

# Chemická technika

## 07 – Fázové separace

Petr Zbořil

# Fázové separace

- Přechod složky mezi fázemi
  - Možnost chemických změn (reakce)
  - Pevnou a kapalnou
    - Extrakce
    - Adsorpce aj.
  - Nemisitelnými kapalinami
    - Extrakce
  - Kapalnou a plynnou
    - Absorpce a exsorbce
  - Pevnou a plynnou

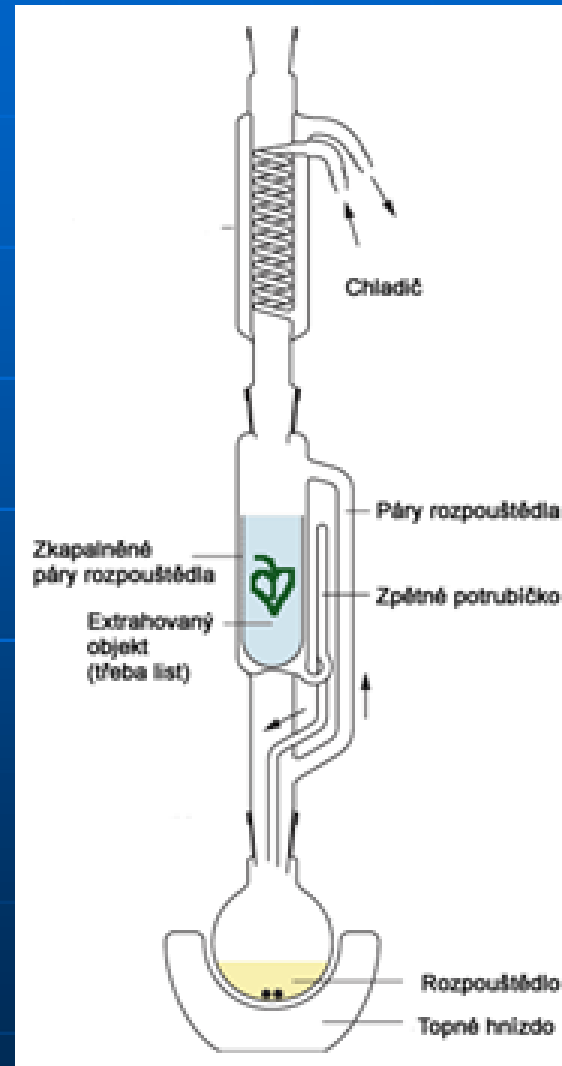
# Extrakce

- Separční metoda založená na kontaktu dvou makroskopicky zřetelně oddělených nemísitelných fází
- Slouží nejen k separaci, ale i k zakoncentrování analytu
- Extrakce mají veliký význam pro praktickou analýzu i pro preparativní účely
- Způsob podle účelu – získání extraktu x vyčištění extrahovaného materiálu

# Extrakce

## Solid – liquid

- $dm/dt = (K \cdot A \cdot (c_s - c)) / l$
- $dc/dt = ((K \cdot A \cdot (c_s - c)) / (l \cdot V))$
- $c = c_s (1 - e^{-(KAt/lV)})$
- Extraktory – Soxhlet



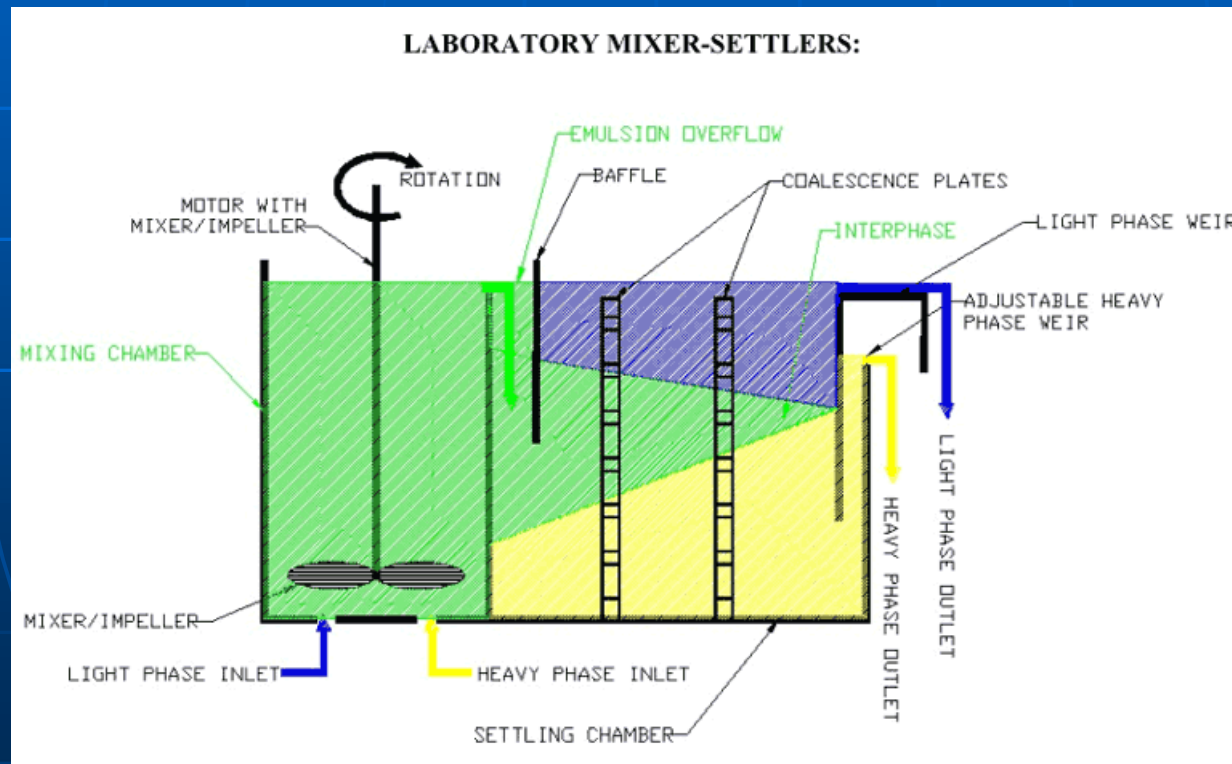
# Extrakce

## Liquid – liquid

- Extrakce primárního zdroje (fermentační kapaliny) nebo extrahovaného roztoku
- Vícenásobné extrakce – výběr extrakčních směsí
- Zředěné roztoky -           rozdělovací koeficienty
- $K_D = c_o/c_i$
- Zahuštěné roztoky -           grafické vyhodnocení binárních ev.  
ternárních směsí

