

Kamil KAMIŃSKI¹, Amanda BACHTEL², Jerzy PETERA¹

e-mail: jerzy.petera@p.lodz.pl

¹Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź²Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Kansas, Lawrence, USA

Ekstrakcja w obecności pola elektrostatycznego o wysokiej różnicy potencjałów w układzie ciecz jonowa – mieszanina cieczy organicznych

Wstęp

Ekstrakcja jest procesem często stosowanym w przemyśle chemicznym, petrochemicznym itp. do rozdzielania mieszanin ciecz – ciecz [1]. W klasycznym podejściu proces ekstrakcji cieczy realizowany jest w układach typu mieszalnik-odstojnik lub też w jednym aparacie, tzw. ekstraktorze, który spełnia obie funkcje. W celu wytworzenia odpowiednio dużej powierzchni kontaktu międzyfazowego pomiędzy surówką ekstrakcyjną a ekstrahentem najczęściej stosuje się mieszadła mechaniczne. Jako ekstrahent, czyli rozpuszczalnik wtórny, wykorzystuje się zazwyczaj związki organiczne cechujące się wysoką prężnością par, a tym samym mogące łatwo i w sposób niekontrolowany uwalniać się do otoczenia.

Jako alternatywę dla konwencjonalnych aparatów ekstrakcyjnych zaproponowano nowatorską kolumnę rozpyłową, w której zdyspergowanie rozpuszczalnika wtórnego następuje wskutek oddziaływania pola elektrostatycznego. Innowacją w opracowanej metodzie jest ponadto zastosowanie jako ekstrahenta cieczy jonowej, co eliminuje konieczność użycia lotnych związków organicznych. Ciecze jonowe są solami organicznymi występującymi w stanie ciekłym w warunkach pokojowych. Są one uważane za nową generację przyjaznych środowisku rozpuszczalników ze względu na znikomą prężność par, w przeciwieństwie do konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych [2–4]. Właściwości te predysponują ciecze jonowe do zastosowania ich w roli nietołego ekstrahenta w procesach rozdzielania.

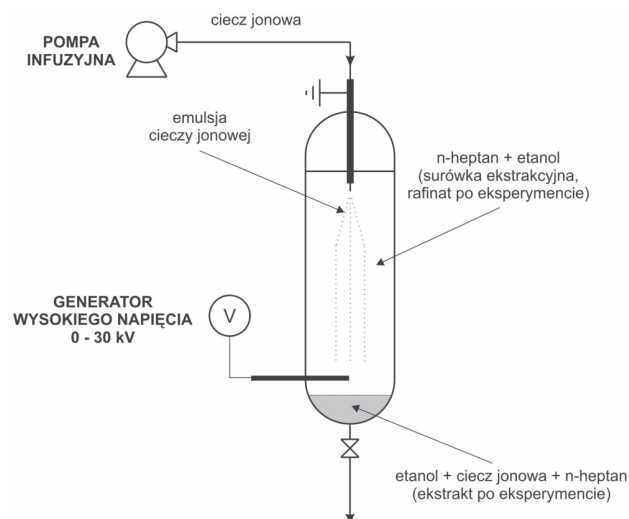
W pracy zaprezentowano działanie opracowanej kolumny rozpyłowej na przykładzie ekstrakcji etanolu z mieszaniny z heptanem, która może być stosowana w przemyśle petrochemicznym jako składnik dodatków utleniających do benzyn. Jako ekstrahent zastosowano 1-butylo-3-metylo-imidazolium (kation) siarczan metylu (anion) [bmim][MeSO₄]. Uzyskane wyniki eksperymentalne skonfrontowano z danymi literaturowymi.

