

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 kwasów karboksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym

Wstęp

Kwasy karboksylowe w skali przemysłowej wytwarzane są głównie w procesie fermentacji, co wiąże się z koniecznością separacji produktu z brzezki pofermentacyjnej. Tradycyjną metodą odzyskiwania kwasów karboksylowych z roztworów wodnych jest ich wytrącanie przy użyciu wodorotlenku wapnia. Metoda ta jest mało wydajna, a jej zastosowanie wymaga użycia dużych ilości wodorotlenku wapnia i kwasu siarkowego oraz powoduje powstawanie dużych ilości produktów ubocznych. Stosowanie klasycznej metody separacji kwasów karboksylowych stanowi również zagrożenie dla środowiska naturalnego. Ze względu na konieczność rozwijania technologii przemysłowych zgodnych ze strategią zrównoważonego rozwoju i zasadami *zielonej chemii* opracowywane są obecnie efektywne i przyjazne środowisku procesy przemysłowe.

Ekstrakcja reaktywna, będąca przykładem zastosowania koncepcji procesów zintegrowanych, jest jedną z takich metod separacji kwasów karboksylowych z roztworów wodnych. Zastosowanie tej koncepcji pozwala na intensyfikację procesów i zmniejszenie oddziaływania technologii przemysłowych na środowisko poprzez zwiększenie szybkości przebiegu procesów i ich wydajności. Ze względu na wymogi *zielonej chemii* w procesach ekstrakcji coraz częściej szkodliwe rozpuszczalniki organiczne zastępuje się płynami w stanie nadkrytycznym.

Ditlenek węgla jest najczęściej stosowanym w przemyśle płynem w stanie nadkrytycznym. Charakteryzuje się on relatywnie niskimi wartościami parametrów krytycznych ($T_k = 304,3 \text{ K}$; $p_k = 7,38 \text{ MPa}$). Dodatkowe zalety to nietoksyczność, niepalność, bierność chemiczna, niski koszt, łatwość odzyskiwania substancji rozpuszczonej po rozprężeniu fazy transportowej i możliwość zwracania rozpuszczalnika w układzie.

Kwasy karboksylowe ze względu na polarną strukturę molekularną wykazują niską rozpuszczalność w niepolarnym ditlenku węgla, a tym samym małe efektywności przebiegu procesu ekstrakcji fizycznej. W przypadku niektórych kwasów karboksylowych niezbędne jest zastosowanie ekstrakcji reaktywnej w celu intensyfikacji transportu kwasu do fazy ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym i zwiększenia efektywności separacji. Ekstrakcja reaktywna kwasów karboksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym polega na utworzeniu kompleksu między kwasem rozpuszczonym w fazie wodnej oraz odpowiednim reagentem znajdującym się w fazie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Utworzony kompleks kwasu i reagenta jest dobrze rozpuszczalny w fazie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Największą efektywność i selektywność procesu uzyskuje się stosując alifatyczne aminy trzeciorzędowe jako reagenty tworzące kompleks z kwasem karboksylowym. W szczególności największe zastosowanie w ekstrakcji reaktywnej z udziałem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym posiada tri-n-oktyloamina [Rahmanian i Ghaziaskar, 2008; Djas i Henczka, 2012; Djas i Henczka, 2014].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych ekstrakcji fizycznej (bez udziału reagenta) i ekstrakcji reaktywnej kwasów karboksylowych z roztworów wodnych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym oraz tri-n-oktyloaminy jako reagenta. Zbadano wpływ struktury molekularnej kwasu karboksylowego na efektywność procesu separacji. W badaniach zastosowano kwasy jednokarboksylowe: kwas octowy ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) i propionowy ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$); kwas dwukarboksylowy: kwas bursztynowy ($\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) oraz kwas trójkarboksylowy: kwas cy-

trynowy ($\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$). W pracy przedstawiono również wyniki badania wpływu sposobu realizacji procesu na jego efektywność. Proces ekstrakcji prowadzono w sposób okresowy i przepływowy.

Badania doświadczalne

Instalacja

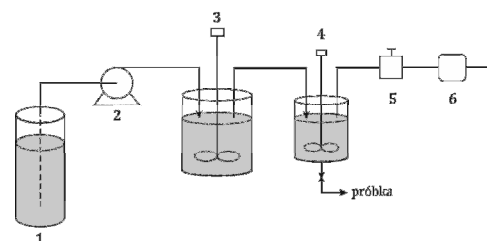
Schemat instalacji doświadczalnej do badania przebiegu procesu ekstrakcji kwasów karboksylowych z użyciem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym przedstawiono na rys. 1. W skład wysokociśnieniowej instalacji doświadczalnej wchodziły: zbiornik z ciekłym ditlenkiem węgla z kapilarą – 1 (*Linde Gaz, Polska*), pompa wysokociśnieniowa do ditlenku węgla – 2 (*SFT-10, Supercritical Fluid Technologies*), reaktor wysokociśnieniowy o objętości 600 cm^3 – 3 (*Parr Instrument Company*), reaktor wysokociśnieniowy o objętości 100 cm^3 – 4 (*Amar Equipments*), regulator ciśnienia zwrotnego – 5 (*Tescom*) i przepływomierz masowy ditlenku węgla – 6 (*mini Cori-Flow, Bronkhorst*). W reaktorze – 3 następowało nasywanie ditlenku węgla tri-n-oktyloaminą, natomiast w reaktorze – 4 prowadzony był proces ekstrakcji kwasów karboksylowych.