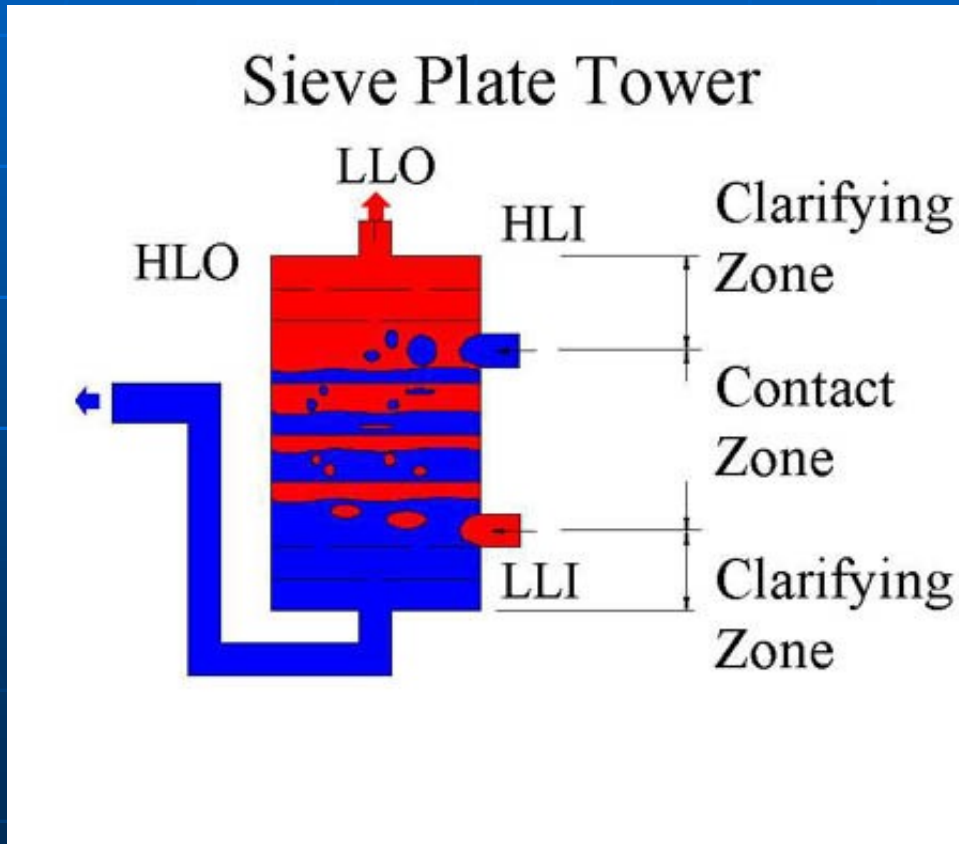
# Extrakce

- Jednoduchá zařízení – mísič – dělič
  - Vsádková, kontinuální



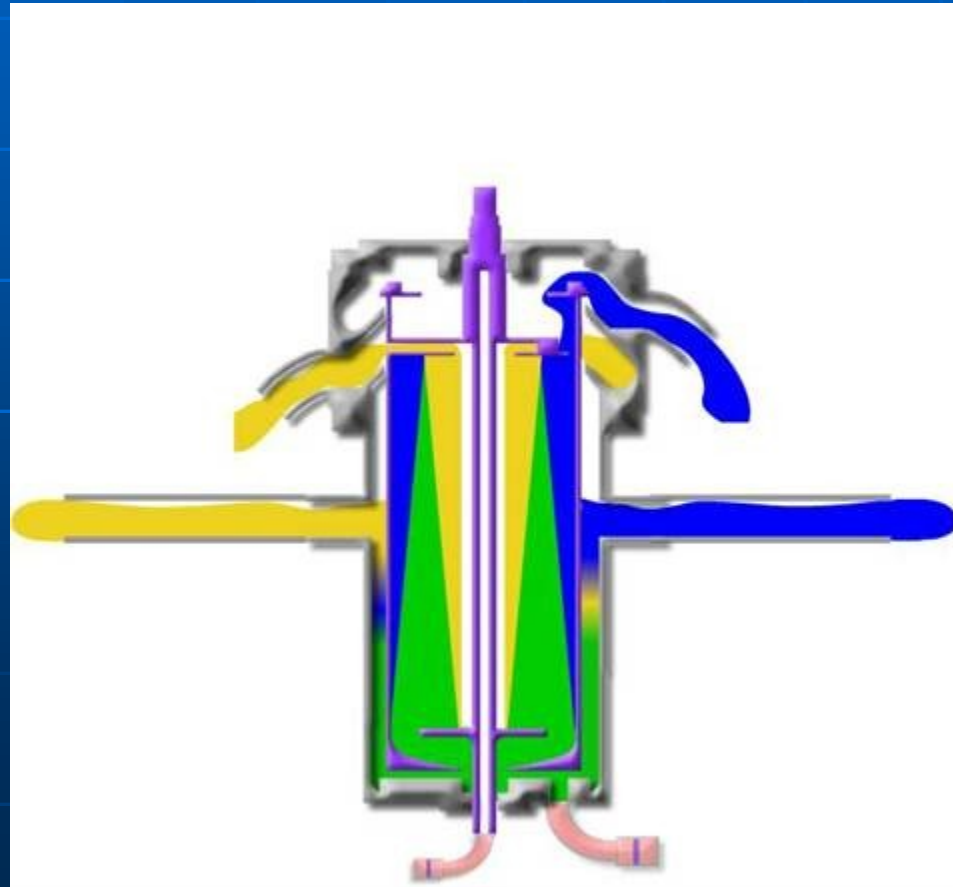
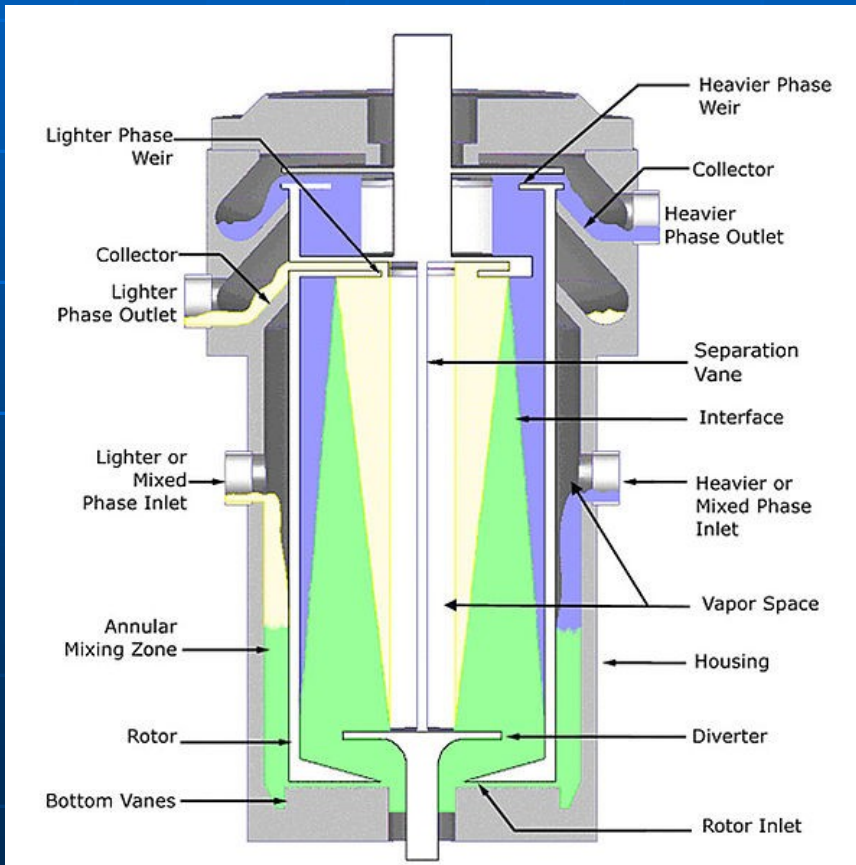
# Extrakce

- Kontinuální mísení a separace – sloupec



# Extrakce

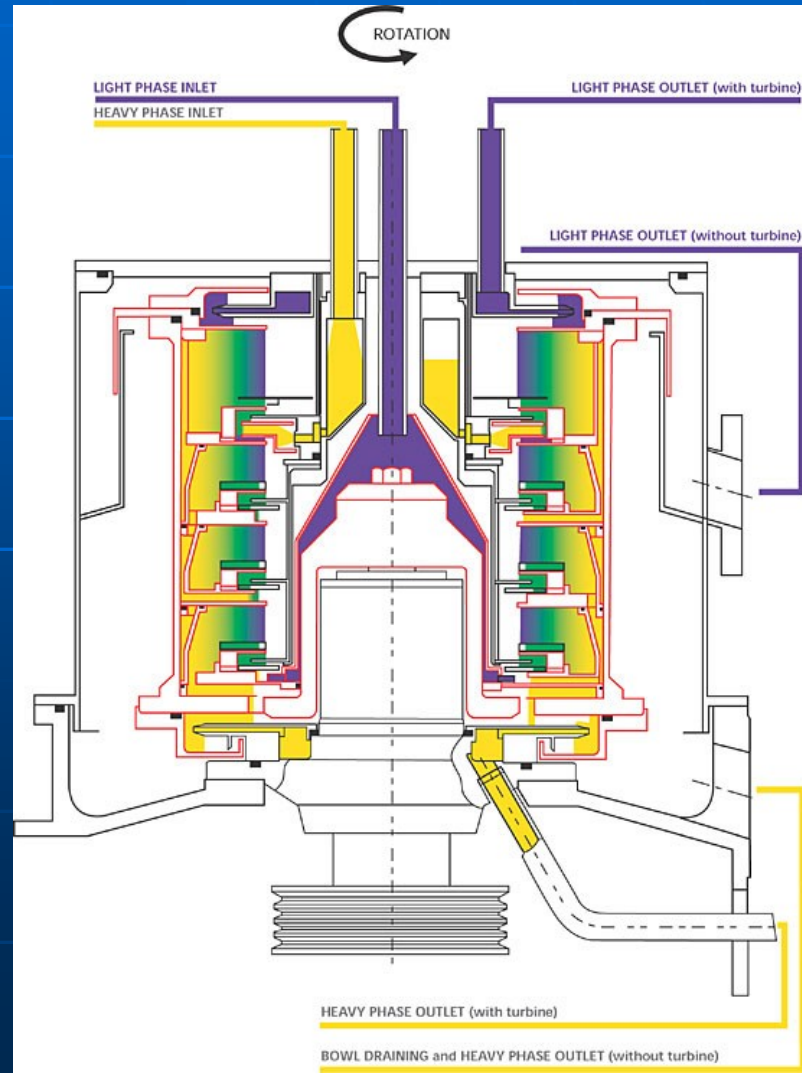
- Kontinuální mísení a separace – rotor
  - Jednostupňová





