

Kreuz-Gegenstrom-Verschaltung zum Numbering-up der Pfropfenströmung zu Extraktionszwecken

Christian Andreas Schwarz*, Mehdy Mendelawi und David W. Agar

DOI: 10.1002/cite.202100060

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In der Mikroverfahrenstechnik limitiert die Miniaturisierung den maximalen Durchsatz einer μ -Mixer-Settler-Einheit. Eine Steigerung der Produktion kann daher nur durch die Parallelisierung mehrerer Extraktionseinheiten erfolgen. Ein Strang aus n im Gegenstrom verschalteten Stufen benötigt dabei $n + 1$ Pumpen, der parallele Betrieb von m Strängen bereits $m(n + 1)$ Pumpen. Ein neues Verschaltungskonzept wird vorgestellt, das die notwendige Pumpenzahl auf $2m + n - 1$ reduziert. Das Konzept wird theoretisch diskutiert. Experimente belegen die prinzipielle Realisierbarkeit der Fluidodynamik.

Schlagwörter: Mikroextraktion, μ -Mixer-Settler, Numbering-up, Parallelisierung, Pfropfenströmung

Eingegangen: 10. Mai 2021; *revidiert:* 12. Juli 2021; *akzeptiert:* 24. September 2021

Cross-Countercurrent Arrangement for Numbering-up of Slug Flow for Extraction Purpose

In microprocess engineering miniaturization limits the maximal throughput of μ -mixer-settler units. Therefore, an increased productivity can only be achieved by parallelization of multiple units. A single thread of n countercurrent arranged extraction units already has a need of $n + 1$ costly pumps, a parallelization of m threads requires $m(n + 1)$ pumps. An arrangement concept is presented to reduce the necessary number of pumps to $2m + n - 1$. The concept is discussed theoretically. Experiments validate the feasibility of the fluid dynamics.

Keywords: Micro extraction, μ -Mixer settler, Numbering-up, Parallelization, Slug flow

1 Einleitung

Die Mikroverfahrenstechnik weist allgemein sehr gute Stofftransportraten auf, von denen besonders stofftransportlimitierte Operationen wie die Extraktion profitieren. Angestrebt wird dabei stets eine Gegenstromextraktion, die sich in Mikroapparaten jedoch nur schwierig realisieren lässt. Aota et al. [1] zeigten, dass eine Parallelströmung in Mikroapparaten bei geringen Volumenströmen in begrenztem Maße im Gegenstrombetrieb möglich ist. Der Gegenstrombetrieb destabilisiert jedoch die Grenzfläche. Stützstrukturen können die Grenzfläche stabilisieren, behindern jedoch den Stofftransport. Eine ausreichende Aufkonzentrierung des Solvatstoffs benötigt daher allgemein mehrere Extraktionseinheiten. Dann ist jedoch oft die gegenstromartige Verschaltung von gleichstrombetriebenen Apparaten vorteilhafter, da im Gleichstrombetrieb wesentlich höhere Volumenströme realisierbar sind.

Unter den Strömungsformen im Gleichstrombetrieb weist die Pfropfenströmung im Vergleich zur Parallelströmung

mindestens gleichwertige Austauschflächen a auf. Zudem verstärken interne Zirkulationswirbel in disperser und kontinuierlicher Phase den Stofftransport, wie Dittmar [2] und Heckmann [3] simulativ zeigten. Experimentell wiesen Tsaoulidis et al. [4] Stofftransportraten $k_L a$ von bis zu $0,29 \text{ s}^{-1}$ nach. Kaske et al. [5] fanden Stofftransportraten bis zu $0,3 \text{ s}^{-1}$ und Susanti et al. [6] demonstrierten Werte von $0,08 \text{ s}^{-1}$. Weiterführende Übersichten sind z. B. bei Kaschid et al. [7] zu finden.

