{E,1,Aus}}$$

daraus folgt:

$$\dot{F}_{w_{R,Ein}} - \dot{E}_{w_{E,1,Aus}} = \dot{F}_{w_{R,1}} - \dot{E}_{w_{E,2}} = \dot{P}$$

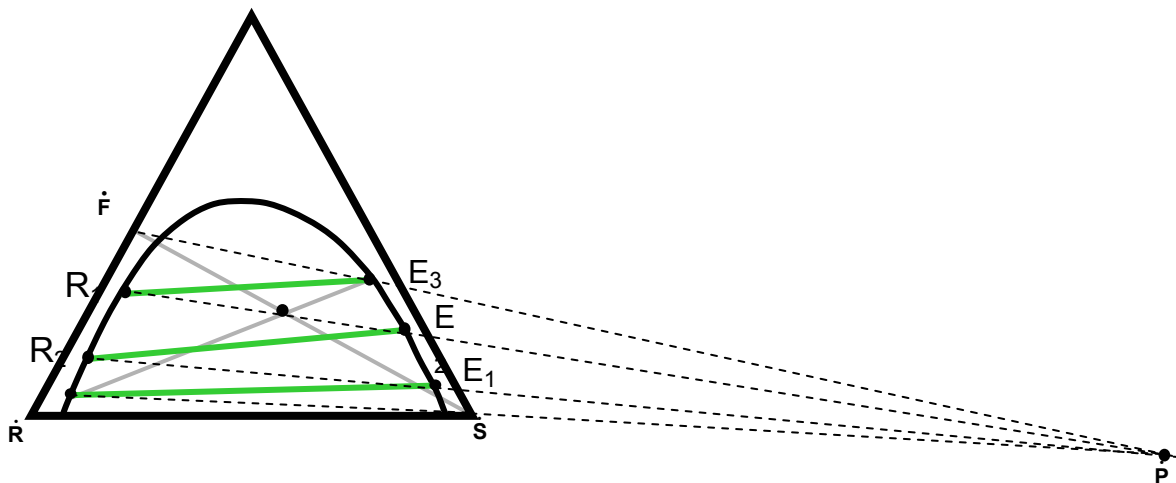
Den gleichen Differenzstrom  $\dot{P}$  erhält man für die Mengenbilanz jeder Stufe.  $\dot{P}$  ist ein fiktiver Strom, der für die grafische Auswertung im Dreiecksdiagramm verwendet wird. Verbindet man im Dreiecksdiagramm den Feedstrom einer beliebigen Stufe mit dem Extraktstrom derselben Stufe, erhält man den sogenannten Polstrahl. Irgendwo auf diesem Polstrahl sitzt  $\dot{P}$  der so genannte Pol. D.h. kennt man mindestens zwei Polstrahlen, kann man am Schnittpunkt den Pol bestimmen.



### 3.2.2 Auswertung

Vorraussetzung für die grafische Auswertung eines Dreiecksdiagrammes ist die Kenntnis der Binodalkurve, der Konnoden und des Poles.

Gegeben ist zumeist die Konzentration des Feedstromes. Dieser kann in das Dreiecksdiagramm eingezeichnet werden. Verlängert man nun den Polstrahl zwischen Pol P und Feed F, erhält man am Schnittpunkt mit der Binodalkurve die Konzentration des Extraktes E.



### Grafische Auswertung im Dreiecksdiagramm

Der Extrakt wiederum steht im Gleichgewicht mit dem Raffinat der betrachteten Stufe. D.h. mit Hilfe der **Konnode** erhält man die Konzentration des Raffinates.

Das Raffinat einer vorangegangenen Stufe ist der Eingangstrom der darauffolgenden Stufe. Mit Hilfe des Pol erhält man die Konzentration des Extraktstroms dieser Stufe. Der Extrakt wiederum steht im Gleichgewicht mit dem Raffinatstrom dieser Stufe.... u.s.w.

Dies kann man solange wiederholen bis man die gewünschte Konzentration im Raffinatstrom erreicht hat. Als Ergebnis erhält man die Anzahl Trennstufen, die für die Trennung benötigt werden.