Opis układu i stanowiska badawczego

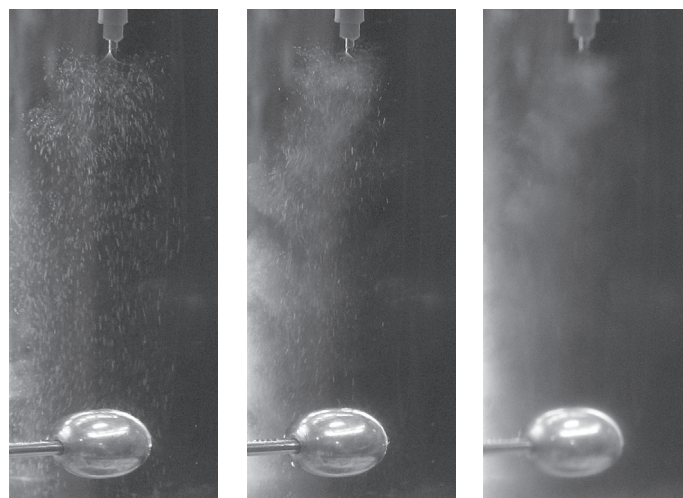
Ekstrakcyjna kolumna rozpyłowa w skali laboratoryjnej składa się z cylindrycznego, szklanego reaktora o objętości około 2 dm³. W górnej części kolumny znajduje się dysza, wykonana z cienkiej igły, połączona z pompą za pomocą której ekstrahent może być wprowadzany do aparatu. W dolnej części kolumny zamontowana jest stalowa elektroda, do której podłączony jest generator wysokiego napięcia (0-30 kV). Schemat kolumny eksperymentalnej przedstawiono na rys. 1.

Innowacją w proponowanej metodzie jest wytworzenie różnicy potencjałów pomiędzy uziemioną dyszą, a elektrodą wysokonapięciową. W przypadku gdy kolumna wypełniona zostanie mieszaniną cieczy o właściwościach dielektrycznych, wówczas w całej jej objętości powstanie pole elektrostatyczne. Wprowadzanie do aparatu poprzez dyszę cieczy jonowej, lub innej substancji o dobrym przewodnictwie elektrycznym, powoduje jej zdyspergowanie do drobnych kropeł, a z rosnącym napięciem stopniowo do wytworzenia emulsji (Rys. 2).

W układzie, który zastosowano do testowania działania kolumny rozpyłowej fazę ciągłą stanowiła mieszanina heptanu z etanolem o znanej zawartości alkoholu, a fazę rozproszoną ciecz jonowa [bmim][MeSO₄]. Ciecz jonowa dobrana została tak, aby dobrze ekstrahować etanol z mieszaniny organicznej przy stosunkowo małym powinowactwie do alkanu [2]. Ogólnie, pochodne alkilowe imidazolium oferują najbardziej obiecujące zastosowania w przemyśle ze względu na ich stosunkowo łatwą syntezę i niski koszt produkcji.



Rys. 1. Schemat ekstrakcyjnej kolumny rozpyłowej

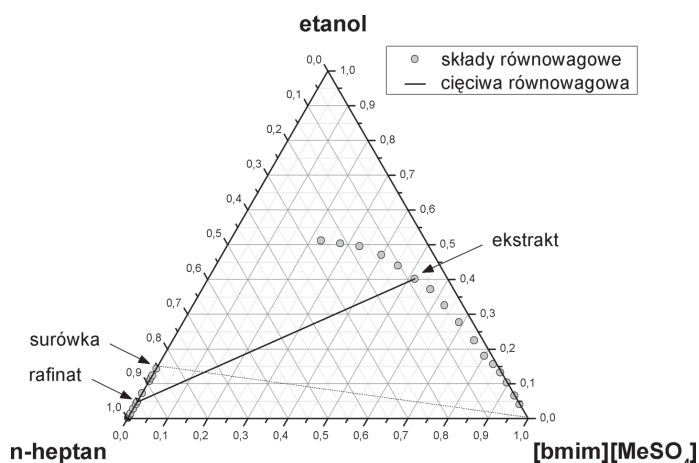


Rys. 2. Ilustracja wpływu wielkości zastosowanej różnicy potencjałów na stopień dyspersji cieczy jonowej; od lewej dla: 1 kV, 2 kV, 4 kV