Materiały i metody

W badaniach doświadczalnych procesu ekstrakcji zastosowano kwas octowy (*Merck*, 99,8%), kwas propionowy (*Merck*, 99%), kwas bursztynowy (*Merck*, 99%), kwas cytrynowy (*Merck*, 99%) oraz ditlenek węgla (*Linde Gaz Polska*, 99,995%). Jako reagent zastosowano tri-n-oktyloaminę (*Merck*, 93%).

W przypadku badań procesu prowadzonego w sposób okresowy w reaktorze – 4 umieszczano 50 cm^3 wodnego roztworu kwasu karboksylowego o stężeniu początkowym $0,26 \text{ mol dm}^{-3}$ oraz odpowiednią objętość aminy w celu uzyskania pożądanego początkowego składu mieszaniny reakcyjnej. Początkowe stężenie aminy w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym wynosiło $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$. Zastosowane stężenie aminy wynikało z ograniczonej rozpuszczalności tri-n-oktyloaminy w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym [Ghaziaskar i Kaboudvand, 2008]. Ciekły ditlenek węgla dozowano do reaktora wysokociśnieniowego – 4 przy użyciu pompy – 2 w celu osiągnięcia zadanej wartości ciśnienia 16 MPa. Zawartość reaktora ogrzewano do osiągnięcia wymaganej temperatury prowadzenia procesu 308 K. W celu osiągnięcia stanu równowagi chemicznej proces prowadzono przy częstości obrotów mieszadła 500 min^{-1} przez 60 minut.

Podczas badań realizowanych w sposób przepływowy w reaktorze – 3 następowało nasywanie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym tri-n-oktyloaminą w temperaturze 308 K i pod ciśnieniem 16 MPa.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej do prowadzenia procesu ekstrakcji z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym (1 – zbiornik CO_2 , 2 – pompa, 3,4 – reaktor wysokociśnieniowy, 5 – regulator ciśnienia zwrotnego, 6 – przepływomierz masowy CO_2).

W reaktorze – 4 umieszczano wodny roztwór kwasu karboksylowego oraz ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym. Proces prowadzono w warunkach identycznych jak dla procesu realizowanego w sposób okresowy. Ditlenek węgla przy użyciu pompy – 2 był dozowany do reaktora – 3, w którym następowało jego nasywanie aminą, a następnie ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym z aminą dozowany był do reaktora – 4, w którym prowadzony był proces ekstrakcji. Przepływ masowy ditlenku węgla wynosił 8 g min^{-1} . Proces prowadzono przez 30 minut. Badania przebiegu procesu ekstrakcji fizycznej prowadzone były w sposób identyczny jak dla ekstrakcji reaktywnej.

Po zakończeniu procesu próbki fazy wodnej pobierano za pomocą zaworu w dnie reaktora. W celu określenia efektywności procesu ekstrakcji oznaczano stężenie kwasu karboksylowego pozostającego w fazie wodnej metodą miareczkowania przy użyciu roztworu NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ oraz fenoloftaleiny jako wskaźnika.

Wyniki i dyskusja

Efektywność E jest miarą wydajności procesu ekstrakcji fizycznej i reaktywnej kwasów karboksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym

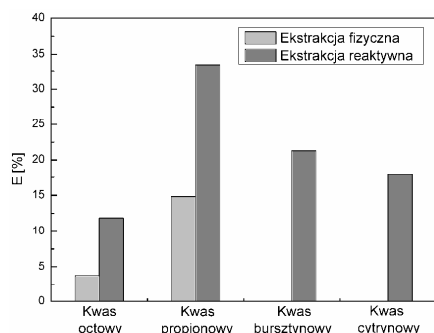
$$E = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

C_{A0} – początkowe stężenie kwasu karboksylowego w fazie wodnej,

C_A – stężenie kwasu karboksylowego w fazie wodnej po zakończeniu procesu ekstrakcji.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono porównanie uzyskanych wyników badań doświadczalnych procesu ekstrakcji fizycznej i reaktywnej kwasu octowego, propionowego, bursztynowego i cytrynowego z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Na rys. 2 przedstawiono wyniki badań uzyskane dla procesu realizowanego w sposób okresowy, a na rys. 3 w sposób przepływowy.

