

کاربرد تقطیر واکنشی جهت آگیری از اتانول توسط کاتالیست جامد اسیدی

علی کارگری¹، زهرا همراهی²

1. استادیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر

2. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

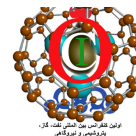
چکیده

در دهه های اخیر سیستم تقطیر واکنشی به منظور بهینه سازی فرآیندهای شیمیایی با توجه به پیشرفت های صنایع شیمیایی مطرح شده است. اجتماع تقطیر و واکنش در یک فرآیند واحد چند منظوره را تقطیر واکنشی می گویند. اغلب وقتی کاتالیست ناهمگن بکار برده می شود اصطلاح تقطیر کاتالیستی استفاده می شود، اما هر دو فرآیند را تقطیر واکنشی می گویند که به اختصار RD نامیده می شوند. تقطیر واکنشی دارای مزایای فراوانی از جمله: غلبه بر محدودیت تعادل شیمیایی، گزینش پذیری بالا، کاهش تجهیزات و . . . می باشد. در این پژوهش تقطیر واکنشی برای آگیری اتانول توسط کاتالیست اسیدی جامد به کار برده شده است. این کاتالیست یک پلیمر جامد با قدرت اسیدی بالا می باشد. در این پژوهش اثر پارامترهای دما، زمان، مقدار کاتالیست و نیز محل قرار گیری کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار کاتالیست و با افزایش دما میزان آگیری افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: تقطیر واکنشی - آگیری - اتریفیکاسیون - دی اتیل اتر

1- دانشگاه صنعتی امیرکبیر واحد ماهشهر (Ali_Kargari@yahoo.com)

2- دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه (Z_Hamrahi64@yahoo.com)



1- مقدمه

در فرآیندهای صنایع شیمیایی، واکنش شیمیایی و تصفیه محصول مطلوب توسط تقطیر، معمولاً بطور متوالی صورت می گیرد. در خیلی از موارد، انجام این فرآیند شیمیایی با ساختار کلاسیک می تواند قابل اهمیت باشد که توسط اجتماع تقطیر و واکنش در یک فرآیند واحد چند منظوره بهبود می یابد. این اجتماع به اصطلاح تقطیر واکنشی است، که به اختصار RD نامیده می شود [1، 2]. اغلب وقتی کاتالیست بکار برده می شود اصطلاح تقطیر کاتالیستی استفاده می شود. بعنوان مثال مزایای این اجتماع، غلبه بر محدودیت تعادل شیمیایی می باشد، گزینش پذیری افزایش می یابد، گرمای واکنش می تواند آن برای تقطیر استفاده شود و آزنوتروپ مخلوط ها می تواند نسبت به فرآیندهای غیر تقطیر واکنشی آسان تر جداسازی شود. افزایش کارایی فرآیند و کاهش سرمایه گذاری و کاهش قیمت عملیات نتایج مستقیم این رویکرد هستند [3، 4]. تقطیر واکنشی جهت تعیین شرایط بهینه جهت دستیابی به راندمان و گزینش پذیری بالا و همچنین برای بیان چگونگی غلبه بر محدودیت های ناشی از تعادل شیمیایی جهت افزایش بازده و برای انجام عملیات تولید و جداسازی محصول در یک سیستم واحد بطور همزمان بکار برده می شود. بطور کلی در این طرح هدف بهبود گزینش پذیری و افزایش کسر تبدیل مواد اولیه می باشد که به دنبال افزایش این دو فاکتور راندمان بطور چشمگیری افزایش می یابد [5]. تولید سوخت بایودیزل از اولئیک اسید و متانول نمونه ای از کارهای اخیر در سال 2010 می باشد که در زمینه تقطیر واکنشی صورت گرفته است، بایودیزل یکی از سوخت های پاک می باشد. اخیراً اثر زمان واکنش، اثر میزان کاتالیست و دما و نیز میزان نسبت الکل به اولئیک اسید مورد بررسی قرار گرفت [6، 7]. در سال 2010 ستون تقطیر واکنشی توسط نرم افزار اسپن پلاس برای تولید اتیل استات طراحی شد [8].

