

Małgorzata DJAS, Marek HENCZKA

e-mail: m.djas@ichip.pw.edu.pl

Zakład Inżynierii i Dynamiki Reaktorów Chemicznych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Ekstrakcja reaktywna kwasu cytrynowego z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym

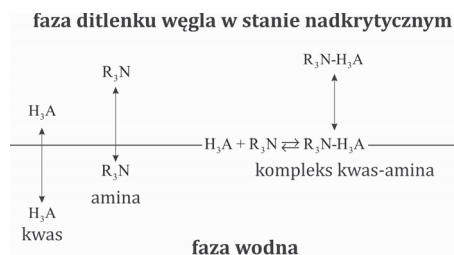
### Wstęp

Produkcja kwasów karboksylowych metodą fermentacji z udziałem mikroorganizmów jest obecnie rozwijaną technologią przemysłu chemicznego. Znaczną część kosztów produkcji stanowią te związane z separacją produktu z brzezki pofermentacyjnej i jego oczyszczaniem. Tradycyjną metodą odzyskiwania kwasów karboksylowych z roztworów wodnych jest precypitacja z zastosowaniem wodorotlenku wapnia. Metoda ta jest jednak mało wydajna i wymaga użycia dużej ilości wodorotlenku wapnia i kwasu siarkowego. W wyniku zastosowania tej metody powstają również duże ilości produktu ubocznego w postaci siarczynu wapnia.

Często stosowaną metodą separacji kwasów karboksylowych z roztworów wodnych jest ekstrakcja reaktywna z użyciem rozpuszczalników organicznych. Jest to metoda efektywna, jednak zastosowanie w niej rozpuszczalników organicznych czyni ją nieprzyjazną dla środowiska [Kurzrock i Weuster-Botz, 2010].

W ostatnich latach nastąpił intensywny rozwój technik separacji, w których rozpuszczalnik organiczny zastępowany jest płynem w stanie nadkrytycznym. Zastosowanie płynów w stanie nadkrytycznym pozwala wyeliminować wady użycia rozpuszczalników organicznych i jest zgodne z zasadami Zielonej Chemii. W technologiach przemysłowych najczęściej stosowaną substancją w stanie nadkrytycznym jest ditlenek węgla ze względu na jego relatywnie niskie wartości parametrów krytycznych ( $p_k = 7,38$  MPa,  $T_k = 304,3$  K), nietoksyczność i bierność chemiczną.

Ze względu na polarną strukturę molekularną kwasy karboksylowe wykazują małą rozpuszczalność w niepolarnym ditlenku węgla. Kluczowym etapem ekstrakcji reaktywnej kwasów karboksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym jest wytworzenie kompleksu kwasu karboksylowego z odpowiednim reagentem w celu intensyfikacji transportu kwasu do fazy płynu w stanie nadkrytycznym. Z reguły kwasy karboksylowe charakteryzują się małymi wartościami współczynników podziału w układach ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym – woda. Utworzony kompleks kwasu karboksylowego i reagenta, w przeciwieństwie do samego kwasu, jest dobrze rozpuszczalny w fazie ditlenku węgla, co umożliwia jego transport do fazy ekstrahenta i selektywne usuwanie z układu. Jako reagenty tworzące kompleksy z kwasem karboksylowym stosuje się długołańcuchowe aminy alifatyczne oraz związki fosforoorganiczne. Największą efektywność i selektywność separacji kwasów karboksylowych z roztworów wodnych uzyskuje się przy użyciu trzeciorzędowych amin alifatycznych [Rahmanian i Ghaziaskar, 2008]. Schemat procesu ekstrakcji reaktywnej kwasu karboksylowego z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym i aminy trzeciorzędowej przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat procesu ekstrakcji reaktywnej kwasów karboksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym i aminy trzeciorzędowej

W niniejszej pracy przedstawiono schemat instalacji doświadczalnej do badania przebiegu procesu ekstrakcji reaktywnej kwasów karbo-