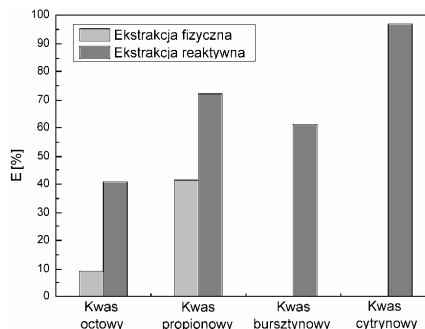


Rys. 2. Efektywność procesu ekstrakcji kwasów karboksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym realizowanego w sposób okresowy (308 K, 16 MPa, 60 min, 500 min^{-1})

Na podstawie badań zarówno dla okresowego, jak i przepływowego sposobu realizacji procesu stwierdzono, że kwasy jednkarboksylowe mogą być efektywnie separowane z roztworu wodnego metodą ekstrakcji fizycznej bez konieczności stosowania reagenta. Ekstrakcja fizyczna nie może być stosowana w celu separacji kwasu bursztynowego i cytrynowego, ponieważ kwasy te nie rozpuszczają się w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że efektywność procesu ekstrakcji fizycznej realizowanego w sposób okresowy jest większa dla kwasu propionowego (ok. 15%) niż kwasu octowego (ok. 4%). Wynika to z faktu, że wartości współczynników podziału kwasów jednkarboksylowych w układzie woda-ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym zwiększają się wraz z długością łańcucha alkilowego kwasu [Panagiotopoulos i in., 1988]. Efektywność ekstrakcji fizycznej zależy od struktury molekularnej kwasu karboksylowego. Kwasy jednkarboksylowe mają charakter mniej polarny niż kwasy posiadające dwie lub trzy grupy karboksylowe, w związku z tym lepiej rozpuszczają się w niepolarnym ditlenku węgla.

W celu zwiększenia efektywności procesu separacji kwasów dwu- i trójkarboksylowych konieczne jest zastosowanie dodatkowego reagenta. Wykazano, że zastosowanie ekstrakcji reaktywnej powo-



Rys. 2. Efektywność procesu ekstrakcji kwasów karboksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym realizowanego w sposób przepływowy (308 K, 16 MPa, 30 min, 8 g min^{-1} , 500 min^{-1})

duje zwiększenie efektywności procesu w porównaniu do ekstrakcji fizycznej dla wszystkich badanych kwasów karboksylowych.

Realizacja procesu w sposób przepływowy pozwala na osiąganie większych efektywności procesu ekstrakcji fizycznej i reaktywnej w porównaniu do procesu prowadzonego w sposób okresowy, przy czym największą efektywność ok. 97% uzyskuje się dla kwasu cytrynowego. W przypadku procesu prowadzonego w sposób okresowy parametrem ograniczającym osiąganie dużych efektywności ekstrakcji reaktywnej jest rozpuszczalność tri-n-oktyloaminy w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. W procesie realizowanym w sposób przepływowy problem ten zostaje wyeliminowany przez nasycenie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym aminą i ciągłe dozowanie go do reaktora, w którym zachodzi proces ekstrakcji. Ponadto realizacja procesu w sposób przepływowy umożliwia ciągłe usuwanie produktu reakcji w postaci kompleksu kwasu i aminy ze środowiska reakcji i korzystne przesuwanie równowagi reakcji kompleksowania.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że struktura molekularna kwasu karboksylowego ma znaczący wpływ na efektywność ekstrakcji fizycznej.

Kwasy jednkarboksylowe mogą być ekstrahowane metodą ekstrakcji fizycznej z udziałem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym, w przeciwieństwie do kwasu dwu- i trójkarboksylowego.

Zastosowanie reagenta tworzącego kompleks z kwasem karboksylowym pozwala na znaczną intensyfikację procesu separacji i zwiększenie efektywności jego przebiegu, bez względu na strukturę molekularną kwasu.

Proces ekstrakcji kwasów karboksylowych powinien być prowadzony w sposób przepływowy, co wynika z możliwości eliminacji ograniczeń związanych ze stężeniem reagenta w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym.

LITERATURA

- Djas M., Henczka M., 2012. Reaktywna ekstrakcja kwasów karboksylowych z zastosowaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym. *Inż. Ap. Chem.*, **51**, nr 6, 310-311
- Djas M., Henczka M., 2014. Ekstrakcja reaktywna kwasu cytrynowego z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. *Inż. Ap. Chem.*, **53**, nr 4, 231-232
- Ghaziaskar H.S., Kaboudvand M., 2008. Solubility of trioctylamine in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, **44**, 148-154. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.10.006
- Panagiotopoulos A.Z., Willson R.C., Reid R.C., 1988. Phase equilibria in ternary systems with carbon dioxide, water and carboxylic acids at elevated pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 321-327. DOI: 10.1021/je00053a028
- Rahmanian A., Ghaziaskar H.S., 2008. Selective extraction of maleic acid and phthalic acid by supercritical carbon dioxide saturated with trioctylamine. *J. Supercrit. Fluids*, **46**, 118-122. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.04.015

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji DEC-2013/09/N/ST8/04336.