2- مواد و وسایل آزمایشگاهی

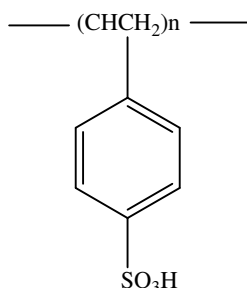
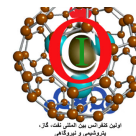
با توجه به بررسی های انجام شده در زمینه تولید سوخت های پاک با استناد به استاندارد دیرینه حاکم در صنعت سوخت، که در آن می بایست سوخت فشار بخار کافی در شروع سرد یک خودرو، درجه حرارتی کمتر از 30- درجه سانتی گراد را داشته باشد پس استفاده از اتانول به عنوان سوخت امکان پذیر نیست. یکی از راه های امیدوارکننده برای حل این مشکل این است که اتانول به یک ترکیب فرار، مانند دی اتیل اتر تبدیل شود. پس می توانیم از سوخت های جایگزین مانند دی اتیل اتر استفاده کنیم. در این مطالعه فرآیندی برای تهیه این ماده اتخاذ شده است که در ادامه شرح داده خواهد شد [9].

1-2- اتانول با درصد خلوص بالا

اتانول مصرفی در این پروژه از شرکت صنایع شیمیایی اتانول غدیر با درصد خلوص بیش از 99/4 تهیه شده و برای فرآیند آبدگیری مورد استفاده قرار گرفت.

2-2- کاتالیست جامد اسیدی قوی

اغلب فرآیندهای شیمیایی صنعتی کاتالیستی هستند، کاتالیست های زیادی جهت آبدگیری الکل ها مورد استفاده قرار گرفته اند از جمله این کاتالیست ها زئولیت ها و سیلیکا - آلومینا و بتا سیکلودکسترین سولفونیک اسید می باشند که با استفاده از آنها پژوهشگران توانسته اند الکل ها را آبدگیری کنند و از طریق آبدگیری الکل به محصول دلخواه خود برسند دی وینیل بنزن سولفونیک اسیدها از دسته رزین های تبادلگر یونی کاتیونی می باشد، که در این تحقیق به عنوان کاتالیست برای فرآیند آبدگیری بکار برده شد. ساختار این کاتالیست در شکل 1 آورده شده است [10، 13].



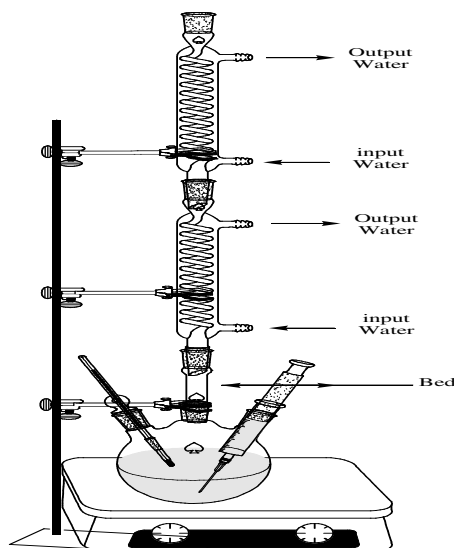
شکل 1: ساختمان رزین تبادل یونی کاتیونی [12].

3-2- تجهیزات آزمایشگاهی

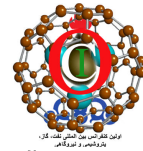
برای رساندن الکل به دمای جوش دستگاه هیتر منتل الکتریکی مورد استفاده قرار گرفت. برای دماهای پایین تر از نقطه جوش از حمام بن ماری استفاده شد. نمونه ها توسط دستگاه تیتراسیون کارل - فیشر آنالیز شدند.

4-2- روش انجام آزمایش

ابتدا سیستم تقطیر واکنشی را مطابق شکل 2 بسته و سپس 500cc الکل اتانول را از دهانه تزریق نمونه وارد سیستم می کنیم. بسته به آزمایش هایی که در ادامه آورده خواهد شد، 10 گرم کاتالیست به سیستم افزوده می شود و با توجه به دمای مورد نظر در زمان های مشخص نمونه گیری صورت می گیرد. بعد از هر آزمایش کاتالیست بکاربرده شده در آزمایش با کاتالیست تازه جایگزین می شود. سپس در زمان های تعیین شده نمونه گیری شده و در ادامه آنالیز نمونه با روش تیتراسیون کارل - فیشر صورت گرفت.



شکل 2: سیستم آزمایشگاهی تقطیر واکنشی [14].