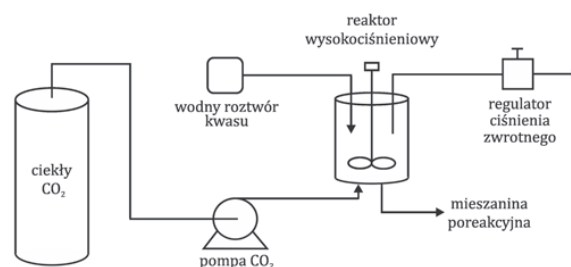
ksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Zaprezentowano również wyniki badań doświadczalnych przebiegu procesu ekstrakcji reaktywnej kwasu cytrynowego z roztworu wodnego z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym oraz tri-n-oktyloaminy (TOA) jako reagenta. Przedstawiono wpływ stosunku molowego reagentów (kwas cytrynowy, trzeciorzędowa amina alifatyczna) na efektywność procesu. Otrzymane wyniki badań doświadczalnych prowadzonych z udziałem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym porównano z wynikami otrzymanymi przy użyciu rozpuszczalników organicznych, 1-oktanolu (z tri-n-oktyloaminą, TOA) i n-heptanu (z tri-n-propyloaminą, TPA).

### Badania doświadczalne

Badania doświadczalne procesu ekstrakcji reaktywnej przeprowadzono z zastosowaniem kwasu cytrynowego (*Sigma-Aldrich*, 99%). Ekstrahentami w prowadzonych badaniach był ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym (*Linde Gaz*, Polska, 99,995%) oraz rozpuszczalniki organiczne, 1-oktanol (*Merck*, 99%) i n-heptan (*Merck*, 99%). Jako reagenty tworzące kompleks z kwasem karboksylowym zastosowano trzeciorzędowe aminy alifatyczne – tri-n-oktyloaminę (TOA, *Merck*, 93%) i tri-n-propyloaminę (TPA, *Merck*, 98%).

### Instalacja doświadczalna

Schemat instalacji doświadczalnej do prowadzenia procesu ekstrakcji reaktywnej kwasów karboksylowych z użyciem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym przedstawiono na rys. 2. W skład wysokociśnieniowej instalacji doświadczalnej wchodzi: zbiornik z ciekłym ditlenkiem węgla (*Linde Gaz*, Polska), pompa wysokociśnieniowa do ditlenku węgla (SFT-10 pump, *Supercritical Fluid Technologies, Inc.*, USA, 68,9 MPa,  $0,01 \pm 24,00$  cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>), reaktor wysokociśnieniowy (*Amar Equipments*, Indie, 100 cm<sup>3</sup>, 20 MPa) i regulator ciśnienia zwrotnego (*Tescom*, 25 MPa).



Rys. 2. Schemat instalacji doświadczalnej do prowadzenia procesu ekstrakcji reaktywnej z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym

### Materiały i metody

W reaktorze umieszczano 50 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu kwasu cytrynowego o stężeniu początkowym 0,014 mol·dm<sup>-3</sup> oraz odpowiednią objętość aminy w celu uzyskania pożądanego początkowego składu mieszaniny reakcyjnej. Początkowe stężenie aminy w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym wynosiło 0,014; 0,028; 0,042 oraz 0,056 mol·dm<sup>-3</sup>, aby osiągnąć wartości stosunków molowych aminy do kwasu 1:1, 2:1, 3:1 oraz 4:1. Zastosowane stężenie aminy oraz wartości parametrów procesowych wynikały z ograniczonej rozpuszczalności tri-n-oktyloaminy w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym [Ghaziaskar i Kaboudvand, 2008].