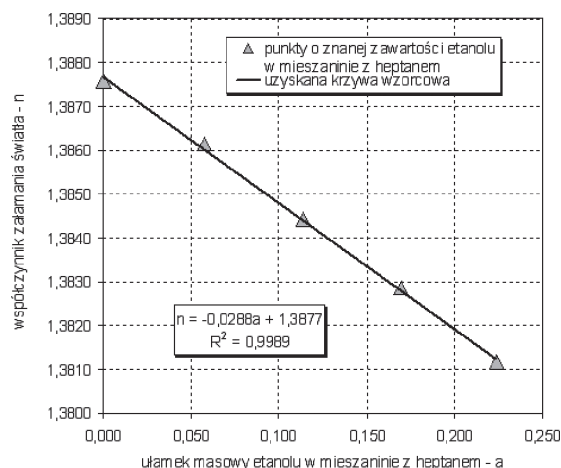
Badania doświadczalne

Eksperyment zaplanowano tak, aby możliwe było porównanie wyników uzyskanych z ekstrakcji w kolumnie rozpyłowej z danymi równowagowymi dla układu etanol-heptan-[bmim][MeSO₄]. Rys. 3 przedstawia składy równowagowe dla badanego układu trójskładnikowego w postaci trójkąta *Gibbsa*, wykonanego w oparciu o dane literaturowe dla temperatury 298K [2].

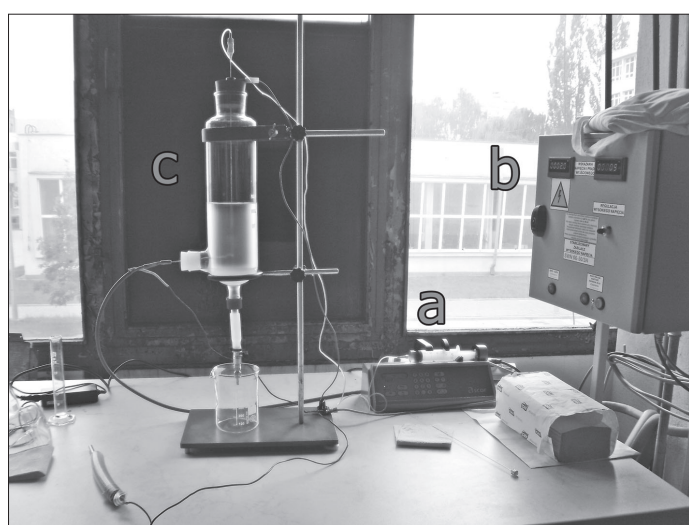
W przeprowadzonym eksperymencie w kolumnie rozpyłowej umieszczono 700 g mieszaniny etanolu z heptanem (około 1000 ml) o zawartości 15% masowych alkoholu, stanowiącej surówkę ekstrakcyjną. Do reaktora pompowano przez dyszę ciecz jonową o objętości 80 ml (około 97 g) z natężeniem przepływu 20 ml/h. Emulsyfikacja cieczy jonowej następowała w wyniku działania pola elektrostatycznego o stałej różnicy potencjałów 4 kV. Po wprowadzeniu całej planowanej ilości ekstrahenta mieszaninę ekstraktu i rafinatu pozostawiano w reak-



Rys. 3. Literaturowe dane równowagowe [uł. mas.] dla układu etanol-heptan-[bmim][MeSO₄]



Rys. 5. Krzywa wzorcowa wykorzystywana do oznaczenia składu rafinatu



Rys. 4. Aparatura doświadczalna w trakcie eksperymentu: a – strzykawkowa pompa infuzyjna; b – generator wysokiego napięcia; c – ekstrakcyjna kolumna rozpyłowa

torze na okres kilku godzin w celu pełnego rozdzielania faz. Następnie pobierano próbkę z fazy rafinatu i poddawano ją analizie za pomocą refraktometru *Abbe*. Opisane doświadczenie wykonano trzykrotnie, każdorazowo w temperaturze pokojowej. Kolumnę rozpyłową w trakcie trwania eksperymentu przedstawiono na rys. 4.

Analiza wyników eksperymentu

Na potrzeby analizy refraktometrycznej przygotowano krzywe wzorcowe, dla temp. 25°C, opisujące zależność współczynnika załamania światła od ułamka masowego etanolu w mieszaninie z heptanem (Rys. 5). Nie dokonano analizy składu ekstraktu metodą refraktometryczną ze względu na korozyjne właściwości cieczy jonowej oraz konieczność przygotowaniu krzywych kalibracyjnych dla układów trójskładnikowych.