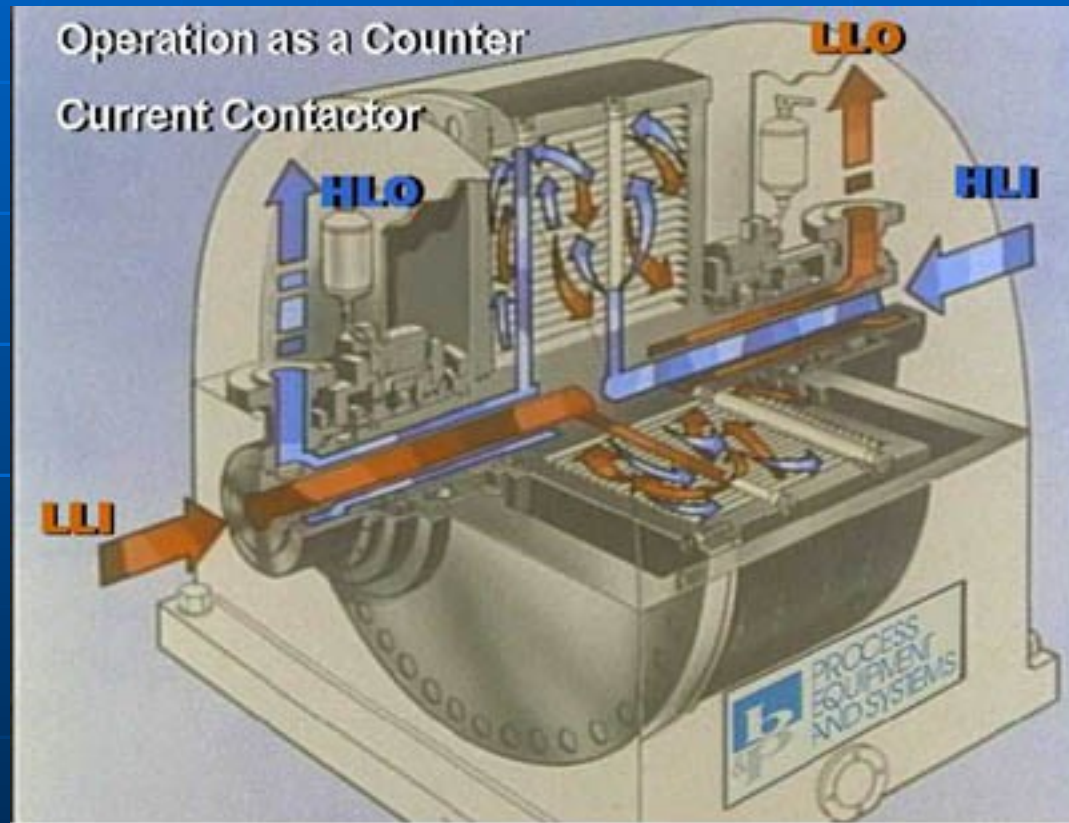
# Extrakce

- Kontinuální mísení a separace – rotor
  - Vícestupňová



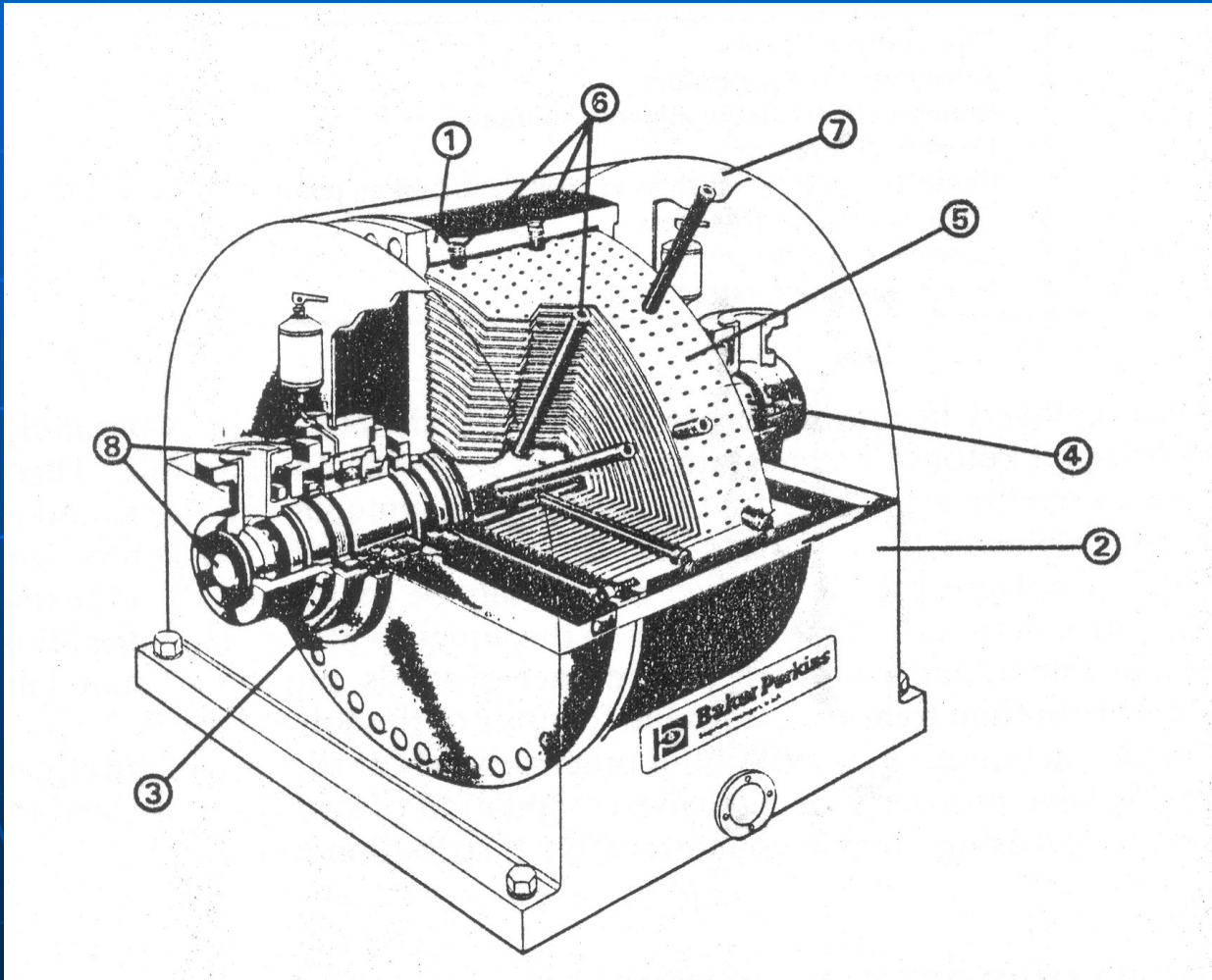
# Extrakce

- Kontaktor



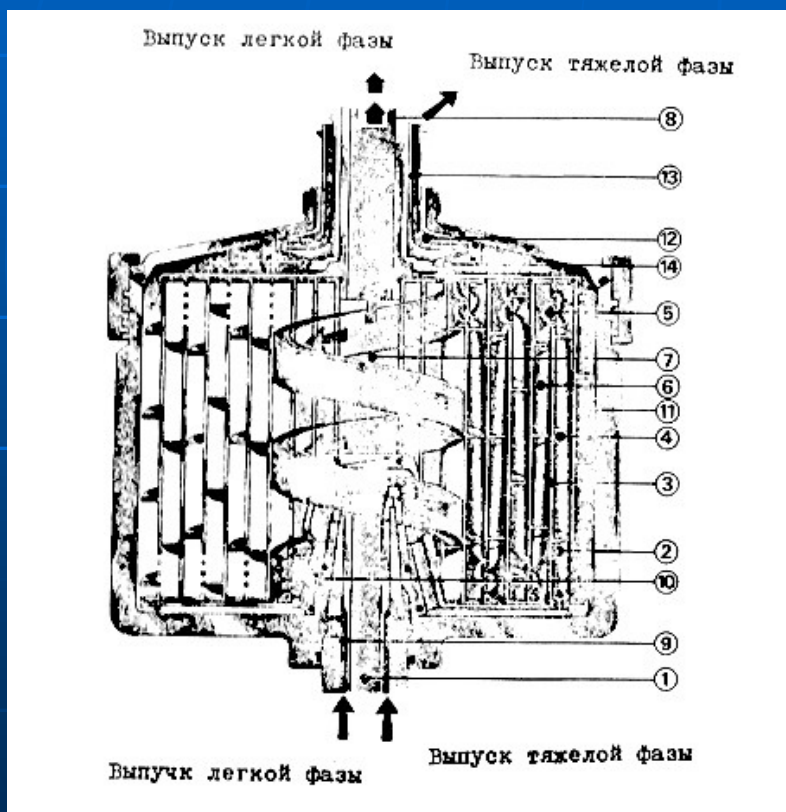
# Extrakce

- Kontaktor



# Extrakce

- Kontinuální mísení a separace – rotor
  - Vícestupňová



ALFA-LAVAL

Odstředivý extraktor ABE 216

#### Výhody

- vysoká účinnost extrakce
- snadné otevření a čištění
- malý stavební prostor
- možnost zpracování kapalin s velmi rozdílnými měrnými hmotnostmi

Těžká fáze vstupuje do rotoru středem a lehká fáze na obvodu. Vlivem odstředivé síly obě fáze postupují proti sobě v jednotlivých spirálách a opakovaně se tak mísí, přičemž probíhá vlastní extrakce.

#### Popis funkce

**Lehká kapalná fáze,** čerpaná vestavěným vstupním tlakovým čerpadlem, vstupuje do rotoru vstupním hrdlem /1/. Poté přechází do vnějšího extrakčního kanálu /2/, který je šroubovitě ovinut kolem vílcovité stěny /3/. Šroubovitý kanál je vytvořen ve vílcovité skoře aspirátovou překážkou /4/. Zde pod vlivem odstředivé síly, vznikající otáčením rotoru rychlostí 4500-6000 ot./min., proniká lehká kapalina kapalinou točící, která se napak přetlačí k vnější stěně kanálu. Lehká kapalina se mísí s protiproudící těžší kapalinou a obě pak protékají otvory /5/ ve vílcovité stěně na konci kanálu do dalšího směrem k ose rotoru sousedícího šroubovitěho kanálu /6/. Obě fáze se mísí také vlivem turbulencí, vznikající při rychlém vzájemném toku. Vzájemní se omdení obě fáze opět oddělují vlivem odstředivé síly. Protiprouděné mísení obou fází tak probíhá v celkem čtyřnásobně 28 metrů dlouhém systému kanálů až konečně lehká fáze vstoupí do sousedícího ukliďovacího kanálu, kde se zbaví zbytků těžší fáze. Pak opouští extraktor hrdlem /6/.

**Těžká kapalná fáze,** čerpaná samostatným tlakovým čerpadlem, vstupuje do extraktoru vstupním hrdlem /9/ a dutinou /10/ natéká do vnitřního kanálu. Zde je vrhána odstředivou silou k vnější stěně tohoto kanálu. Přičemž vzájemně proniká lehké fázi. Těžká fáze pak opět nastupuje otvory /5/ do nejbližšího vnějšího kanálu a tak postupně až do okružního separačního kanálu /11/, kde se zbavuje zbytků lehké fáze a vestavěným výstupním čerpadlem /12/ je pak vytlačována do výstupního hrdla /13/. Výstupní čerpadlo "parking drive" pracuje na principu odstředivého tzv. Impellerového čerpadla, na rozdíl od něho však zde oběrné komory čerpadla jsou pevně a rotující kapalina je do nich "vtlačována" vlastní kinetickou energií a získává tak tlak, pod kterým pak opouští extraktor.