#### 4. Versuche

##### 4.1 Aufgabenstellung

In der Praxis werden schwierige Trennaufgaben häufig durch eine Extraktion mit nachfolgender Rektifikation gelöst. Zu dieser Kombination greift man unter anderem, wenn das Ursprungsgemisch thermisch schwer zu trennen ist. Dies ist bei dem in der Praxis häufig anfallendem Gemisch aus Essigsäure (HAc) und Wasser (H<sub>2</sub>O) der Fall.

Als Lösemittel für die Extraktion dient Methylisobutylketon (MIBK). Der gewonnene Extrakt soll HAc sowie ein Azeotrop aus H<sub>2</sub>O/MIBK enthalten. Anmerkung: Der Extrakt wird im Praktikumversuch "Rektifikation" recycelt um das Lösemittel MIBK zurück zu gewinnen. Die gewünschte Zusammensetzung des Extraktes ergibt sich also aus den Anforderungen der Rektifikation.

##### 4.2. Verwendete Chemikalien

- Probe (HAc / Wasser, in variablen Anteilen)
- Lösemittel (MIBK, technische Qualität)

Stoffdaten:

- Essigsäure (HAc, CH<sub>3</sub>COOH), T<sub>Siede</sub> = 118°C bei 1013hPa
- Methylisobutylketon (MIBK, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O)
- Wasser (H<sub>2</sub>O)

Wasser und MIBK bilden ein Azeotrop (mit Mischungslücke). Das Azeotrop hat bei 1013hPa eine Siedetemperatur von T<sub>Siede</sub> = 87,9°C. Die Zusammensetzung ist y = 0,641 (y = Stoffmengenanteil Leichtersiedendes mit 0 ≤ y ≤ 1).

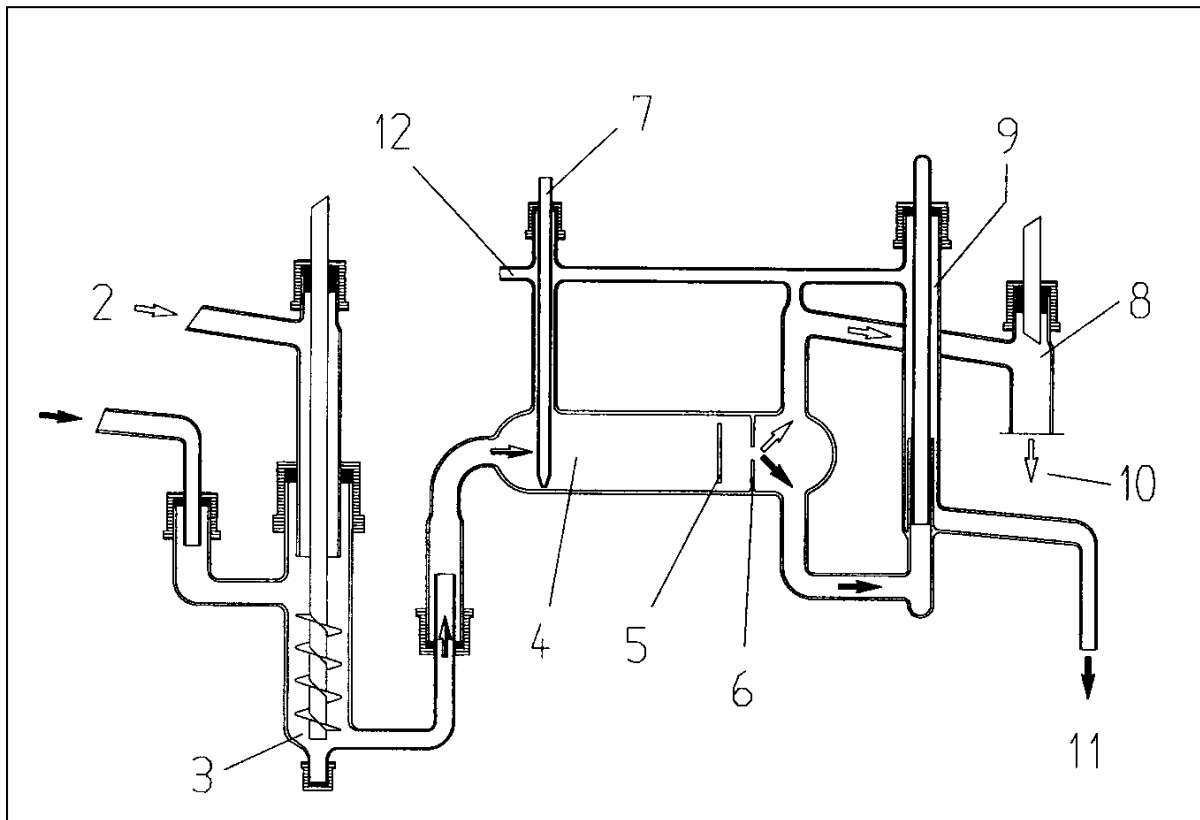
Raffinatphase [w%]			Extraktphase [w%]		
H <sub>2</sub> O	HAc	MIBK	H <sub>2</sub> O	HAc	MIBK
98,45	0,00	1,55	2,12	0,00	97,88
95,46	2,85	1,70	2,80	1,87	95,33
85,80	11,70	2,50	5,40	8,90	85,70
75,70	20,50	3,80	9,20	17,30	73,50
67,80	26,20	6,00	14,50	24,60	60,90
55,00	32,80	12,20	22,00	30,80	47,20
42,90	34,60	22,50	31,00	33,60	35,40