Ciekły ditlenek węgla dozowano do reaktora wysokociśnieniowego przy użyciu pompy CO<sub>2</sub> w celu osiągnięcia zadanej wartości ciśnienia. Zawartość reaktora ogrzewano do osiągnięcia zadanej temperatury

przewodzenia procesu. Badania doświadczalne prowadzono w układzie o działaniu okresowym pod ciśnieniem 16 MPa i w temperaturze 308 K, przy częstości obrotów mieszadła  $500 \text{ min}^{-1}$ . Proces prowadzono przez 60 minut w celu osiągnięcia stanu równowagi chemicznej. Próbkę fazy wodnej po zakończeniu procesu pobierano za pomocą zaworu w dnie reaktora.

Podczas badań doświadczalnych prowadzonych z użyciem rozpuszczalników organicznych, 1-oktanolu oraz n-heptanu, zastosowano identyczne stężenia kwasu, aminy oraz objętości faz, jak w przypadku użycia ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Proces prowadzono w temperaturze 308 K, przy częstości obrotów mieszadła  $500 \text{ min}^{-1}$  przez 60 minut. Stężenie kwasu cytrynowego pozostałego w fazie wodnej po zakończeniu procesu określano metodą miareczkowania przy użyciu roztworu NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  oraz fenoloftaleiny jako wskaźnika.

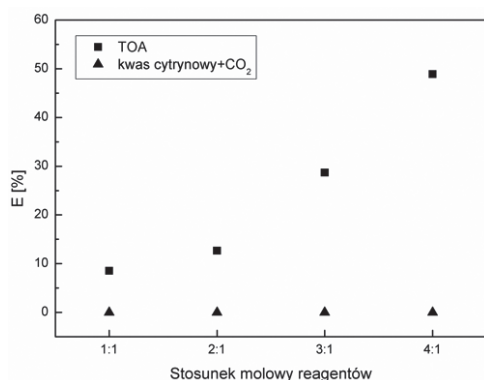
## Wyniki i ich analiza

Miara wydajności procesu ekstrakcji reaktywnej kwasu cytrynowego z użyciem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym i rozpuszczalników organicznych jest efektywność  $E$  zdefiniowana jako:

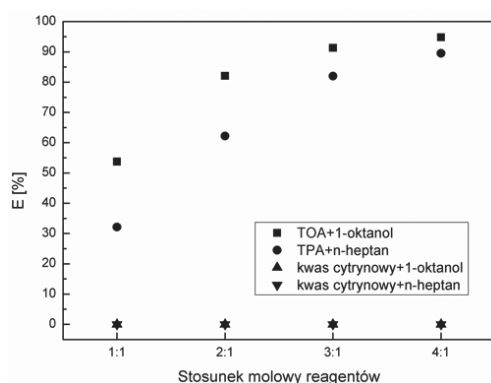
$$E = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie  $C_{A0}$  oznacza początkowe stężenie kwasu karboksylowego w fazie wodnej, zaś  $C_A$  to stężenie kwasu karboksylowego w fazie wodnej po zakończeniu procesu w stanie równowagi chemicznej.

Na rys. 3 i 4 przedstawiono uzyskane wyniki badań doświadczalnych procesu ekstrakcji reaktywnej kwasu cytrynowego z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym (Rys. 3) oraz rozpuszczalników organicznych (Rys. 4).



Rys. 3. Wpływ stosunku molowego reagentów na efektywność procesu z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym (16 MPa, 308 K,  $500 \text{ min}^{-1}$ , 60 min)



Rys. 4. Wpływ stosunku molowego reagentów na efektywność procesu z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych (308 K,  $500 \text{ min}^{-1}$ , 60 min)

W przypadku zastosowania rozpuszczalników organicznych użyto dwóch różnych amin trzeciorzędowych. Zastosowane aminy charakteryzują się największymi efektywnościami badanego procesu w zależności od rodzaju użytego rozpuszczalnika, tri-n-oktyloamina w 1-oktanolu (rozpuszczalnik polarny) oraz tri-n-propyloamina w n-heptanie (rozpuszczalnik niepolarny). Na wykresach umieszczono również wyniki ekstrakcji fizycznej (bez użycia aminy) kwasu cytrynowego z zastosowaniem trzech rozpuszczalników.