# Extrakce

- Kontakory v serii

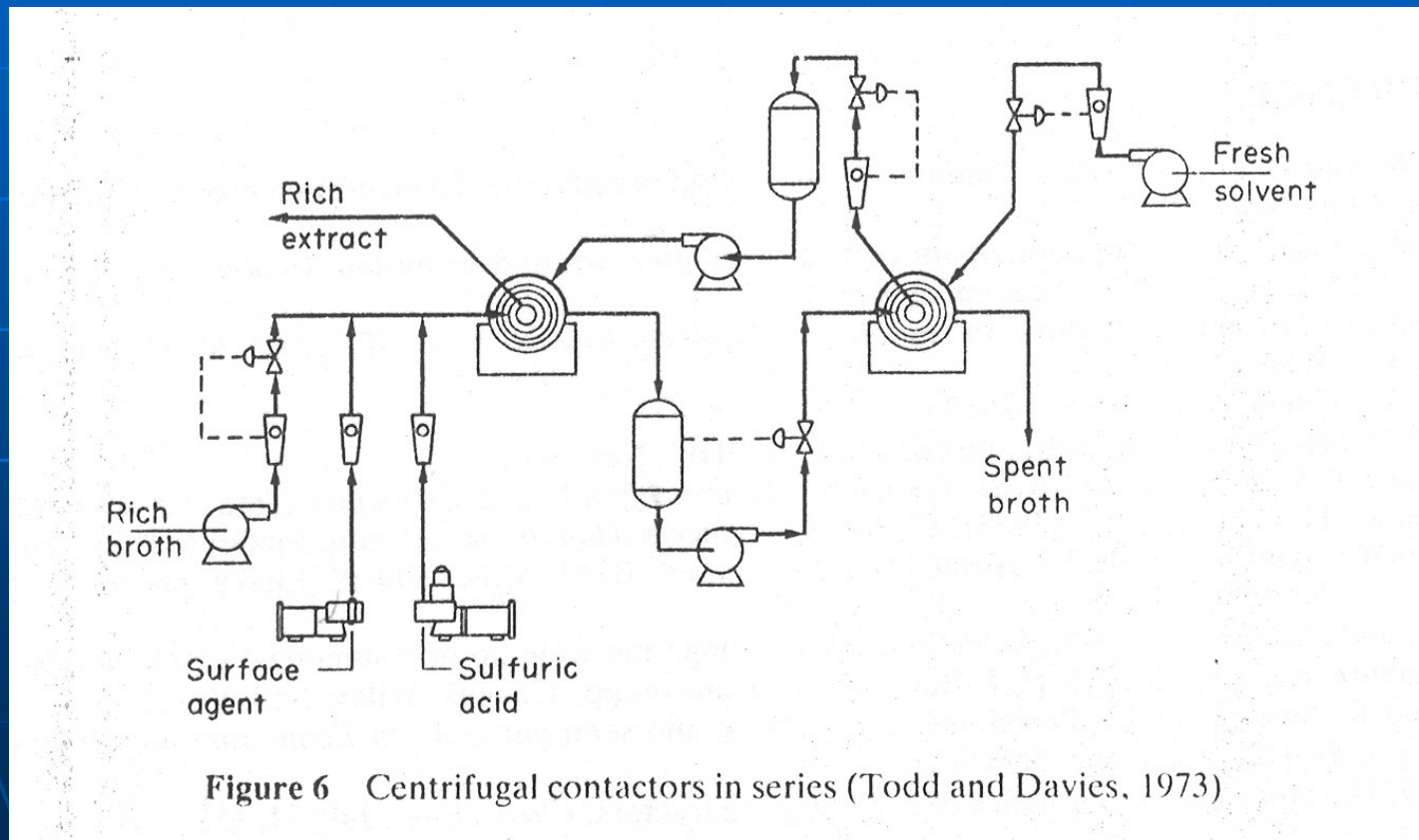
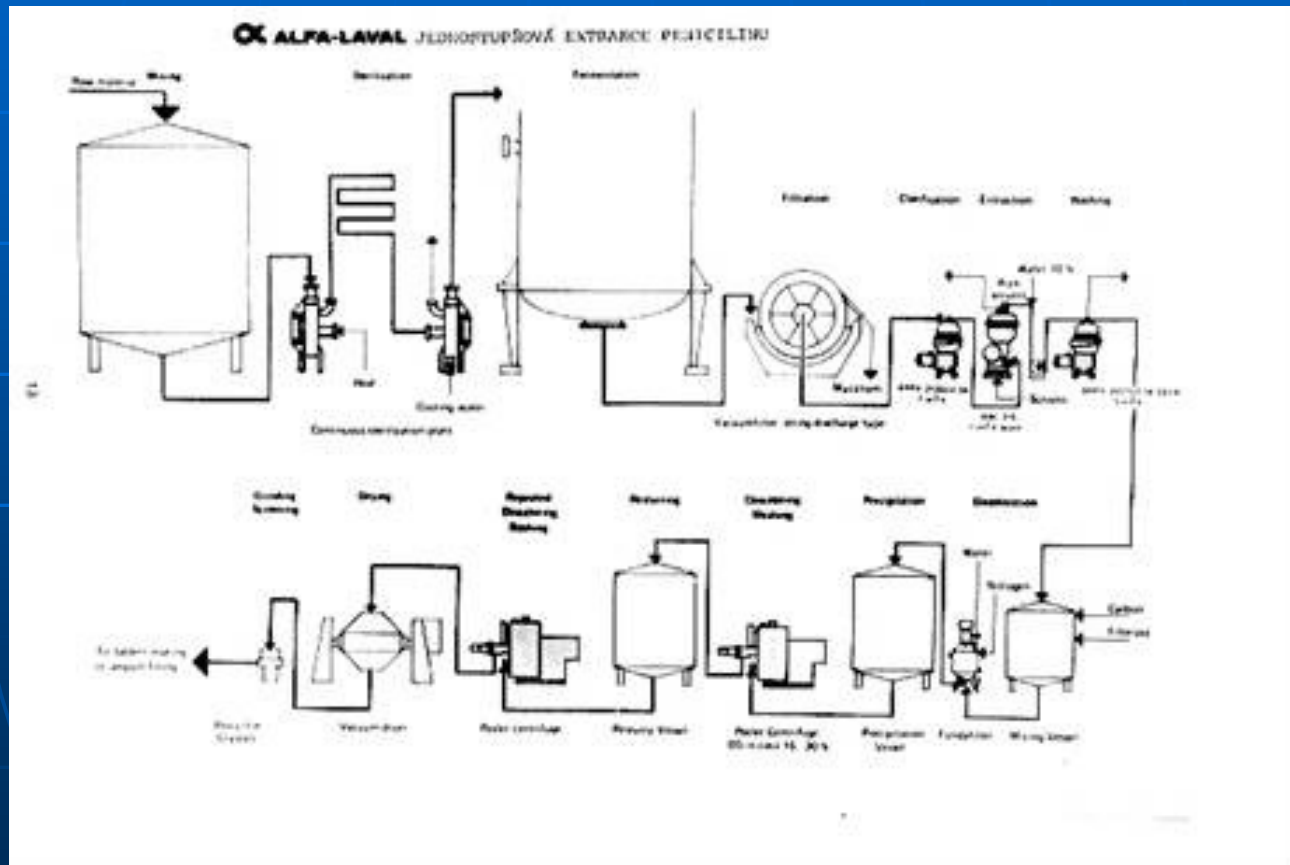


Figure 6 Centrifugal contactors in series (Todd and Davies, 1973)



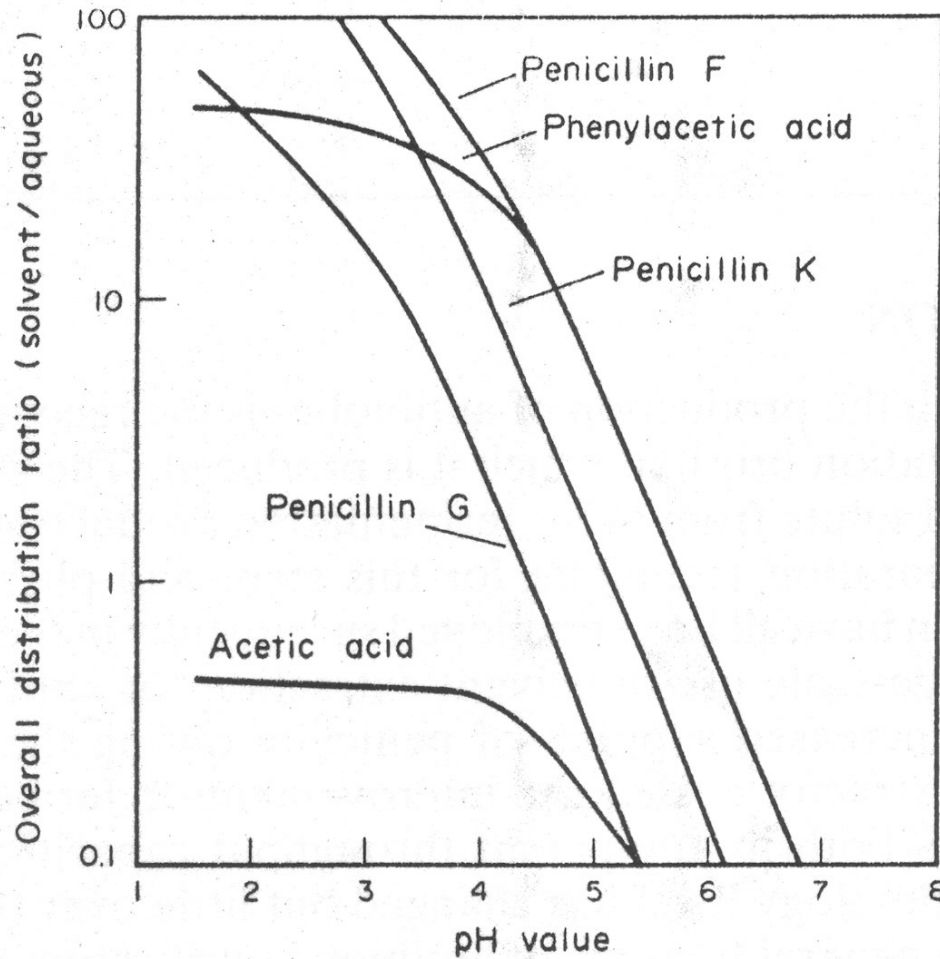
# Extrakce

- V izolaci penicilinu



# Extrakce

- V izolaci penicilinu



# Extrakce

- Izolace antibiotik

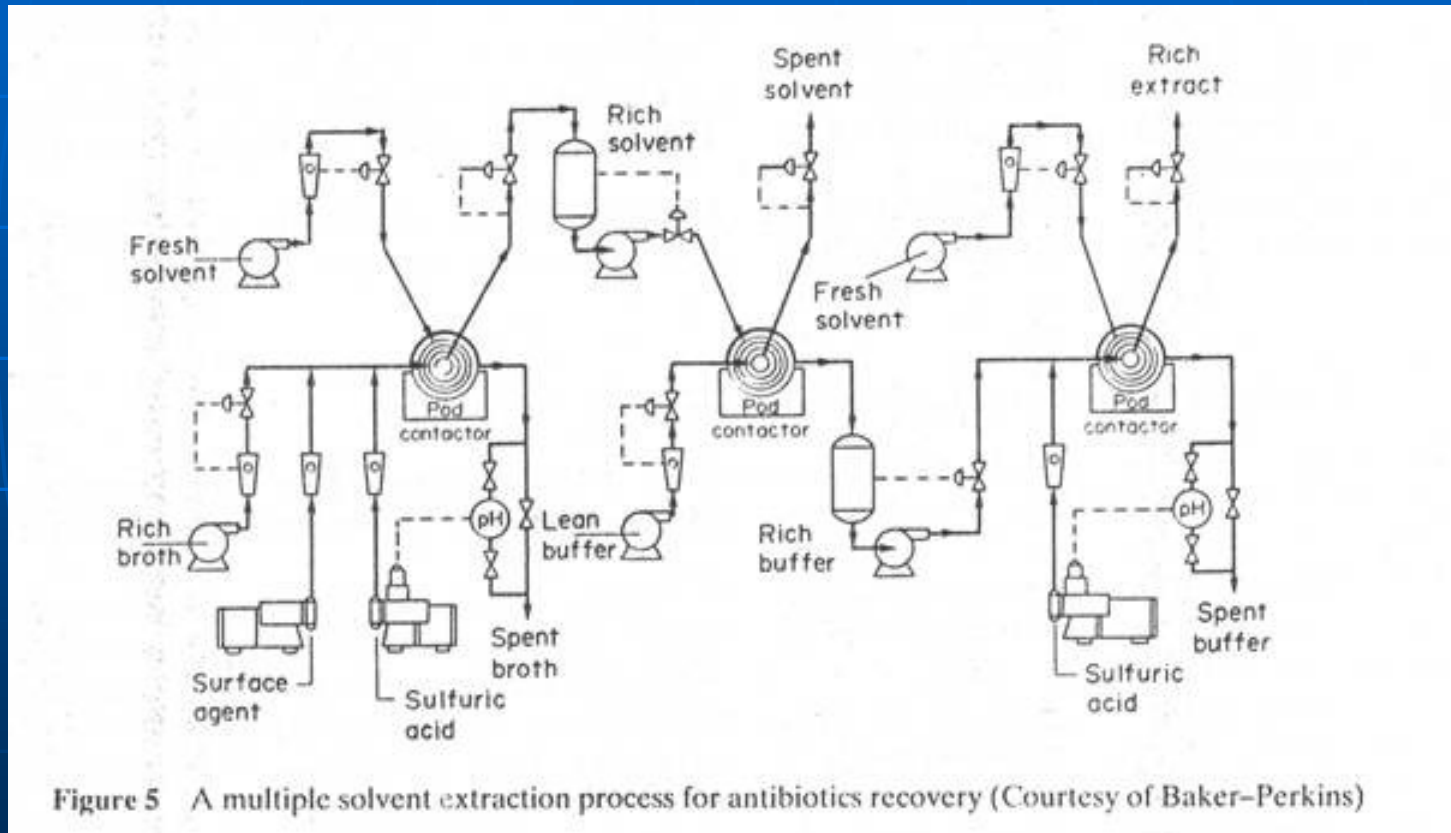


Figure 5 A multiple solvent extraction process for antibiotics recovery (Courtesy of Baker-Perkins)



