

# 1 Einleitung

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist ein Standardverfahren zur Aufarbeitung flüssiger Gemische. Sie beruht auf dem Phänomen, dass sich Stoffe unterschiedlich auf zwei koexistierende flüssige Phasen verteilen. Die unterschiedliche Verteilung der Komponenten beruht häufig auf unterschiedlichen physikalischen Wechselwirkungen, die die gelösten Stoffe in den koexistierenden Phasen erfahren. Allerdings sind auch zahlreiche Extraktionsverfahren bekannt, die darauf beruhen, dass eine der koexistierenden Phasen einen - in der anderen Phase nahezu unlöslichen - Stoff enthält, der durch eine chemische Reaktion mit einzelnen Komponenten der anderen Phase Komplexe bildet und diese dadurch extrahiert. Solche Verfahren werden als Reaktivextraktionsverfahren bezeichnet. Die Reaktivextraktion wird z. B. zur Abtrennung organischer Säuren (Extraktion von Anionen mit Hilfe einer basischen Komponente, z. B. eines Amins [2, 4, 10, 12, 13, 14, 23, 34, 35, 39, 40] oder einer organischen Phosphorverbindung [8, 11, 24, 25, 26]) bzw. zur Abtrennung von Schwermetallionen (Extraktion von Kationen mit Hilfe einer Säure, z. B. mit einer organischen Phosphorsäure [7]) aus wässrigen Lösungen eingesetzt.

Für den Entwurf und die Auslegung eines Reaktivextraktionsverfahrens ist die Kenntnis des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichts in wässrig/organischen Zwei-Phasen-Systemen in Anwesenheit eines Komplexbildners eine wesentliche Voraussetzung. In diesem Zusammenhang sind Modelle, mit denen das Phasengleichgewicht zuverlässig beschrieben werden kann, von besonderem Interesse. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für Reaktivextraktionsverfahren bekannt. Detaillierte und systematische Untersuchungen zur Thermodynamik bei der Reaktivextraktion fehlen jedoch weitgehend.

Karbonsäuren werden industriell überwiegend durch Fermentation hergestellt. Eine Möglichkeit der Aufarbeitung der karbonsäurehaltigen Fermentationsbrühe ist die Reaktivextraktion mit Aminen. Am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern wird seit mehreren Jahren auf dem Gebiet der Phasengleichgewichte bei der Reaktivextraktion von Karbonsäuren gearbeitet. Bisher wurde das Phasengleichgewicht bei der Extraktion einer Karbonsäure bzw. von Gemischen zweier Karbonsäuren aus wässrigen Lösungen experimentell untersucht und thermodynamisch modelliert. In industriellen Prozessen liegen die verschiedenen Karbonsäuren jedoch häufig zusammen mit Salzen in wässriger Lösung vor. Der Einfluss dieser Salze wurde bisher weder systematisch untersucht noch thermodynamisch modelliert.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen deshalb experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Einfluss anorganischer und organischer Salze auf die Reaktivextraktion von Karbonsäuren: Es wurde der Einfluss verschiedener Salze (Natriumchlorid bzw. Natriumnitrat bzw. Natriumsulfat bzw. Natrium-

citrat bzw. Natriumacetat) auf die Verteilung einzelner Karbonsäuren (Zitronensäure bzw. Essigsäure) bzw. das Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht bei der Reaktivextraktion einer Mineralsäure (Salzsäure bzw. Salpetersäure bzw. Schwefelsäure) aus wässrigen Lösungen mit Hilfe eines in einem organischen Lösungsmittel (Toluol bzw. Methylisobutylketon) gelösten tertiären Amins (Tri-n-octylamin) untersucht.

Die experimentellen Arbeiten bildeten die Grundlage zur Weiterentwicklung eines in früheren Arbeiten (Kirsch [15], Ziegenfuß [44]) entwickelten thermodynamischen Modells zur Korrelation und Vorhersage solcher Phasengleichgewichte.

## 2 Modellierung des Phasengleichgewichts

In diesem Kapitel werden die thermodynamischen Grundlagen der Modellierung und die Vorgehensweise bei der Berechnung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme erläutert. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die Arbeit von Kirsch [15] verwiesen.

### 2.1 Grundlagen

#### 2.1.1 Grundlagen der Mischphasenthermodynamik

In einem thermodynamischen System (d. h. für eine konstante makroskopische Stoffmenge) bei konstanter Temperatur und konstantem Druck sind nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik nur solche Änderungen möglich, bei denen die Gibbsche Energie abnimmt oder konstant bleibt. Am Ende der Änderungen (Ausgleichsvorgänge), d. h. im Gleichgewicht, gilt:

$$\text{bei } (T, p) = \text{const} \quad \Rightarrow \quad G = \text{minimal} \quad (1)$$

Ausgehend von dieser Gleichgewichtsbedingung erhält man für ein System aus einer wässrigen (*aq*) und einer organischen (*org*) Phase, in dem die Phasengrenze nur für ungeladene Teilchen transparent sein soll, folgende Bedingungen für das Phasengleichgewicht:

- Thermisches Gleichgewicht:

$$T^{(aq)} = T^{(org)} \quad (2)$$

- Mechanisches Gleichgewicht:

$$p^{(aq)} = p^{(org)} \quad (3)$$

- Physikalisches Gleichgewicht:

$$\mu_i^{(aq)} = \mu_i^{(org)}; \quad i = \text{Spezies, für die die Phasengrenze transparent ist} \quad (4)$$

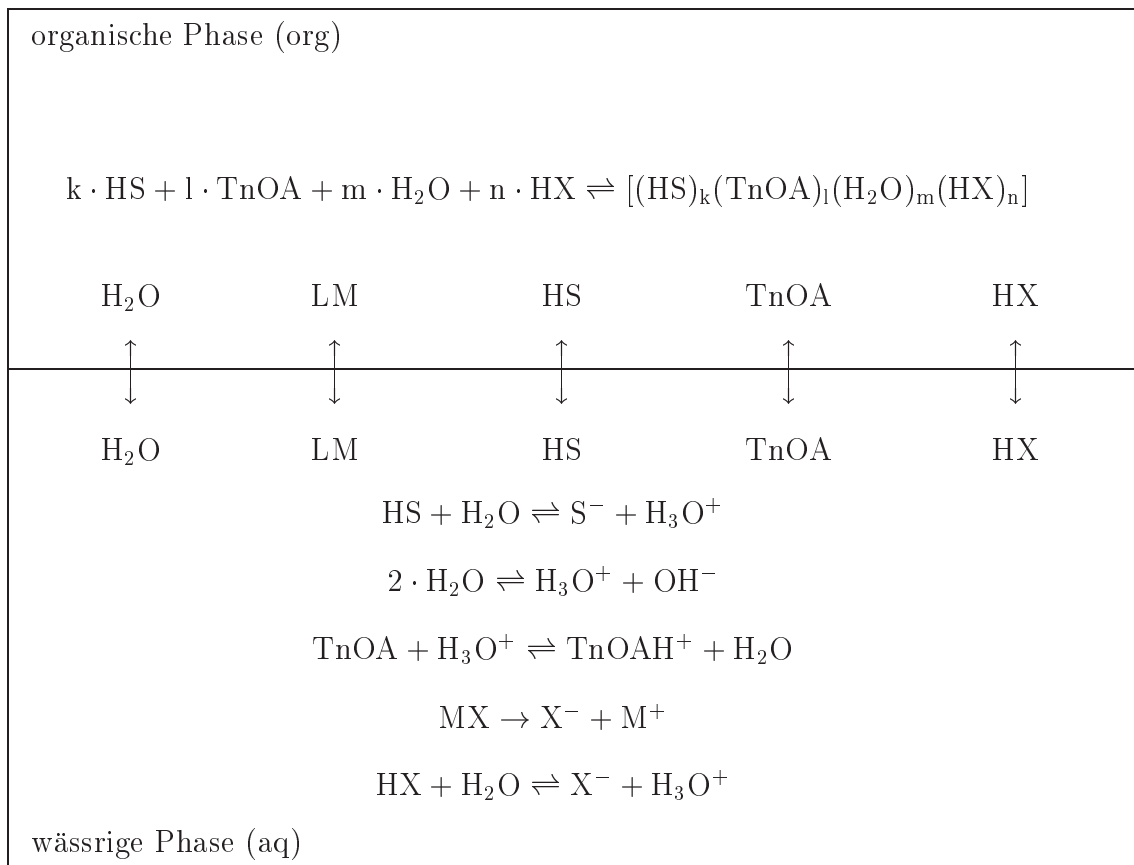
- Chemisches Gleichgewicht für eine Reaktion  $R$  in der wässrigen oder organischen Phase:

$$\Delta_R \mu_i = \sum_{i=1}^S \nu_{i,R} \mu_i = 0 \quad (5)$$

Darin ist  $\nu_{i,R}$  der stöchiometrische Koeffizient einer an der Reaktion  $R$  teilnehmenden Spezies  $i$ .

### 2.1.2 Thermodynamische Grundlagen des Modells

Das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht bei der Reaktivextraktion von Säuren wird sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase wesentlich von chemischen Reaktionen bestimmt. Zur Erläuterung des in der vorliegenden Arbeit zur Korrelation und Vorhersage von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten verwendeten physikalisch-chemischen Modells ist in der Abbildung 1 das Phasengleichgewicht bei der Reaktivextraktion einer Monocarbonsäure mit Tri-n-octylamin schematisch dargestellt, d. h. es wird ein aus den Komponenten Säure (HS), Wasser (H<sub>2</sub>O), organisches Lösungsmittel (LM), Tri-n-octylamin (TnOA) und Salz (MX) bestehendes System betrachtet.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im System Monocarbonsäure (HS)/Wasser (H<sub>2</sub>O)/organisches Lösungsmittel (LM)/TnOA/(Salz (MX) bzw. Mineralsäure (HX)).

In der wässrigen Phase findet neben der Autoprotolyse des Wassers und der Dissoziationsreaktion der Karbonsäure auch eine Protonierung desamins statt. Salze von Mineralsäuren<sup>1</sup> werden in der wässrigen Phase als vollständig dissoziiert betrachtet.

<sup>1</sup>Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure werden unter dem Begriff Mineralsäuren zusammengefasst [5].