

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

Reaktywna ekstrakcja kwasów karboksylowych z zastosowaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym

Wstęp

Istotnym kierunkiem rozwoju współczesnej inżynierii chemicznej jest opracowywanie efektywnych i przyjaznych środowisku technologii przemysłowych. Zwiększenie efektywności takich technologii można osiągnąć dzięki integracji elementarnych procesów fizycznych i chemicznych. Metoda ta polega na jednoczesnym prowadzeniu w jednym aparacie przemiany chemicznej i rozdzielania składników mieszaniny reakcyjnej. Zastosowanie tej koncepcji pozwala na znaczną intensyfikację przebiegu procesów przemysłowych, co prowadzi do zwiększenia ich szybkości i wydajności. Jednym ze stosowanych w praktyce procesów zintegrowanych jest reaktywna ekstrakcja.

Współcześnie stosowaną metodą separacji kwasów karboksylowych z roztworów wodnych jest reaktywna ekstrakcja z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych. Jest to metoda efektywna, jednak zastosowanie w niej rozpuszczalników organicznych czyni ją nieprzyjazną środowisku. W ostatnich latach nastąpił intensywny rozwój technik separacji, w których rozpuszczalnik organiczny zastępowany jest płynami w stanie nadkrytycznym. Zastosowanie płynów w stanie nadkrytycznym pozwala wyeliminować wady użycia rozpuszczalników organicznych. Działanie to jest zgodne z zasadami *Zielonej Chemii*. W technologiach przemysłowych najczęściej stosowaną substancją w stanie nadkrytycznym jest dwutlenek węgla, który charakteryzuje się relatywnie niskimi wartościami parametrów krytycznych ($P_k = 7,38$ MPa, $T_k = 304,3$ K).

Ze względu na polarną strukturę molekularną kwasy karboksylowe wykazują małą rozpuszczalność w niepolarnym dwutlenku węgla. Istotą metody reaktywnej ekstrakcji kwasów karboksylowych z roztworów wodnych z zastosowaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym jest użycie reagenta tworzącego kompleks z kwasem karboksylowym. Powstały kompleks jest dobrze rozpuszczalny w dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym, co powoduje zwiększenie rozpuszczalności kwasu w ekstrakcji. Jako reagenty stosuje się związki fosforoorganiczne oraz długołańcuchowe aminy alifatyczne. Największą efektywność i selektywność separacji kwasów karboksylowych z roztworów wodnych uzyskuje się przy użyciu trzeciorzędowych amin alifatycznych [Rahmanian i Ghaziaskar, 2008].

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych przebiegu procesu reaktywnej ekstrakcji kwasu cytrynowego z roztworu wodnego. Przedstawiono wpływ parametrów procesowych (temperatury, szybkości mieszania i czasu realizacji) na przebieg i efektywność procesu. Otrzymane wyniki badań doświadczalnych prowadzonych z zastosowaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym porównano z wynikami otrzymanymi przy użyciu rozpuszczalników organicznych: 1-oktanolu i n-heptanu.

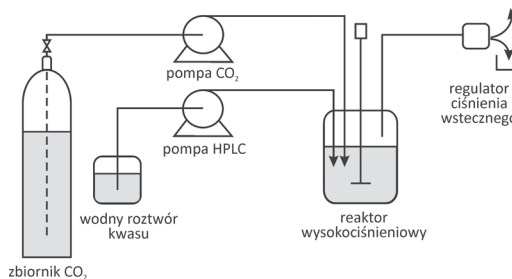
Badania doświadczalne

Badania procesu reaktywnej ekstrakcji kwasów karboksylowych przeprowadzono z zastosowaniem kwasu cytrynowego (*Sigma-Aldrich*). Ekstrahentami w prowadzonych badaniach były dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym oraz rozpuszczalniki organiczne: 1-oktanol (*Merck*) i n-heptan (*Merck*). Jako reagent tworzący kompleks z kwasem karboksylowym zastosowano trzeciorzędową aminę alifatyczną - trioktyloaminę (TOA, *Merck*).

Reaktywna ekstrakcja z zastosowaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym

Schemat instalacji doświadczalnej do prowadzenia procesu reaktywnej ekstrakcji z użyciem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym

przedstawiono na rys. 1. Proces prowadzono w reaktorze wysokociśnieniowym o objętości 100 cm^3 wyposażonym w mieszadło (*Amar Equipments*). Początkowe stężenie aminy w dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym wynosiło $0,0779\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ciekły dwutlenek węgla dozowano do reaktora przy użyciu pompy CO_2 SFT-10 (*Supercritical Fluids Technologies, Inc.*). Po uzyskaniu zadanej temperatury w reaktorze jego zawartość była ogrzewana do osiągnięcia zadanej temperatury prowadzenia procesu. W celu utrzymania stałego ciśnienia w reaktorze zastosowano regulator ciśnienia wstępnego BPR (*Back Pressure Regulator, Tescom*). Po ustaleniu zadanych warunków procesowych do reaktora tłoczono przy użyciu pompy HPLC (*Knauer Smartline 1000*) roztwór kwasu cytrynowego o stężeniu $0,125\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Objętości użytych reagentów dobrano w taki sposób, aby początkowe stężenie kwasu cytrynowego w fazie wodnej było równe początkowemu stężeniu trioktyloaminy w ekstrakcji i wynosiło $0,0625\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Doświadczenia prowadzono w układzie o działaniu okresowym pod ciśnieniem 14 MPa i w temperaturach: 308 K oraz 318 K. Zastosowane stężenie aminy oraz wartości parametrów procesowych wynikały z ograniczonej rozpuszczalności trioktyloaminy w dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym [Ghaziaskar i Kaboudvand, 2008]. Stężenie kwasu cytrynowego pozostałego w fazie wodnej po zakończeniu procesu reaktywnej ekstrakcji określano metodą miareczkowania przy użyciu roztworu NaOH o stężeniu $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ z zastosowaniem fenoloftaleiny jako wskaźnika.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej do prowadzenia procesu reaktywnej ekstrakcji z zastosowaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym

Reaktywna ekstrakcja z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych

Początkowe stężenie kwasu cytrynowego w fazie wodnej wynosiło $0,0625\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, zaś początkowe stężenie aminy w rozpuszczalnikach organicznych wynosiło odpowiednio $0,0753\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla 1-oktanolu i $0,0914\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla n-heptanu. Proces realizowano przy zachowaniu jednakowych stężeń początkowych kwasu cytrynowego i aminy w odpowiednich fazach. Doświadczenia prowadzono w układzie o działaniu okresowym w zakresie temperatur od 298 do 348 K przy dwóch częstościach obrotów mieszadła: 200 i 500 obr. $\cdot\text{min}^{-1}$. Przed każdym eksperymentem fazę wodną i fazę organiczną ogrzewano oddzielnie do osiągnięcia wymaganej temperatury, po czym obie fazy wprowadzono do zbiornika z mieszadłem. Po zakończeniu procesu mieszaninę heterogeniczną rozdzielano przy użyciu wirówki i określano stężenie kwasu w fazie wodnej przez miareczkowanie roztworem NaOH.

Wyniki badań doświadczalnych

Miara wydajności procesu reaktywnej ekstrakcji kwasu cytrynowego z użyciem dwutlenku 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.

Celem pierwszego etapu przeprowadzonych badań było określenie końcowych wydajności procesu reaktywnej ekstrakcji kwasu cytrynowego z roztworu wodnego realizowanego z zastosowaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym oraz rozpuszczalników organicznych, 1-oktanolu (rozpuszczalnik aktywny, polarny) i n-heptanu (rozpuszczalnik nieaktywny, niepolarny). Jako wartości końcowe przyjęto w tym przypadku niezmiennie w czasie graniczne wartości wydajności badanych procesów osiągane przy dostatecznie długim czasie ich realizacji. W tab. 1 zestawiono uzyskane wartości końcowych efektywności badanego procesu. We wszystkich przypadkach częstość obrotów mieszadła wynosiła $500 \text{ obr. min}^{-1}$. Proces z udziałem płynu w stanie nadkrytycznym prowadzono pod ciśnieniem 14 MPa.

Tab. 1. Wpływ temperatury i rodzaju ekstrahenta na końcową efektywność procesu reaktywnej ekstrakcji kwasu cytrynowego

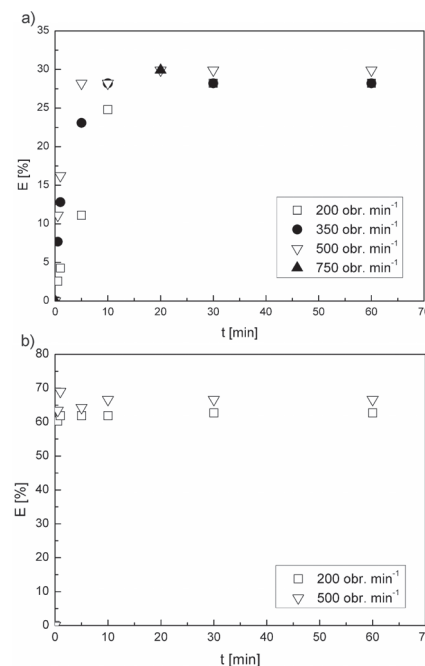
T [K]	E [%]		
	Dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym	1-oktanol	n-heptan
298	–	64,29	4,77
308	29,91	63,89	2,39
318	17,95	61,91	0,81
328	–	60,32	2,39
333	–	57,94	0,81
348	–	51,99	0,82

Na podstawie wyników badań doświadczalnych stwierdzono, że dla wszystkich zastosowanych ekstrahentów temperatura prowadzenia procesu jest istotnym parametrem operacyjnym mającym znaczący wpływ na przebieg reaktywnej ekstrakcji. Wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu końcowa efektywność procesu maleje. Zjawisko to wynika z faktu, że reakcja tworzenia kompleksu między kwasem karboksylowym i aminą jest reakcją egzotermiczną. Dlatego też, zwiększenie temperatury procesu powoduje zmniejszenie stężenia kompleksowanego kwasu i jednocześnie zmniejszenie końcowej efektywności procesu. Wzrost temperatury powoduje również zmianę położenia równowagi reakcji tworzenia kompleksu kwas-amina, prowadząc do reekstrakcji kwasu karboksylowego do fazy wodnej.