Der industriellen Umsetzung der Mikroverfahrenstechnik steht jedoch der trotz Gleichstrombetrieb stark limitierte Durchsatz der Mikroapparate im Weg. Höhere Produktionsmengen können nur durch den parallelen Betrieb

Christian Andreas Schwarz, Mehdy Mendelawi, Prof. Dr. David W. Agar

christian3.schwarz@tu-dortmund.de

Technische Universität Dortmund, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Emil-Figge-Straße 66, 44227 Dortmund, Deutschland.

mehrerer Einheiten erzielt werden. Das Betreiben vieler Extraktionseinheiten durch eine einzelne Pumpe pro Phase führt jedoch zu einer Ungleichverteilung des Volumenstroms, da sich Fertigungstoleranzen in Mikroapparaten wesentlich stärker auf den Druckverlust auswirken als im makroskopischen Maßstab. Um nicht jede Extraktionseinheit mit einer einzelnen Pumpe betreiben zu müssen, existieren diverse Parallelisierungsansätze. Schenk et al. versuchten durch besonders kleine Fertigungstoleranzen der Apparate selbst eine gleichmäßige Fluidverteilung zu erreichen [8, 9]. Al-Rawashdeh et al. untersuchten experimentell [10, 11] und theoretisch [12] die Fluidverteilung durch einen vorgeschalteten Druckverlust besonderer Größe, der selbst sehr kleine Fertigungstoleranzen aufweisen muss und dadurch die abweichenden Druckverluste nachfolgender Bauteile vernachlässigbar klein werden lässt. Mendorf et al. [13] passten hingegen iterativ die Längen der verwendeten Kapillaren an, um die Ungleichverteilung der Druckverluste auszugleichen. Dem gegenüber überwachten Antweiler et al. [14] und Arsenjuk et al. [15] durch Sensoren die Volumenströme in den Kapillaren und gleichen Ungleichverteilungen durch thermorheologische Ventile als regelbare Druckverluste aus. Die bisherigen Ansätze konnten in der Praxis jedoch noch nicht mehr als acht Mikroapparate gleichzeitig betreiben und wiesen noch keine perfekte Gleichverteilung der Volumenströme auf. In mehrphasigen Anwendungen sind die Abweichungen der Volumenströme sogar tendenziell größer. Ungleiche Volumenströme wirken sich bei Extraktionen über das variierende Phasenverhältnis und den Verteilungskoeffizienten jedoch stark auf die Leistung des Apparates aus und sind daher möglichst zu vermeiden. Für die Parallelisierung von m Extraktionssträngen werden daher weiterhin m Pumpen für die disperse und weitere m Pumpen für die kontinuierliche Phase benötigt. Oft sind pro Strang n Stufen im Gegenstrom verschaltet. Der Bedarf von $n + 1$ Pumpen pro Strang führt daher zu einem Gesamtbedarf von $m(n + 1)$, was den großtechnischen Einsatz der Mikroextraktion bisher behindert. Eine Reduzierung der notwendigen Pumpenzahl bei garantierter Gleichverteilung der Volumenströme könnte die Mikroextraktion in konkreten Anwendungsgebieten attraktiver machen.

2 Der Kreuz-Gegenstrom als Verschaltungskonzept

Die Idee des Verschaltungskonzeptes wird anhand von Abb. 1 hergeleitet. Gezeigt sind zwei Extraktionsstränge, in denen jeweils zwei Mixer-Settler-Einheiten gegenstromartig verschaltet sind. Jede Box symbolisiert stets einen Pfropferzeuger, eine Verweilzeitstrecke und einen nachgeschalteten Phasentrenner. Die einzelnen Einheiten werden durch ihre Strangnummer m und die Stufe innerhalb des Strangs n identifiziert. So bezeichnet Einheit 2-1 im zweiten Strang die erste Stufe.

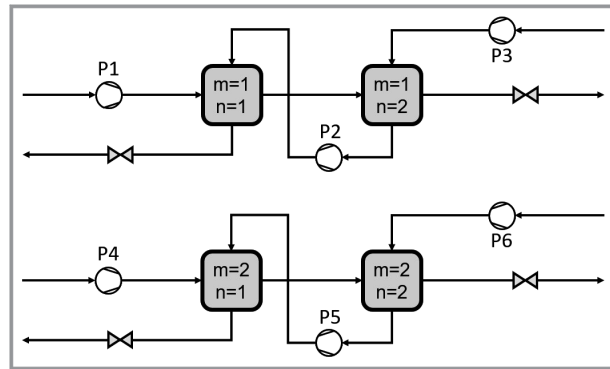


Abbildung 1. Paralleler Betrieb von zwei Extraktionssträngen aus je zwei Mixer-Settler-Einheiten.