# Extrakce

- Extrakce enzymu

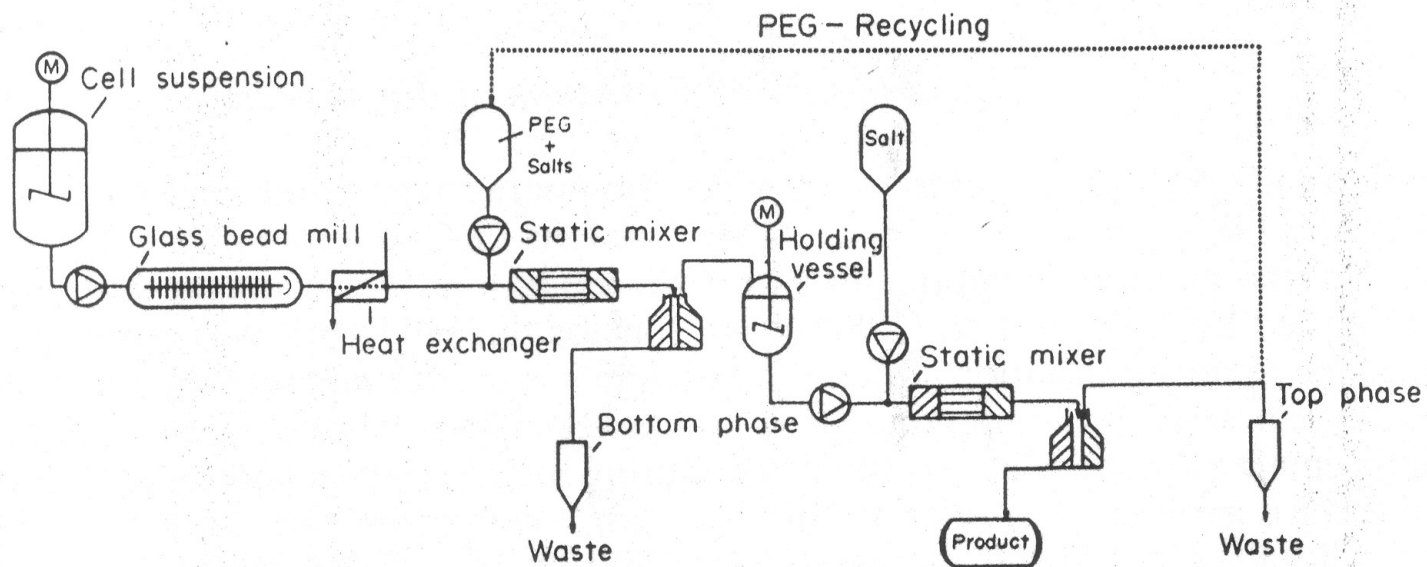


Figure 6 Flow diagram of a continuous enzyme extraction process

# Extrakce

## ■ Dvoufázové systémy

- Též pro heterogenní reakce

**Table 1** Selected List of Two-phase Systems Formed by Incompatibility of Neutral Polymers in Water

Polypropylene glycol	- methoxypolyethylene glycol - polyethylene glycol - polyvinyl alcohol - polyvinylpyrrolidone - hydroxypropyl dextran - dextran
Polyethylene glycol	- polyvinyl alcohol - polyvinylpyrrolidone - dextran - Ficoll
Polyvinyl alcohol	- methylcellulose - hydroxypropyl dextran - dextran
Polyvinylpyrrolidone	- methylcellulose - hydroxypropyl dextran - dextran
Methylcellulose	- hydroxypropyl dextran - dextran
Ethylhydroxyethylcellulose	- dextran
Hydroxypropyl dextran	- dextran
Ficoll	- dextran

# Extrakce

## ■ Dvoufázové systémy

Table 3 Selected List of Published Phase Diagrams and Binodales of Aqueous Two-phase Systems

<i>P</i> (1)	<i>P</i> (2)	<i>Salt</i>	<i>T</i> (°C)	<i>References</i>
PEG 20000	Crude dextran	—	20	Wennersten <i>et al.</i> , 1983
PEG 20000	Dextran-T 500	—	20	Schürch <i>et al.</i> , 1981
PEG 6000	Dextran D 68 (MW $2.2 \times 10^6$ )	—	20	Albertsson, 1971
PEG 6000	Dextran D 68 (MW $2.2 \times 10^6$ )	—	0	Albertsson, 1971
PEG 6000	Dextran-T 500	—	20	Albertsson, 1971
PEG 6000	Dextran-T 500	—	4	Albertsson, 1971
PEG 6000	Dextran-T 500	—	0	Albertsson, 1971
PEG 4000	Crude dextran	—	20	Kroner <i>et al.</i> , 1982a
PEG 4000	Dextran-T 500	—	20	Albertsson, 1971
PEG 4000	Dextran-T 500	—	0	Albertsson, 1971
PEG 20000	—	Potassium phosphate	20	Albertsson, 1971
PEG 6000	—	Potassium phosphate	20	Albertsson, 1971
PEG 6000	—	Potassium phosphate	0	Albertsson, 1971
PEG 4000	—	Potassium phosphate	20	Albertsson, 1971
PEG 4000	—	Potassium phosphate	0	Albertsson, 1971
PEG 1540	—	Ammonium sulfate	20	Albertsson, 1971
PEG 4000	—	Ammonium sulfate	20	Albertsson, 1971
PEG 4000	—	Magnesium sulfate	20	Albertsson, 1971

# Extrakce

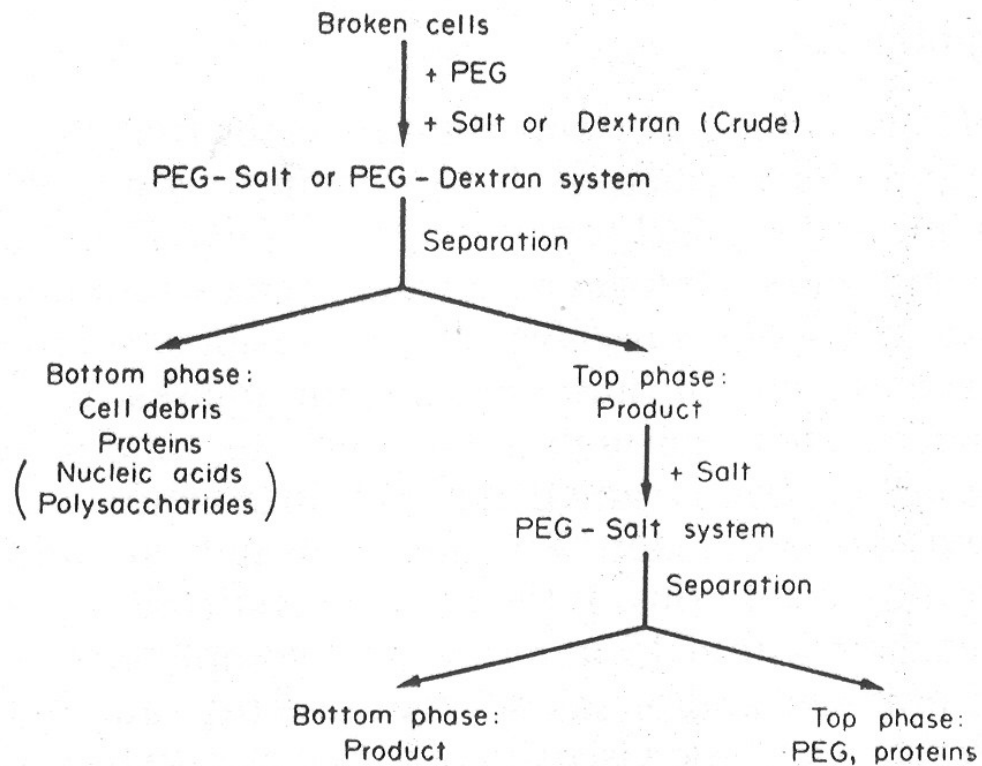
## ■ Dvoufázové systémy – příklady

<i>Enzyme</i>	<i>Organism</i>	<i>Two-phase system</i>	<i>Purification factor</i>	<i>Yield (%)</i>
Catalase	<i>Candida boidinii</i>	PEG dextran	—	81
Formaldehyde dehydrogenase		PEG dextran	—	94
Formate dehydrogenase		PEG salt	1.5	94
Isopropanol dehydrogenase		PEG salt	2.6	98
$\alpha$ -Glucosidase	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	PEG salt	3.2	95
Glucose-6-phosphate dehydrogenase		PEG salt	1.8	91
Hexokinase		PEG salt	1.6	92
Glucose isomerase	<i>Streptomyces species</i>	PEG salt	2.5	86
Leucine dehydrogenase	<i>Bacillus species</i>	PEG salt	1.3	98
Alanine dehydrogenase		PEG salt	2.6	98
Glucose dehydrogenase		PEG salt	2.3	95
$\beta$ -Glucosidase	<i>Lactobacillus species</i>	PEG salt	2.4	98
D-Lactate dehydrogenase		PEG salt	1.5	95
L-Hydroxy isocaproate dehydrogenase		PEG salt	1.6	98
Glucose-6-phosphate dehydrogenase	<i>Leuconostoc mesenteroides</i>	PEG salt	7.3	94
Fumarase	<i>Brevibacterium species</i>	PEG salt	7.5	83
Phenylalanine dehydrogenase		PEG salt	1.5	99
Aspartate- $\beta$ -decarboxylase	<i>Pseudomonas dacunhae</i>	PEG salt	1.1	100
Fumarase	<i>Escherichia coli</i>	PEG salt	3.4	93
Aspartase		PEG salt	6.6	96
Penicillinacylase		PEG salt	8.2	90
$\beta$ -Galactosidase		PEG salt	12.0	75
Pullulanase	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	PEG dextran	2.0	91
1,4- $\alpha$ -Glucanphosphorylase		PEG dextran	1.2	85

<sup>a</sup> With the exception of  $\beta$ -galactosidase (Veide *et al.*, 1983) all data from the Department of Enzyme Technology, GBF (H. Hustedt, K. H. Kroner, U. Mengé, H. Schütte, published and unpublished results).