2-5- روش آنالیز نمونه ها

میزان پیشرفت واکنش از طریق نمونه برداری از فاز مایع تعیین گردید. در این تحقیق دستگاه تیتراسیون کارل- فیشر جهت آنالیز نمونه ها استفاده شد بطوریکه توسط این دستگاه میزان آب موجود در نمونه ها مورد سنجش قرار می گرفت.

2-6- روش آماده سازی کاتالیست

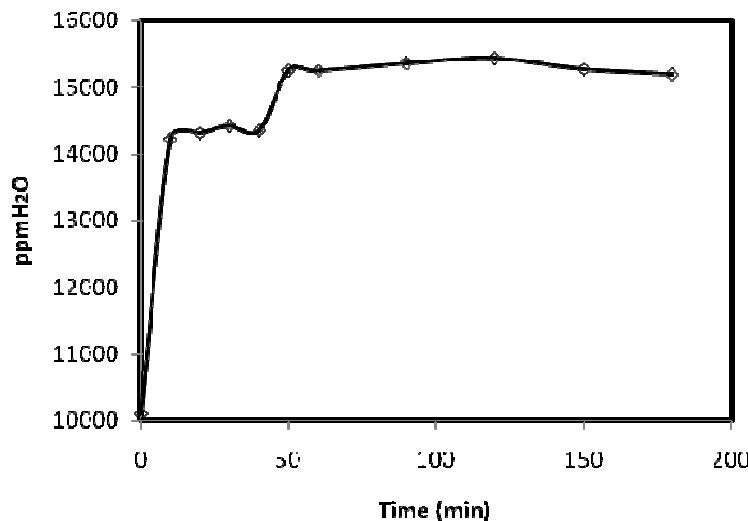
کاتالیست به مدت 24 ساعت در آون معمولی و بعد از آن به مدت 12 ساعت در آون خلاء در حداقل فشار قرار داده شد، تا آب موجود در سطح کاتالیست کاملاً حذف شود.

3- بررسی نتایج و بحث

در این بخش بر اساس آزمایش های انجام شده و داده های حاصل از آنالیز نمونه ها به بررسی نتایج خواهیم پرداخت.

3-1- امکان سنجی واکنش

قبل از ورود پارامترهای اصلی به واکنش و بررسی آنها، در اولین گام به بررسی امکان پذیری واکنش پرداخته خواهد شد. در این آزمایش ابتدا دمای الکل به 78 درجه سانتی گراد که درجه جوش الکل می باشد رسانده شد و سپس کاتالیست به الکل در حال جوش افزوده شد. نتایج این آزمایش در شکل 3 آورده شده است. نتایج نشان می دهند که با افزایش زمان میزان پیشرفت واکنش افزایش می یابد و پس از 50 دقیقه به تعادل می رسد و پس از 50 دقیقه افزایش زمان تاثیری بر پیشرفت واکنش ندارد.

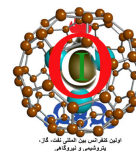


شکل 3- امکان سنجی واکنش آبیگری از الکل اتانول

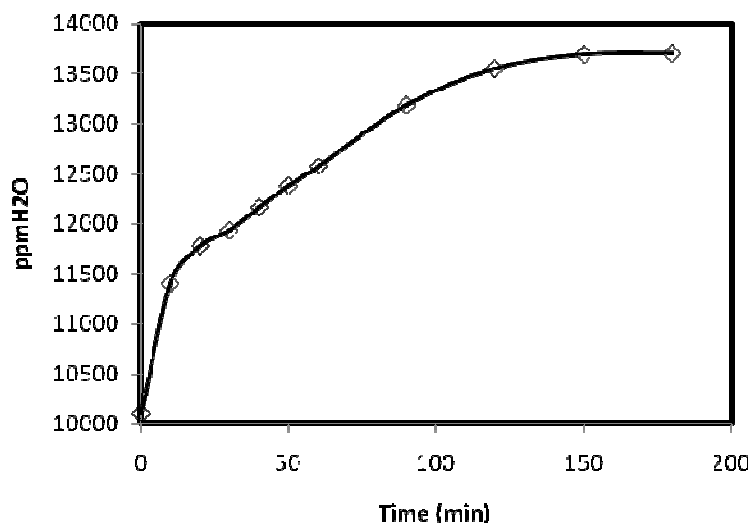
(میزان: 10 گرم کاتالیست در 500cc الکل اتانول، دمای 78 درجه سانتی گراد و زمان نمونه برداری صفر تا 180 دقیقه)