Da das Druckniveau hinter Einheit 1-2 durch auftretende Druckverluste nicht ausreichend ist, um den Strom in die davorliegende Stufe 1-1 einzuspeisen, muss der Druck durch die Pumpe P2 angehoben werden. Da beide Stränge jedoch identisch arbeiten und in den Einheiten daher jeweils gleiche Volumenstrom-, Konzentrations- und Druckverhältnisse vorliegen, ist es unerheblich, ob der Strom tatsächlich in Einheit 1-1 oder stattdessen in Einheit 2-1 eingespeist wird. Gleiches gilt für den aus Stufe 2-2 austretenden Strom. Werden die Ströme über Kreuz in den jeweils anderen Strang eingespeist, entsteht die in Abb. 2 dargestellte Kreuzverschaltung.

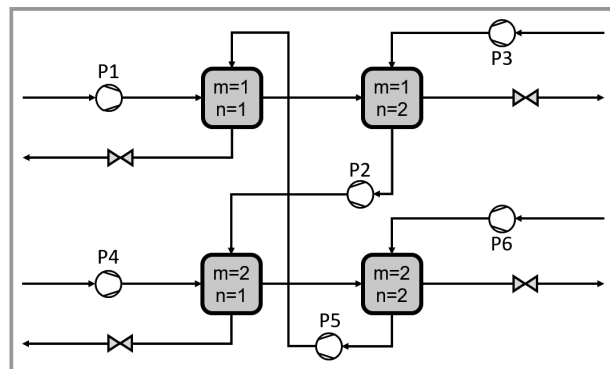


Abbildung 2. Kreuzverschaltung von zwei parallelen Extraktionssträngen aus je zwei Mixer-Settler-Einheiten.

Die Vorteile dieser Kreuzverschaltung werden ersichtlich, wenn beide Stränge nun unterschiedliche Druckniveaus aufweisen. Dieser Freiheitsgrad wird gewonnen, da Vorgänge der Flüssig/Flüssig-Extraktion weitgehend unabhängig vom Absolutdruck sind. Wird zum Beispiel der Strang $m = 1$ auf einem höheren Druckniveau betrieben als Strang $m = 2$, so kann der aus Einheit 1-2 austretende Strom weiterhin ein ausreichend hohes Druckniveau besitzen, um in Einheit 2-1 eingespeist zu werden. Dies war bisher nicht möglich. Hierdurch entfällt die Notwendigkeit der Pumpe P2. Dem gegenüber müssen die Pumpen P1, P3 und P5 nun

ein höheres Druckgefälle überwinden, da nun nicht nur die Druckverluste pro Einheit, sondern auch die Druckunterschiede zwischen den Strängen ins Gewicht fallen. Abb. 3 demonstriert am Beispiel von drei Extraktionssträngen mit jeweils drei Mixer-Settler-Einheiten pro Strang das Einsparpotenzial bei der Parallelisierung.

Beginnend mit Stufe 1-1 sind die einzelnen Einheiten nun entsprechend ihres Druckniveaus absteigend von links oben nach rechts unten angeordnet. Die Einheit 3-3 besitzt das geringste Druckniveau. Es kann allgemein hergeleitet werden, dass dieses Verschaltungskonzept einen Gesamtbedarf von $2m + n - 1$ Pumpen besitzt. Dies ist eine deutliche Reduktion gegenüber dem bisherigen Numbering-up-Konzept nach Abb. 1 mit einem Gesamtbedarf von $m(n + 1)$. Die dargestellte Verschaltung benötigt somit lediglich 8 an Stelle von 12 Pumpen.

3 Experimentelle Untersuchung

Die prinzipielle Durchführbarkeit des Konzeptes wird an einem Aufbau ähnlich zu Abb. 2 verifiziert. Die Pumpe P2 wurde dabei gänzlich entfernt. Die Bauteile der μ -Mixer-Settler-Einheiten wurden durch T-Stücke aus PTFE als Pfropfenerzeuger, FEP-Kapillaren mit 1,6 mm Innendurchmesser als Verbindungsleitungen und Verweilzeitstrecke sowie eigens konstruierte Membranphasentrenner realisiert. Abb. 4 zeigt einen der Membranphasentrenner aus PMMA.