Phasengleichgewichte bei 25°C



#### 4.3 Versuchsaufbau

Verwendet wird eine sechsstufige Gegenstrom- Extraktionsanlage nach dem Mixer Settler Prinzip. Die Anlage hat zwei separate Vorratsbehälter für den Zulauf (F) und das Lösemittel (S). Von den Vorratsbehältern werden die Flüssigkeiten im Gegenstrom durch die Mixer-Settler-Stufen gepumpt. Zwei weitere Behälter dienen zum Auffangen des Raffinats (R), bzw. des Extraktes (E). Alle Behälter sind graduert, so das mit Hilfe einer Uhr die Volumenströme bestimmt werden können.



Extraktionsstufe nach Mixer Settler

- 1 - Zulauf schwere Phase (wässrige Phase)
- 2 - Zulauf leichte Phase (MIBK-haltige Phase)
- 3 - Mischkammer (Mixer)
- 4 - Abscheidkammer (Settler)
- 5 - Prallplatte, Abscheideplatte
- 6 - Trennspiegelplatte

- 7 - Probenentnahme
- 8 - Mischkammer (der nächsten Stufe)
- 9 - Überlaufregler für Ablauf schwere Phase
- 10 - Ablauf leichte Phase (zur nächsten Stufe)
- 11 - Ablauf schwere Phase (zur nächsten Stufe)
- 12 - Druckausgleich, Entlüftung



#### 4.4 Sicherheitshinweise

- Achten Sie darauf, dass keine wässrige Phase in den Auffangbehälter für den Extrakt gelangt. Dies geschieht besonders häufig beim Anfahren der Apparatur.
- MIBK ist ein ausgezeichnetes Lösemittel, das viele Kunststoffe löst. Betroffen sind u.a.: Stromkabel und Pumpengehäuse. Verwenden Sie Glasspritzen und benutzen Sie bei Bedarf lösemittelfeste Handschuhe.
- Beachten Sie die allgemeine sowie die arbeitsplatzbezogene Sicherheitsunterweisung.

#### 4.5 Versuchsdurchführung

##### 4.5.1 Extraktion

Zu Beginn des Praktikums erhalten Sie von der Laboraufsicht eine Einweisung in die Extraktionsanlage. Ohne diese Einweisung dürfen Sie die nachfolgenden Aufgaben nicht beginnen!