3-2- بررسی اثر محل قرار گرفتن کاتالیست در واکنش آبیگری از الکل اتانول

در اینجا به بررسی اثر بستر کاتالیست بر میزان آبیگری از الکل اتانول توسط کاتالیست آماده سازی شده پرداخته می شود. در این آزمایش یک ستون به عنوان محل قرار گیری کاتالیست تهیه شد. در آن توری فلزی ضد زنگ تعبیه شد که به

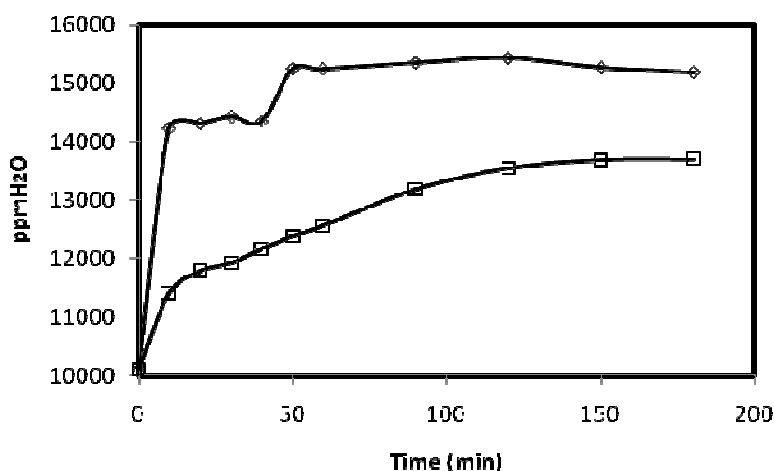


عنوان بستری برای کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. در دمای جوش 10 گرم کاتالیست آماده سازی شده و 500cc الکل به سیستم تزریق شد و اثر استفاده از بستر برای کاتالیست مورد ارزیابی قرار گرفت، نتایج این آزمایش در شکل 4 مشاهده می شود. نتایج مطابق شکل 5 نشان می دهند که قرار دادن کاتالیست در مایع نتیجه بهتری در مقایسه با قرار دادن آن در بستر دارد. این اثر احتمالاً به دلیل افت دمایی در بستر و اثر فشار هیدرواستاتیک ایجاد شده در مایع می باشد.



شکل 4: بررسی اثر بستر کاتالیست در واکنش آبیگری از الکل اتانول

(میزان: 10 گرم کاتالیست در 500cc الکل اتانول، دمای 78 درجه سانتی گراد و زمان نمونه برداری صفر تا 180 دقیقه)

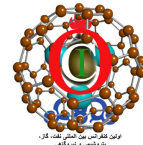


شکل 5: بررسی اثر وجود یا عدم وجود بستر در فرآیند آبیگری

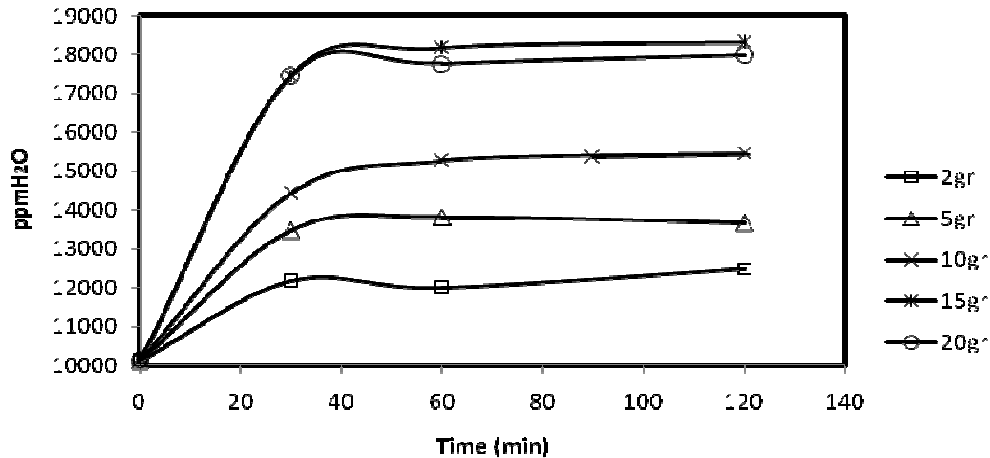
(میزان: 10 گرم کاتالیست در 500cc الکل اتانول، دمای 78 درجه سانتی گراد و زمان نمونه برداری صفر تا 180 دقیقه)