Na podstawie wyników badań doświadczalnych stwierdzono, że w przypadku zastosowania ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym oraz rozpuszczalników organicznych użycie alifatycznej aminy trzeciorzędowej umożliwia efektywną separację kwasu cytrynowego z roztworu wodnego w porównaniu do ekstrakcji fizycznej.

Uzyskane wyniki badań doświadczalnych wskazują, że zwiększenie stosunku molowego aminy i kwasu cytrynowego jest istotnym parametrem mającym wpływ na efektywność badanego procesu.

Wykazano, że wraz ze wzrostem udziału molowego aminy w stosunku do stężenia kwasu cytrynowego efektywność procesu ekstrakcji reaktywnej rośnie. Największą efektywność procesu niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika i aminy uzyskano dla stosunku molowego reagentów 4:1. W przypadku zastosowania tri-n-oktyloaminy i ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym 4-krotne zwiększenie stężenia aminy pozwala na zwiększenie efektywności procesu do 48,91%. Zastosowanie 1-oktanolu i tri-n-oktyloaminy o stężeniu 4-krotnie większym od stężenia kwasu cytrynowego skutkuje wydajnością procesu 94,80%. Porównywalną efektywność procesu 89,54% można osiągnąć w wyniku zastosowania n-heptanu i tri-n-propyloaminy dla stosunku molowego reagentów 4:1. W wyniku zastosowania rozpuszczalników organicznych, większą efektywność procesu uzyskano w przypadku 1-oktanolu.

Efektywność procesu separacji kwasu cytrynowego z udziałem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym niezależnie od zastosowanego stężenia aminy jest mniejsza niż efektywność uzyskana w wyniku zastosowania rozpuszczalników organicznych. Główną zaletą zastosowania rozpuszczalników organicznych w procesie ekstrakcji reaktywnej kwasów karboksylowych jest możliwość osiągnięcia dużych efektywności rozważanego procesu. Jednakże ze względu na wady zastosowania rozpuszczalników organicznych i wymagania zasad Zielonej Chemii zasadne jest zastępowanie rozpuszczalników organicznych płynami w stanie nadkrytycznym.

## Wnioski

W pracy wykazano skuteczność zastosowania ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym oraz tri-n-oktyloaminy w celu separacji kwasu cytrynowego z roztworu wodnego. Uzyskiwane w ten sposób wydajności końcowe procesu są jednak mniejsze niż w przypadku zastosowania metody standardowej z udziałem rozpuszczalników organicznych, 1-oktanolu i n-heptanu.

Parametrem limitującym przebieg procesu z udziałem płynu w stanie nadkrytycznym jest ograniczona rozpuszczalność reagentów, w szczególności tri-n-oktyloaminy, w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym.

Metodą zwiększenia efektywności ekstrakcji reaktywnej z udziałem płynu w stanie nadkrytycznym jest prowadzenie procesu w trybie ciągłym oraz recykulacja rozpuszczalnika.

Ponadto zastosowanie ditlenku węgla umożliwia znacznie łatwiejszą separację powstałego kompleksu kwas-amina z fazy rozpuszczalnika poprzez dekompresję fazy transportowej. Odzyskany ditlenek węgla może być następnie recykulowany w układzie i ponownie wykorzystywany w procesie ekstrakcji reaktywnej, co obniża koszty jego realizacji.

## LITERATURA

- Ghaziaskar H.S., Kaboudvand M., 2008. Solubility of triethylamine in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids* 44, 148–154. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.10.006
- Kurzrock T., Weuster-Botz D., 2010. Recovery of succinic acid from fermentation broth. *Biotechnol. Lett.* 32, 331–339. DOI: 10.1007/s10529-009-0163-6
- Rahmanian A., Ghaziaskar H.S., 2008. Selective extraction of maleic acid and phthalic acid by supercritical carbon dioxide saturated with triethylamine. *J. Supercritical Fluids*, 46, 118–122. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.04.015

*Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/N/ST8/04336.*