Analiza próbek rafinatu dla kolejnych powtórzeń eksperymentu wykazała, że uzyskano mieszaninę, w której ułamek masowy etanolu wynosił odpowiednio: 0,0353; 0,0284; 0,0437. Zgodnie z danymi literaturowymi, dla zastosowanej ilości ekstrahenta i ustalonego składu surówki ekstrakcyjnej, równowagowe stężenie etanolu w fazie rafinatu wynosi 4,85% masowych. Różnice w składzie rafinatu na korzyść wykonanego eksperymentu mogą wynikać z wpływu temperatury panującej w pomieszczeniu w którym wykonywano doświadczenie, mogącej przekraczać 25°C. Niewielkie rozbieżności mogą być także związane z błędami odczytów współczynnika załamania światła z refraktometru. Uzyskane wyniki eksperymentu należy uznać za zadowalające i potwierdzające tezę, że warunki równowagi dla układu etanol-heptan-

[bmim][MeSO₄] mogą być łatwo osiągnięte przy zastosowaniu kolumny rozpyłowej i wysokonapięciowego pola elektrostatycznego.

Wnioski

Zastosowanie pola elektrostatycznego jako czynnika wytwarzającego dyspersję fazy rozproszonej jest nowatorską metodą, stanowiącą postęp w stosunku do konwencjonalnego mieszania lub wytrąsania.

Wytworzenie odpowiednio małych kropeł ekstrahenta (w granicznym przypadku emulsji) wpływa na zwiększenie powierzchni kontaktu pomiędzy fazą ciągłą a rozproszoną i jest istotne dla intensyfikacji procesów wymiany masy. Opracowana metoda pozwala spodziewać się wytworzenia kropeł fazy rozproszonej o wąskim rozkładzie średnicy, łatwo kontrolowalnej za pomocą wielkości pola elektrycznego, w odróżnieniu od metod klasycznych.

Wykorzystanie cieczy jonowej jako ekstrahenta wpisuje opracowaną metodę w ogólne ramy koncepcji rozwoju zrównoważonego. Zastosowanie cieczy jonowej pozwala na wyeliminowanie z procesu rozdzielania rozpuszczalnika wtórnego w postaci związków organicznych o dużej lotności. Należy podkreślić, że proces ekstrakcji w kolumnie rozpyłowej charakteryzuje się niezwykle małym zapotrzebowaniem energii (praktycznie proces elektrostatyczny) a przy ograniczonych prężnościach par ekstrahenta jest przyjazny dla środowiska. Ponadto zastosowanie pola elektrostatycznego pozwala na sterowanie stopniem emulsyfikacji cieczy jonowej poprzez zmiany zastosowanej różnicy potencjałów, a to z kolei może skutkować zmniejszeniem zużycia ekstrahenta.

Zaprezentowana metoda posiada potencjał do zastosowania w procesie rozdzielania prowadzonym w układzie ciągłym. Rozdzielenie fazy ekstraktowej na ciecz jonową i mieszaninę rozpuszczalników organicznych jest łatwe do zrealizowania ze względu na znikomą prężność pary ekstrahenta. Należy podkreślić, że możliwe jest także zawracanie do kolumny rozpyłowej strumienia cieczy jonowej zawierającego pewne ilości składników surówki ekstrakcyjnej [3], co może ułatwić implementację proponowanej metodyki w praktyce przemysłowej. Temat ten będzie przedmiotem dalszych badań.

LITERATURA

- [1] Z. Ziolkowski: Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym. WNT, Warszawa 1980.
- [2] A.B. Pereiro, A. Rodriguez: Separation and Purification Technology **62**, 733 (2008).
- [3] A.B. Pereiro, A. Rodriguez: Ind. Eng. Chem. Res. **48**, 1579 (2009).
- [4] A. Ahosseini, J. Petera, L. R. Weatherley, A. M. Scurto: Interfacial Mass Transport Properties in Biphasic Ionic Liquid Systems – Paper presented at the ACS National Meeting August 17-21, 2008 in Philadelphia.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Grant Nr N N209 228838.