# Extrakce

## ■ Extrakce proteinu



**Figure 3** General scheme for the extraction of intracellular proteins

# Superkritická fluidní extrakce - SFE

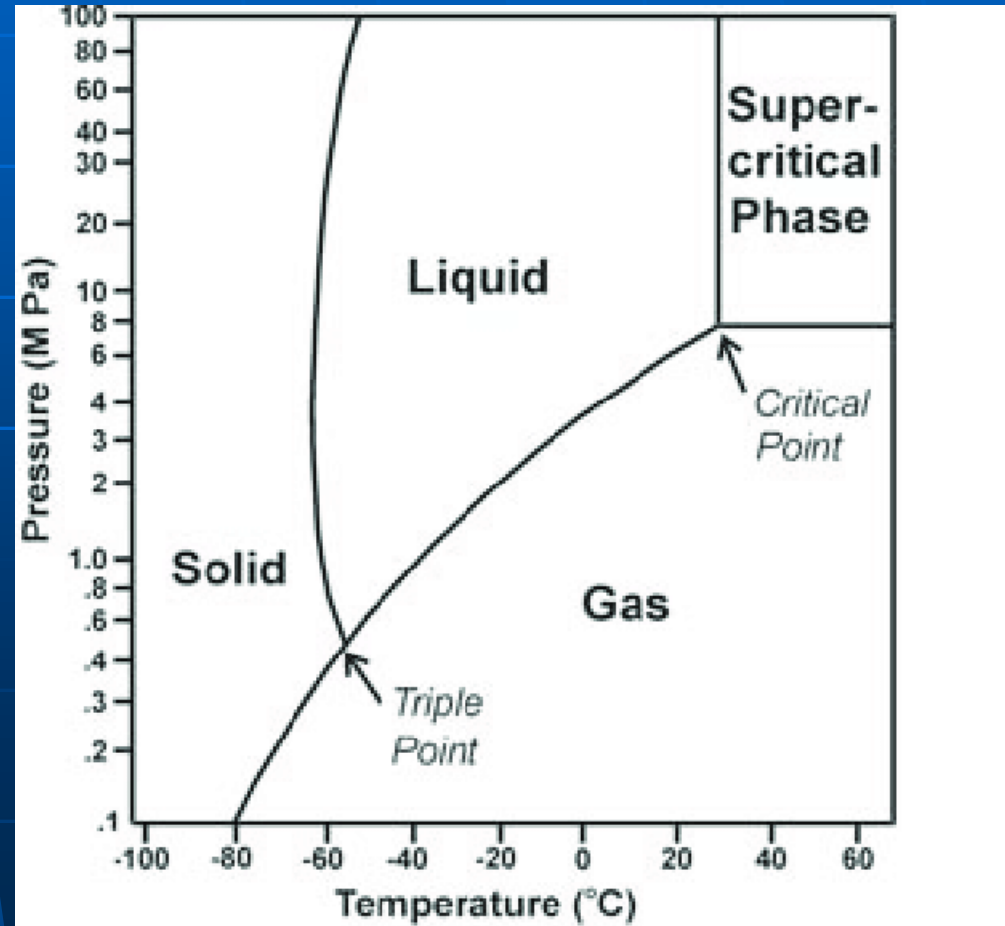
- Extrakce superkritickou kapalinou (kapalinou v nadkritickém stavu)
- Má-li plyn teplotu vyšší než je jeho kritická teplota, nemůže být zkapalněn žádným tlakem
- Při vysokém tlaku (desítky MPa) však tento plyn přechází do stavu nadkritické kapaliny
- Nadkritická kapalina má některé vlastnosti typické pro plyny (malá viskozita), ale jiné spíše pro kapaliny (vyšší hustota)
- Díky nízké viskozitě superkritická kapalina snadno proniká vzorkem tuhé látky



# Superkritická fluidní extrakce - SFE

- Nejčastěji se pro SFE používá  $\text{CO}_2$  v nadkritickém stavu
- $\text{CO}_2$  je vhodný k extrahování nepolárních látek
- Po skončení extrakce lze superkritický  $\text{CO}_2$  oddělit od směsi odpařením

- *Fázový diagram  $\text{CO}_2$*



# Superkritická fluidní extrakce - SFE

	Density	Diffusivity	Viscosity
	(g/cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>2</sup> /sec)	(g/cm/sec)
Gas	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-4}$
Liquid	1.0	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-2}$
Supercritical fluid	$3 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$

- Vlastnosti tekutin



# Superkritická fluidní extrakce - SFE

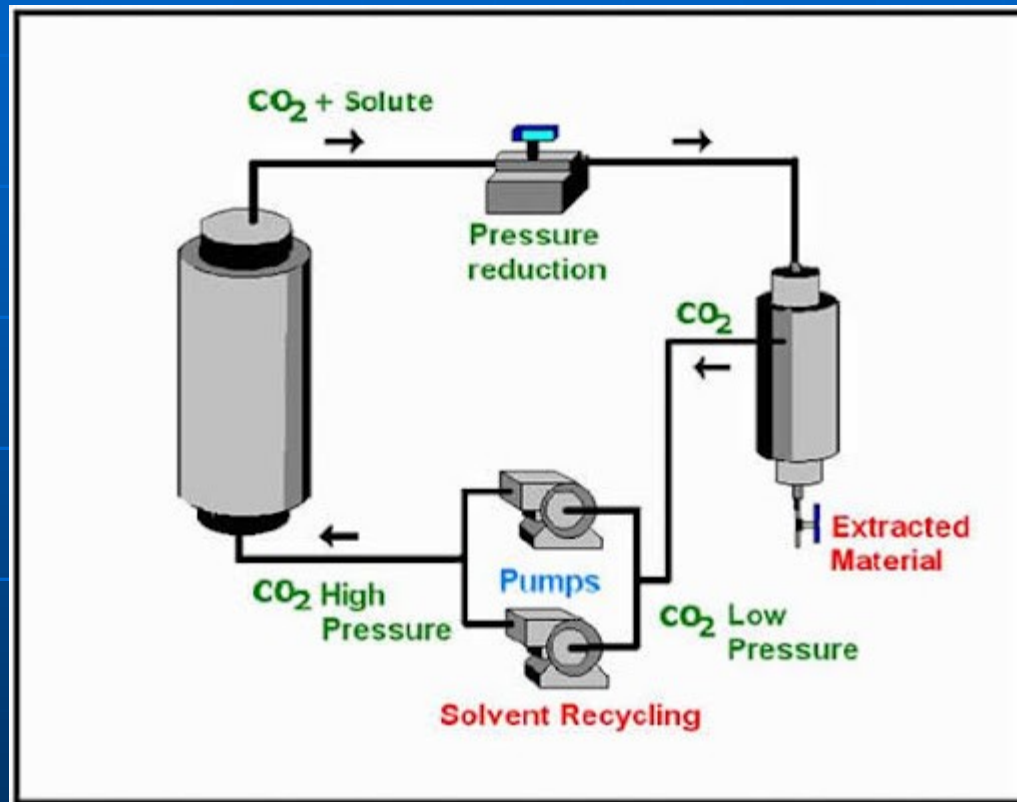
## *Supercritical Fluid Extraction*

**Table 1** Possible Supercritical Solvents for Biochemical Products

<i>Compound</i>	<i>Critical temperature (°C)</i>	<i>Critical pressure (atm)</i>
Carbon dioxide	31.1	73
Ethane	32.3	48
Ethylene	9.5	49
Nitrous oxide	36.5	70
Trifluoromethane	25.9	46

- SF vhodné pro biotechnologické aplikace

# Superkritická fluidní extrakce - SFE



- Schematické znázornění pro izolaci, užívá se i pro analýzu (chromatografie)

# Superkritická fluidní extrakce - SFE



- Průmyslové zařízení

# Absorpce

- Pohlcování (do druhé fáze) – opak extrakce
- Typicky plyny do kapaliny
- Exotermní pochod, může zahrnovat chemickou reakci – chemisorpce
- Odstranění kontaminujících příměsí z plynu – odsiřování
- Zachycení cenných komponent (pak desorpce)

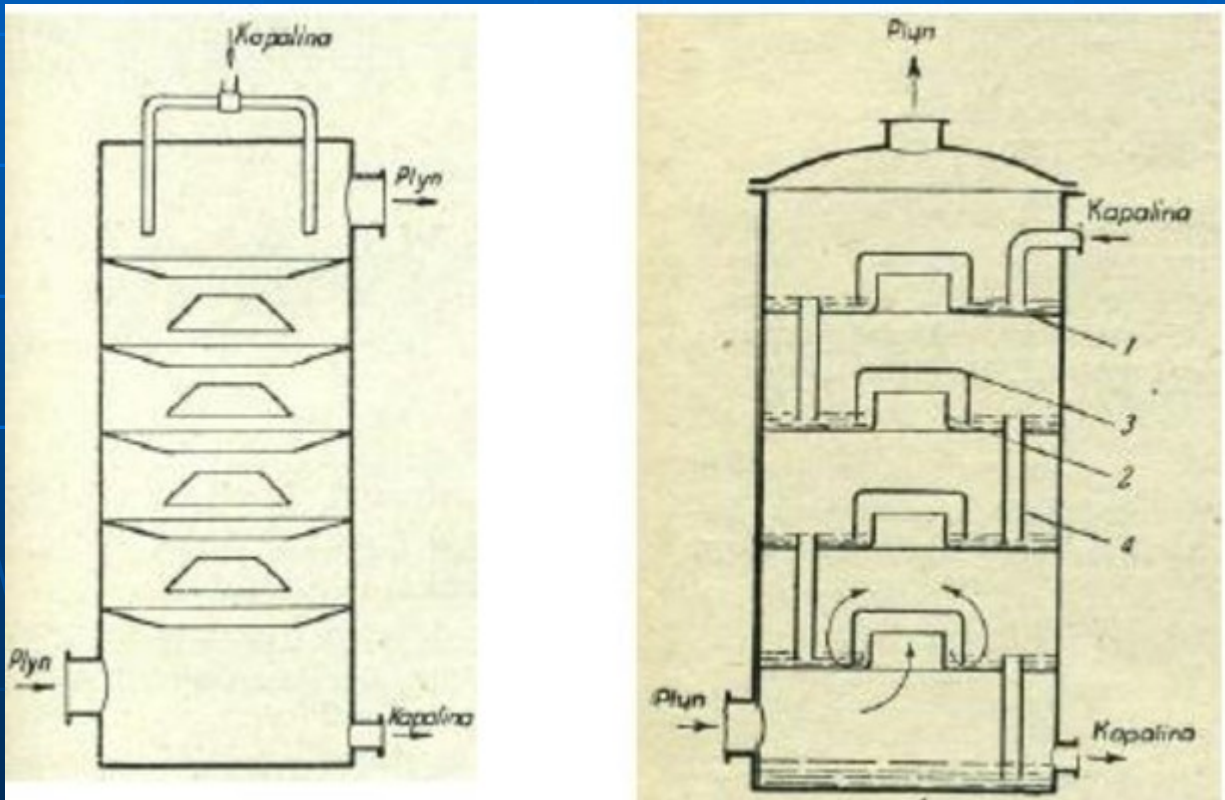
# Absorpce

## ■ Zařízení

- Povrchové absorbéry – celarie
  - Snadno rozpustné plyny, reagují s kapalinou apod.
  - Chlazení
- Absorbéry s mechanickým rozstříkáváním kapaliny
  - Bez výplně
  - S výplní
    - Nepřerušená kolona
    - Patrová kolona