Największą efektywność procesu uzyskano w wyniku zastosowania 1-oktanolu, zaś najmniejszą dla n-heptanu, co wynika z zastosowania trioktyloaminy jako reagenta. W przypadku procesu prowadzonego z zastosowaniem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym otrzymywano pośrednie wartości końcowej efektywności procesu, przy czym zwiększenie temperatury w układzie z 308 do 318 K spowodowało zmniejszenie tej efektywności o niemal 12%. Podobny efekt (spadek efektywności procesu o 12,3%) uzyskano w przypadku zastosowania 1-oktanolu przy zwiększeniu temperatury procesu z 298 do 348 K, co wskazuje na mniejszy wpływ temperatury na przebieg procesu prowadzonego z udziałem rozpuszczalnika organicznego. Warto dodać, że w przypadku zastosowania nieaktywnego rozpuszczalnika organicznego, n-heptanu, efektywność reaktywnej ekstrakcji maleje wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu trzeciorzędowej aminy. Przeciwny efekt obserwuje się w wyniku zastosowania rozpuszczalnika aktywnego, 1-oktanolu [Djas i Henczka, 2012].

W drugim etapie przeprowadzonych badań doświadczalnych badano wpływ intensywności mieszania w układzie dwufazowym na szybkość przebiegu reaktywnej ekstrakcji. Jak pokazano na rys. 2, zwiększenie częstości obrotów mieszadła powoduje zwiększenie szybkości procesu, co pozwala na skrócenie czasu jego prowadzenia wymaganego do uzyskania granicznej efektywności wynikającej z osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej. Zastosowanie częstości obrotów mieszadła o wartości $500 \text{ obr. min}^{-1}$ pozwala osiągnąć maksymalną efektywność procesu już po około 20 minutach jego realizacji dla dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym i po 10 minutach dla 1-oktanolu. Ponadto, dla dużych częstości obrotów mieszadła zanika wpływ intensywności mieszania na szybkość przebiegu procesu. Efektywna szybkość procesu reaktywnej ekstrakcji zależy wówczas jedynie od szybkości reakcji

chemicznej tworzenia kompleksów kwasu karboksylowego. Wynika z tego, że dążenie do przyspieszenia przebiegu procesu przez nadmierne zwiększanie intensywności mieszania w układzie nie jest zasadne, gdyż pomimo zwiększania nakładów energii nie jest możliwe skrócenie czasu jego realizacji.



Rys. 2. Efektywność reaktywnej ekstrakcji kwasu cytrynowego ($0,0625 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) w funkcji czasu prowadzenia procesu z zastosowaniem: a) dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym (14 MPa, 308 K) i trioktyloaminy ($0,0779 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), b) 1-oktanolu (308 K) i trioktyloaminy ($0,0753 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) dla różnych częstości obrotów mieszadła

Podsumowanie i wnioski

Zasadniczą zaletą zastosowania rozpuszczalników organicznych w procesie reaktywnej ekstrakcji kwasów karboksylowych jest możliwość osiągnięcia wysokich wydajności procesu. Jednakże ze względu na wymagania zasad *Zielonej Chemii* w ostatnich latach intensywnie rozwijane są techniki zastępowania rozpuszczalników organicznych płynami w stanie nadkrytycznym.

W pracy wykazano możliwość zastosowania do tego celu dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym i prowadzenia procesu w reaktorze wysokociśnieniowym o działaniu okresowym. Uzyskiwane w ten sposób wydajności końcowe procesu są jednak niższe niż w przypadku zastosowania techniki standardowej z udziałem 1-oktanolu.

Dodatkowo możliwość sterowania przebiegiem procesu wysokociśnieniowego przez zmiany temperatury jest ograniczona rozpuszczalnością trioktyloaminy w płynach w stanie nadkrytycznym.

Metodą zwiększenia wydajności reaktywnej ekstrakcji z udziałem płynu w stanie nadkrytycznym jest prowadzenie procesu w trybie ciągłym, co będzie przedmiotem kolejnych badań.

LITERATURA

- Rahmanian A., Ghaziaskar H.S., 2008. Selective extraction of maleic acid and phthalic acid by supercritical carbon dioxide saturated with triethylamine. *J. of Supercritical Fluids* **46**, 118–122. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.04.015
- Ghaziaskar H.S., Kaboudvand M., 2008. Solubility of triethylamine in supercritical carbon dioxide. *J. of Supercritical Fluids* **44**, 148–154. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.10.006
- Djas M., Henczka M., 2012. Badania przebiegu procesu reaktywnej ekstrakcji kwasów karboksylowych. *III Ogólnopolskie Sympozjum: Reaktory Wielofazowe i Wielofunkcyjne dla Procesów Chemicznych i Ochrony Środowiska. Warszawa-Serock, Polska 10-12.10.2012*
- Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy N N209 175 238.**