Als Stoffsystem wird Wasser/*n*-Decan verwendet. Eine Extraktion wird nicht durchgeführt, da in erster Linie nur die Umsetzbarkeit der Fluidodynamik untersucht werden soll. Im Membranphasentrenner ist eine PTFE-Membran mit einer mittleren Porengröße von 5 μm verbaut, die der Permeation von Wasser einen Kapillardruck in der Größenordnung von 0,3 bar entgegensezt. Für eine exakte Realisierung der Verschaltung nach Abb. 2 fehlten die kontinuierlich arbeitenden und notwendigerweise regelbaren Pumpen.

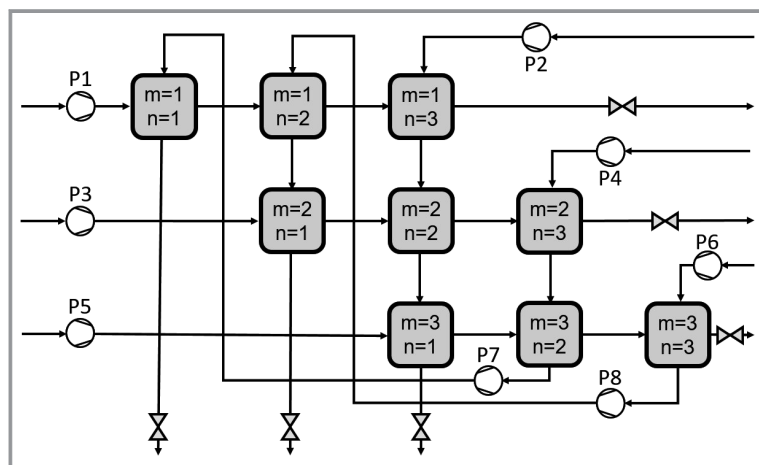


Abbildung 3. Kreuzverschaltung von drei Extraktionssträngen bestehend aus je drei Mixer-Settler-Einheiten.

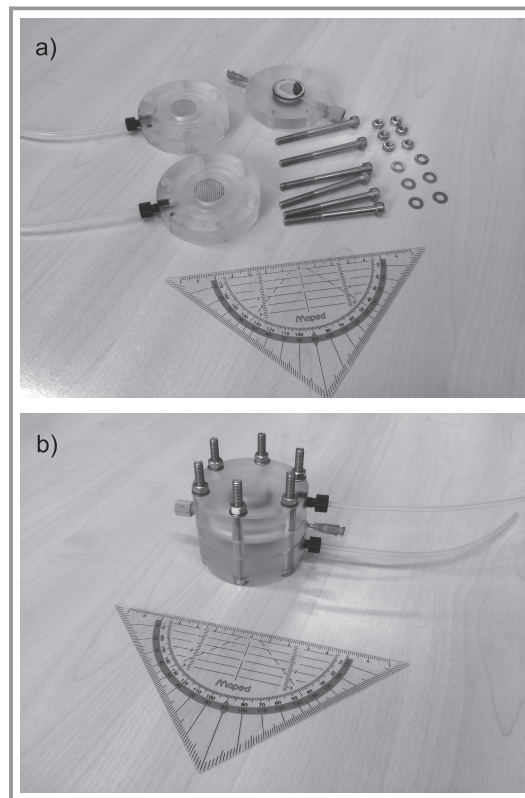


Abbildung 4. Konstruierter Membranphasentrenner aus Schrauben, Muttern, Fluidkammern, Stützgewebe, Dichtungen, Kapillaren und Trennmembran in zerlegter Form (a) und zusammengebaut (b).

Stattdessen wurden Spritzenpumpen verwendet. Im Experiment wurde demnach auch die Pumpe P5 durch eine Spritzenpumpe ersetzt und der Auslass aus Einheit 2-2 stattdessen über eine Drossel auf Umgebungsdruck entspannt. Diese Maßnahme wird jedoch nicht als Einschränkung der Konzeptgültigkeit angesehen, sondern entspricht sogar eher einer Konzepterprobung unter erschwerten Bedingungen, da die Pumpe P5 normalerweise einen nachgeregelten Volumenstrom aus Einheit 2-2 absaugen würde. Dieser muss sich nun aufgrund von Kapillardrücken an der Trennmembran selbst einstellen, was tendenziell ein größeres Potenzial für Fehler bietet als eine erzwungene Absaugung des notwendigen Flüssigkeitsanteils. Die Drosseln wurden durch iterativ justierbare Nadelventile realisiert. Genutzt wurde stets ein Phasenverhältnis von 1:1. Nach einer Einlaufzeit für die Inbetriebnahme konnte die Verschaltung bei einem Gesamtvolumenstrom von 4 mL min^{-1} insgesamt 20 min, bzw. bei einem Gesamtvolumenstrom von 2 mL min^{-1} sogar 30 min fehlerfrei betrieben werden. Limitierend war stets das begrenzte Volumen der eingesetzten Spritzenpumpen und nicht ein Versagen der Fluidodynamik.