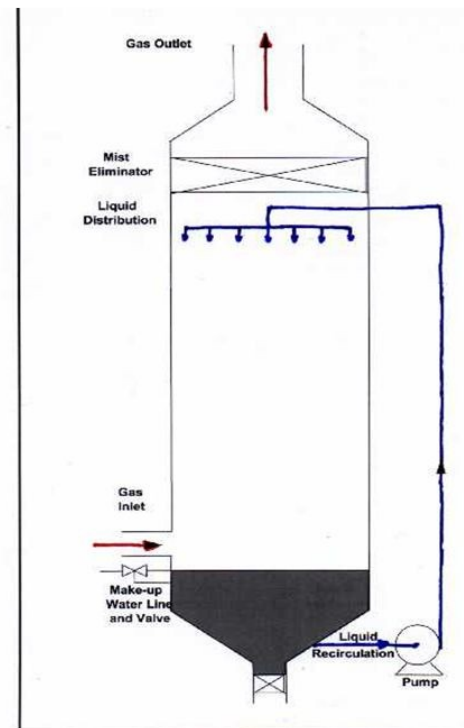
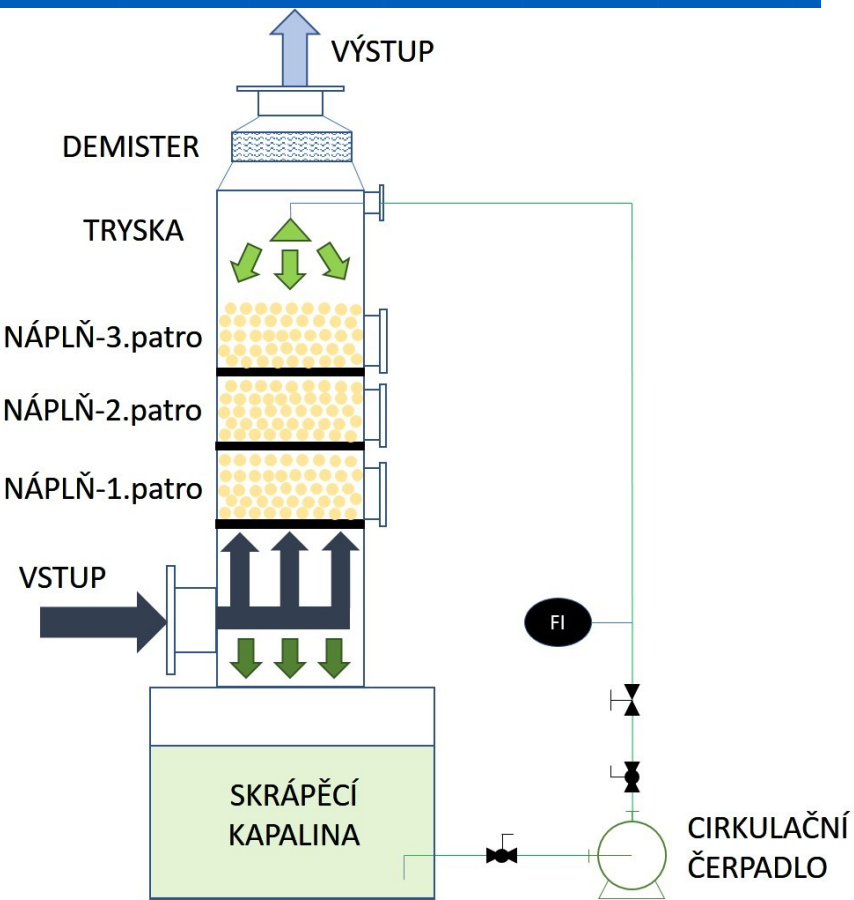
# Absorpce

- Povrchové absorbéry – celarie



# Absorpce

## ■ Absorbéry s mechanickým rozstřikováním kapaliny



### Bezvýplňový sprchový absorbér

- přímé sprchování plynu
- recyklace a regenerace média

Fig. 4.36: Spray chamber  
[from Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th ed., Williams D. A., 2001 #34]



# Absorpce

## ■ Desorpce

- Dodání tepla – endotermní pochod
- Ochuzovací kolony – inertní plyn (vzduch, pára)
- Destilace, rektifikace

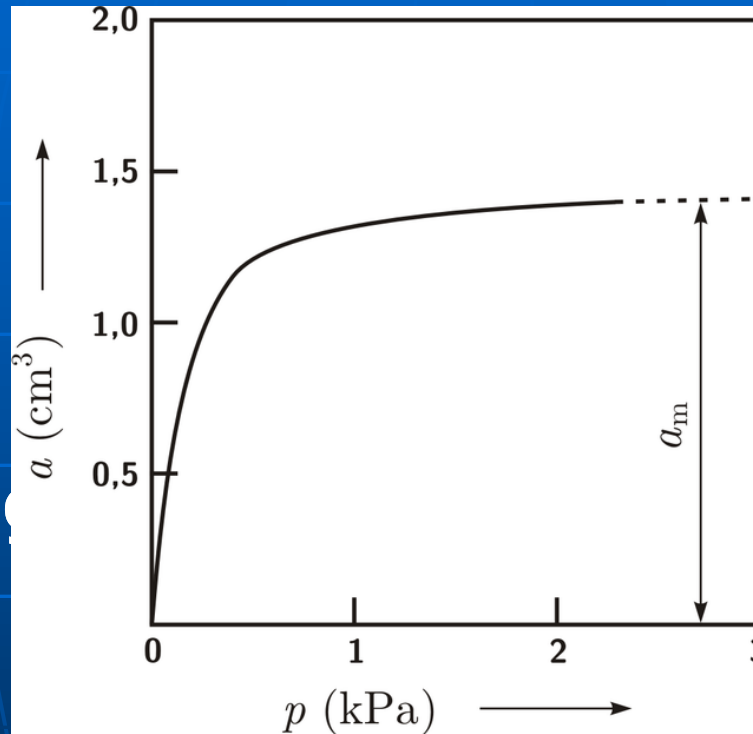


# Adsorpce a desorpce

- Separace a čištění
  - izolace produktu nebo odstranění balastu
- Adsorbenty – C, hlínky,  $\text{SiO}_2$
- $a = a_{\text{max}} \cdot b \cdot p / (1+bp)$ 
  - $p$  = tlak (plyn) ev. koncentrace
- $C_a = k (V (C_0 - C_{\text{eq}}))$ 
  - $C_a = f(C_0)$  - izotermy

# Adsorpce a desorpce

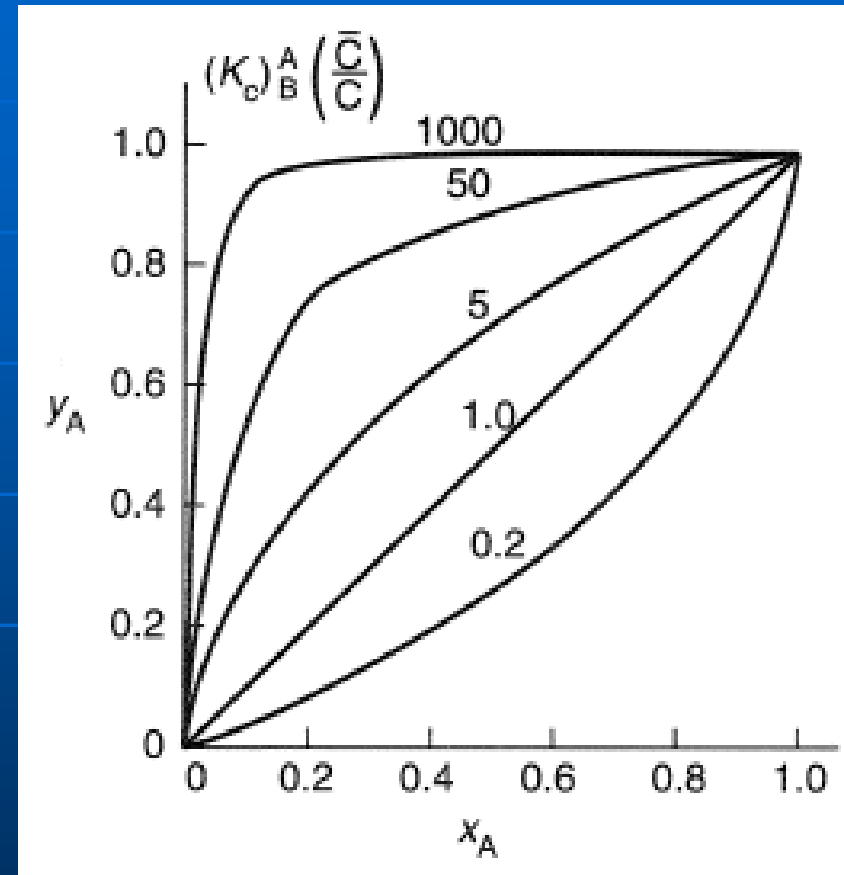
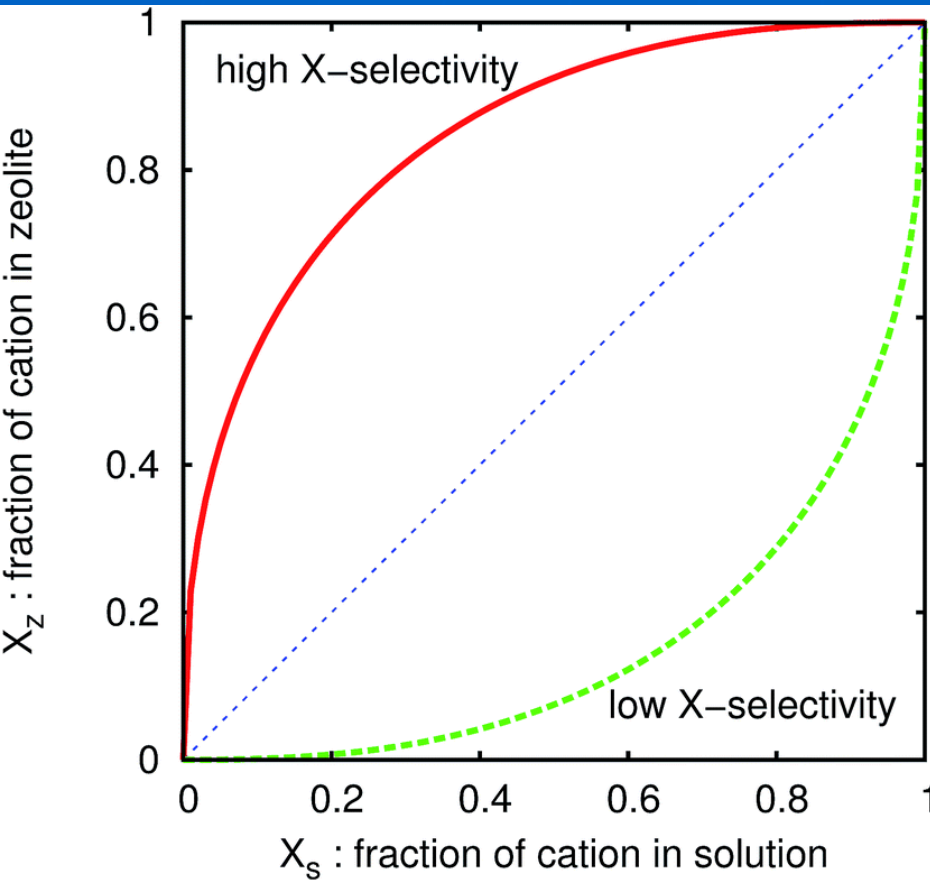
- Langmuir