- Verdeutlichen Sie sich die Fließwege innerhalb der Anlage. Entscheiden Sie anschließend, welches der Vorratsgefäße für das Lösemittel (S), bzw. welches der Vorratsgefäße für den Zulauf (F) verwendet wird.
- Befüllen Sie die Anlage. Stellen Sie die Pumpenleistung (Hub: 50%, Frequenz: lt. Vorgabe im Praktikum) und die Rührwerke (80%) ein.
- Ziehen Sie jeweils eine Probe aus dem Feed (F) und dem Solvent (S).
- Starten Sie die Anlage. Optimieren Sie mit den Überlaufreglern (9) die Flüssigkeitsniveaus in den Abscheidokammern (Settler) der Stufen. Achten Sie darauf, dass sowohl die organische Phase (Extrakt), als auch die wässrige Phase (Raffinat) nur in den dafür vorgesehenen Leitungen transportiert werden. Insbesondere darf keine wässrige Phase in den Auffangbehälter des Extraktes gelangen.
- Führen Sie den Versuch fort, bis sich ein stationärer Zustand in der Extraktionsanlage eingestellt hat. (Die Probemenge ist so abgestimmt, daß Sie am Ende der Extraktion den stationären Zustand erreicht haben sollten.) Stellen Sie die Pumpen und Rührwerke aus.
- Ziehen Sie jeweils eine Probe aus dem Extrakt (E) und dem Raffinat (R). Kennzeichnen Sie alle Proben eindeutig.

##### 4.5.2 Analytik

Untersuchen Sie den Zulauf (Feed), das Lösemittel (Solvent), den Extrakt und das Raffinat auf Ihre Zusammensetzung. Für die Analyse der Proben steht ein gaschromatografisches Verfahren zur Verfügung.



## 5. Literatur

- |                   |   |
|-------------------|---|
| Sattler, K.       | Thermische Trennverfahren<br>Vogel-Verlag       |
| Mersmann, A.      | Thermische Verfahrenstechnik<br>Springer-Verlag |
| Patat/Kirchner    | Praktikum der Technischen Chemie<br>de Gruyter  |
| Ullmann           | Enzyklopädie der Technischen Chemie<br>VCH      |
| Winnacker/Küchler | Chemische Technologie<br>Carl Hanser Verlag     |
| Brötz/Schönbucher | Technische Chemie I<br>VCH                      |



Auswerteprotokoll für den Versuch Extraktion

Stand: 12.09.06

Matrikelnummer, Name, Vorname:	Datum:
Matrikelnummer, Name, Vorname:	Matrikelnummer, Name, Vorname:

1. Einstellungen

	Frequenz	Hub [%]		Umdrehungen [%]
Feedpumpe			Rührwerk	
Solventpumpe				

Eingesetzter Stoff	Verbrauchtes Volumen [L]	Erzeugter Stoff	Erzeugtes Volumen [L]
Feed (Probe)		Extrakt	
Solvent		Raffinat	

2. Konstruktion des Dreieckdiagramms mit den Daten aus der Versuchsvorschrift

Verwenden Sie für die Konstruktion das Dreiecksdiagramm aus dem Anhang. Zeichnen Sie die Binodalkurve und die Konnoden ein (Abschnitt 4.2). Ergänzen Sie folgende Tabelle und tragen Sie die Punkte in das Dreiecksdiagramm ein. Die Sollwerte des Feeds und des Lösemittels sind aus der Versuchsvorschrift bekannt. Außerdem wird die Reinheit des Raffinats vorgegeben. Die Zusammensetzung des Extraktes ergibt sich aus 2 Randbedingungen:

- Der Extrakt muss auf der Binodalkurve liegen.
- Der Extrakt soll Essigsäure und ein azeotropes Gemisch aus Wasser und MIBK enthalten. Das reine Azeotrop enthält einen Stoffmengenanteil Wasser von  $y = 0,641$ .

	$w_{H_2O}$	$w_{HAc}$	$w_{MIBK}$
Feed (Probe)	<b>0,60</b>	<b>0,40</b>	-
Solvent	-	-	<b>1,00</b>
Raffinat	<b>0,950</b>	<b>0,035</b>	<b>0,015</b>
Extrakt			

Die Zusammensetzung des Extraktes ist nur indirekt gegeben. Zeigen Sie, **wie** man mit Hilfe des Dreiecksdiagramms und den Angaben in der Vorschrift auf die Soll-Zusammensetzung des Extraktes kommt (inkl. Nebenrechnungen). **Warum** soll der Extrakt genau diese Zusammensetzung haben?










4 Vordruck Phasendiagramm