4 Diskussion und Bewertung des Konzeptes

Obwohl eine experimentelle Validierung nur für zwei parallele Stränge aus jeweils zwei Stufen vorzuweisen ist, können auf theoretischer Ebene bereits die Vor- und Nachteile sowie die zu erwartenden Limitierungen von größeren Verschaltungen diskutiert werden.

In bisherigen Parallelisierungskonzepten mit nur einer Pumpe pro Phase teilt sich der Volumenstrom so auf die einzelnen Stränge auf, dass alle Stränge den gleichen Gesamtdruckverlust aufweisen, was durch Fertigungstoleranzen bedingt jedoch nicht den gleichen Volumenstrom pro Strang bedeuten muss. In der Kreuzverschaltung besteht, unter Voraussetzung einer idealen Trennleistung der Phasentrenner und Unlöslichkeit der Fluide ineinander, für jede Phase jedoch stets nur eine einzige Möglichkeit, eine Einheit wieder zu verlassen. Der eintretende und austretende Volumenstrom jeder Phase sind demnach für alle Einheiten exakt gleich und stimmen dadurch mit der Fördermenge der jeweils anliegenden Pumpe überein. Unterschiedliche Phasenverhältnisse in den Einheiten und die einhergehende Beeinflussung der Extraktionsleistung können so ausgeschlossen werden, was bisher nur durch herkömmliches Numbering-up mit $m(n+1)$ Pumpen möglich war (vgl. Abb. 1). Fertigungstoleranzen der Bauteile werden durch den Kapillardruck innerhalb der Membranphasentrenner ausgeglichen. Dies gelingt jedoch nur so lange, wie die ausgleichenden Unterschiede den Kapillardruck nicht überschreiten. Zu beachten ist dabei, dass in jeder Trenneinheit eine Mindestdruckdifferenz über die Membran hinweg anliegen muss, damit genau eine Phase komplett permeiert. Je größer die Membranfläche ist, desto kleiner wird die hierfür notwendige Druckdifferenz. Über die Gesamtverschaltung hinweg summieren sich jedoch Druckverlustunterschiede durch Fertigungstoleranzen und nicht perfekt justierte Nadelventile auf und müssen auch in der am stärksten belasteten Einheit noch durch den Kapillardruck ausgeglichen werden. Die maximale Größe einer Verschaltung lässt sich daher theoretisch nicht vorhersagen, da sie von den nicht bekannten Ungenauigkeiten des Aufbaus abhängig ist. Prinzipiell kann aber stets eine Membran mit noch kleineren Poren verwendet werden, um den Kapillardruck zu erhöhen und das Betriebsfenster zu vergrößern.

Inhärenter Nachteil der Verschaltung ist die Kopplung aller Einheiten untereinander. Fällt eine Stufe z. B. durch eine Pumpenstörung aus, sind auch alle anderen Stränge zum Stillstand gezwungen. An dieser Stelle kann ein Makro-Numbering-up attraktiv werden. Beispielhaft können acht Extraktionsstränge aus jeweils fünf Stufen in einer einzigen Kreuzverschaltung mit einem Bedarf von 20 Pumpen realisiert werden. Die Investition in zwei getrennte Kreuzverschaltungen aus jeweils vier Strängen besitzt einen Bedarf von 24 Pumpen, garantiert aber eine gewisse Ausfallsicherheit, da die erste Kreuzverschaltung unabhängig von der zweiten ist. Die maximale Ausfallsicherheit wird komplett ohne Kreuzverschaltung erreicht, benötigt jedoch ganze

48 Pumpen. Die Betriebskosten der genannten Varianten werden sich weitgehend ähneln, da hauptsächlich die Leistung zur Überwindung der internen Druckverluste der 40 Einheiten notwendig ist. Dieser Aufwand ist unabhängig von der Verschaltungsweise. Hinzu kommt in der Kreuzverschaltung lediglich der Aufwand zum Anheben des Druckniveaus in den höheren Strängen. Die Investitionskosten können durch die Kreuzverschaltung hingegen stark reduziert werden. Obwohl durch das erarbeitete Konzept Investitionskosten bei der Parallelisierung eingespart werden können, ist investitionstechnisch ein möglichst kleines Numbering-up mit möglichst wenigen parallelen Strängen weiterhin am kostengünstigsten. Jede einzelne Mixer-Settler-Einheit sollte daher stets nahe ihrer hydrodynamischen Belastungsgrenze betrieben werden.