# Iontoměniče

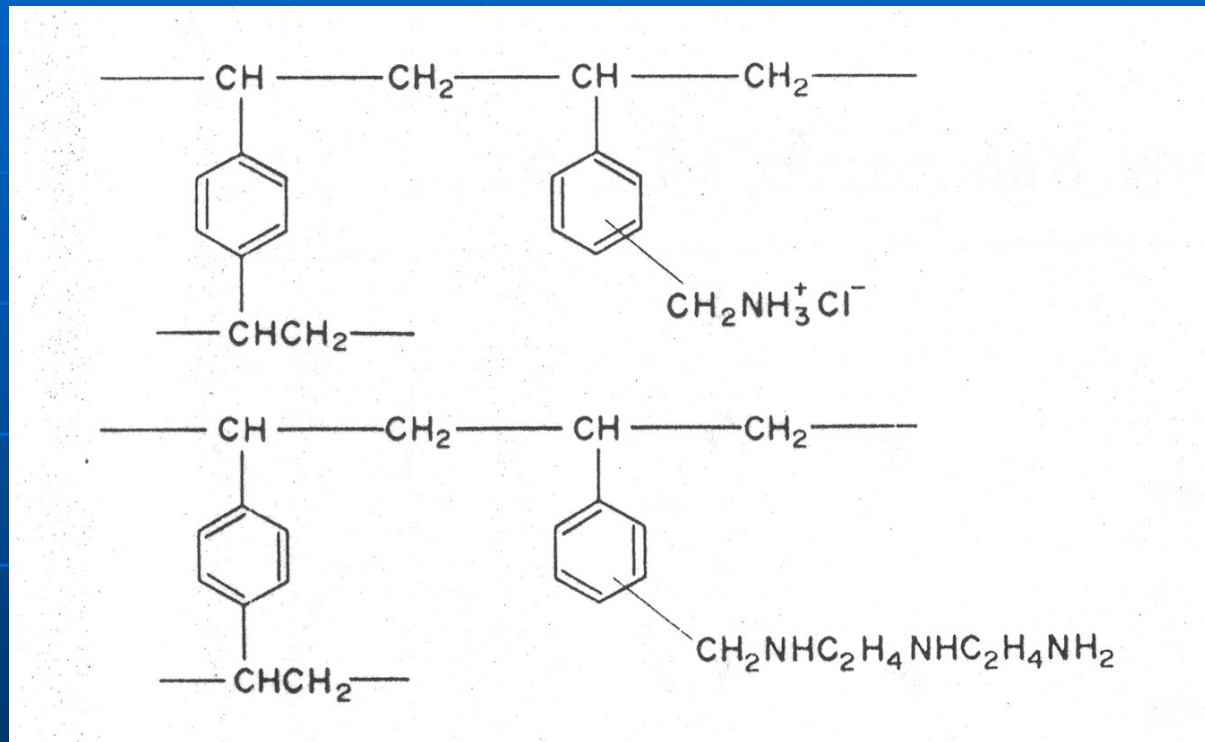
- Vazba a disociace iontů – výměna
  - Chemická interakce
  - Ustavení a porušování rovnováh
- $K_D = (A/B)_l \cdot (B/A)_s$
- Distribuční izotermy strmé – saturace

# Iontoměniče



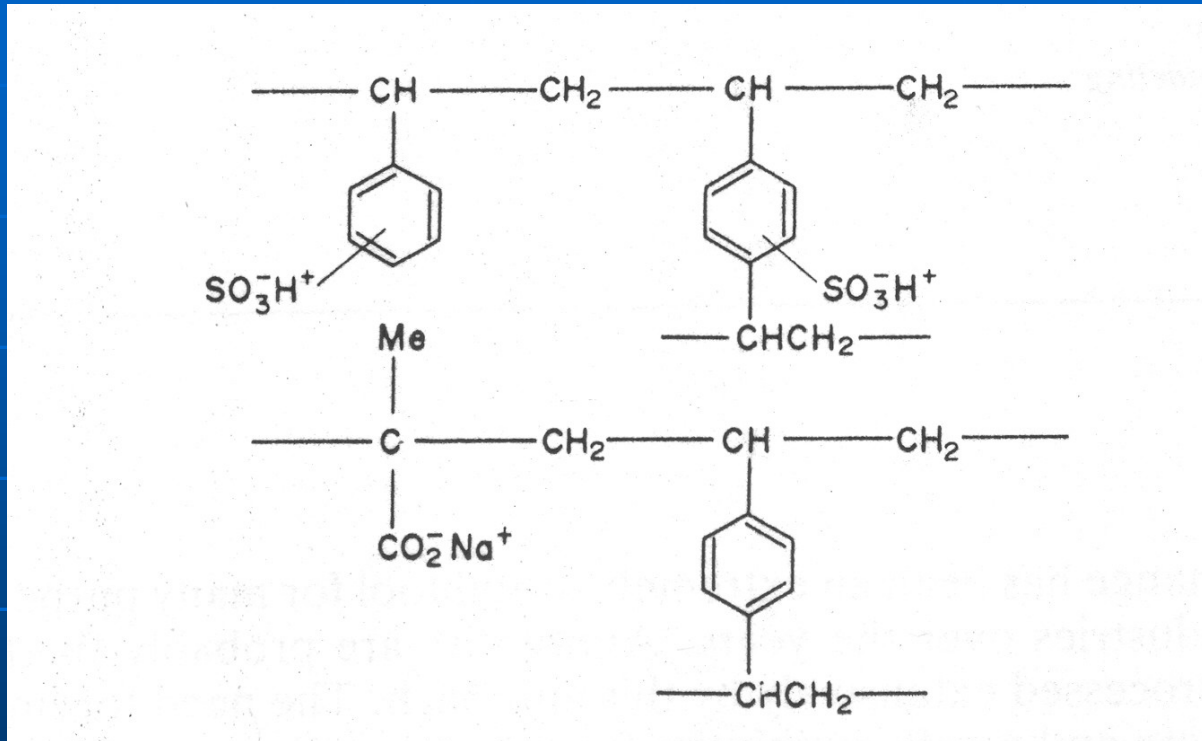
- Distribuční izotermy – různé konstanty selektivity

# Iontoměniče



- Anex – aminometyl-PS-DVB

# Iontoměniče



- Katex na bázi sulfonovaného PS-DVB a PMA-DVB

# Iontoměniče

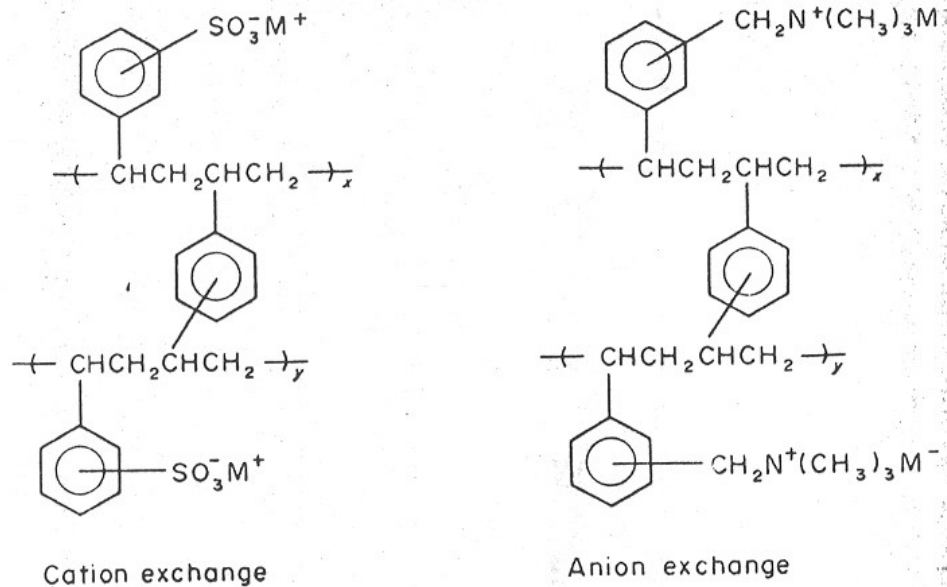


Figure 2 Schematic representation of ion-exchange resins

- Schema katexu a anexu

■ Děkuji za pozornost