5 Fazit

Es wurde ein Verschaltungskonzept vorgestellt, das beim Numbering-up von m Strängen, bestehend aus jeweils n Mixer-Settler-Einheiten, effektiv die notwendige Pumpenzahl von $m(n+1)$ auf $2m+n-1$ reduzieren kann. Die Realisierbarkeit der Fluidynamik wurde an einer kleinen Verschaltung von $m=2$ Strängen, bestehend aus jeweils $n=2$ Stufen, demonstriert. Fortführend sollten größere Verschaltungen mit regelbaren, kontinuierlichen Pumpen errichtet werden. Auf theoretischer Ebene wurde die Wichtigkeit des Kapillardrucks in den Trenneinheiten herausgestellt und dieser als wichtigstes Kriterium für die Skalierbarkeit des Verschaltungskonzeptes identifiziert.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Formelzeichen

a	$[\text{m}^{-1}]$	spezifische Austauschfläche
k_t	$[\text{m s}^{-1}]$	Stofftransportkoeffizient
m	$[-]$	Strangnummer
n	$[-]$	Stufennummer innerhalb des Strangs m

Abkürzungen

FEP	Fluorethylen-propylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen

Literatur

- [1] A. Aota, M. Nonaka, A. Hibara, T. Kitamori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46* (6), 878–880. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200600122>
- [2] I. Dittmar, *Numerische Untersuchung der flüssig, flüssig Pfropfenströmung in einem Mikrokapillarreaktor*, Dissertation, Technische Universität Dortmund **2015**.
- [3] C. Heckmann, *Spatially-resolved mass transport in a liquid/liquid slug-flow micro-capillary reactor*, Dissertation, Technische Universität Dortmund **2019**.
- [4] D. Tsaoulidis, P. Angeli, *Chem. Eng. J.* **2015**, *262* (15), 785–793. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.012>
- [5] F. Kaske, S. Dick, P. Sharareh Aref, D. W. Agar, *Chem. Eng. Process.* **2016**, *108*, 10–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.06.010>
- [6] Susanti, J. G. M. Winkelman, B. Schuur, H. J. Heeres, J. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (16), 4691–4702. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04917>
- [7] M. N. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66* (17), 3876–3897. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.05.015>
- [8] R. Schenk, V. Hessel, C. Hoffmann, H. Löwe, F. Schönfeld, *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *108* (1–3), 1271–1280. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.200301867>
- [9] R. Schenk, V. Hessel, C. Hoffmann, J. Kiss, H. Löwe, A. Ziogas, *Chem. Eng. J.* **2004**, *26* (12), 421–429. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.034>
- [10] M. Al-Rawashdeh, X. Nijhuis, E. V. Rebrov, V. Hessel, J. C. Schouten, *Chem. Eng. J.* **2012**, *181–182*, 549–556. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.086>
- [11] M. Al-Rawashdeh, L. J. M. Fluitsma, T. A. Nijhuis, E. V. Rebrov, V. Hessel, J. C. Schouten, *Chem. Eng. J.* **2012**, *207–208*, 645–655. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.028>
- [12] M. Al-Rawashdeh, F. Yu, T. A. Nijhuis, E. V. Rebrov, V. Hessel, J. C. Schouten, *AIChE J.* **2012**, *58* (11), 3482–3493. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.13750>
- [13] M. Mendorf, H. Nachtrodt, A. Mescher, A. Ghaini, D. W. Agar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (12), 10908–10916. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie100473d>
- [14] N. Antweiler, S. Gatberg, J. Franzke, D. W. Agar, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87* (9), 1221–1229. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201500032>
- [15] L. Arsenjuk, N. von Vietinghoff, A. W. Gladius, D. W. Agar, *Chem. Eng. Process.* **2020**, *156*, 108061. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108061>