3-3- بررسی اثر میزان کاتالیست در واکنش آبیگری از الکل اتانول

در این قسمت به بررسی اثر میزان کاتالیست در واکنش آبیگری از الکل اتانول پرداخته می شود. در این آزمایش میزان کاتالیست به عنوان پارامتر متغیر در آزمایش انتخاب شده است. مقادیر 2، 5، 10، 15، 20 گرم کاتالیست آماده سازی شده به



500cc الکل افزوده می شود. نتایج این آزمایش در شکل 6 مشاهده می شود. این نتایج بیان کننده تاثیر مستقیم مقدار کاتالیست بر میزان پیشرفت واکنش است. علاوه بر این نتایج نشان می دهند که پس از گذشت زمان معینی آب تولیدی کاتالست را اشباع کرده و غیر فعال می کند. اختلاف ناچیز به وجود آمده در خصوص 15 و 20 گرم کاتالیست به دلیل میزان آب جذب شده سطحی بر روی سطح کاتالیست می باشد و نیز اینکه در غلظت های زیاد آب، میزان دقت روش کارل- فیشر کاهش می یابد.

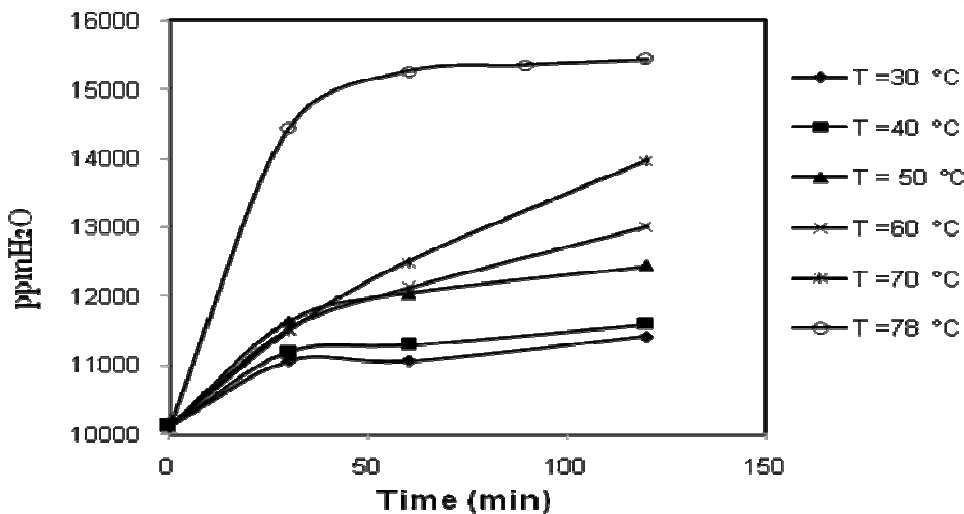
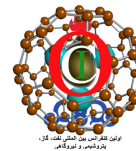


شکل 6: بررسی اثر میزان کاتالیست در واکنش آبیگری از الکل اتانول

(گستره میزان کاتالیست بر حسب گرم: 2، 5، 10، 15، 20 در 500cc اتانول، دمای 78 درجه سانتی گراد و زمان نمونه برداری صفر تا 120 دقیقه هر 30 دقیقه)

3-4- بررسی اثر دما در واکنش آبیگری از الکل اتانول

در این بخش به بررسی اثر دما در واکنش آبیگری از الکل اتانول پرداخته می شود. در این آزمایش میزان دما به عنوان پارامتر متغیر در آزمایش انتخاب شده است. دماهای 40، 50، 60، 70 و دمای جوش با 10 گرم کاتالیست آماده سازی شده و 500cc الکل مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ثابت نگه داشتن دمای فرآیند، نیاز به یک حمام آب با دمای ثابت می باشد که در این طرح حمام بن ماری برای این منظور مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در شکل 7 قابل رویت می باشد. نشان می دهد که با افزایش دما میزان تبدیل در واکنش افزایش می یابد. اثر افزایش دما بر میزان تبدیل در دماهای بالا شدیدتر از دماهای پایین است. به دلیل محدودیت در دمای کاربرد این رزین ها و نیز دمای جوش الکل مورد نظر امکان افزایش دما بیش از 78 سانتیگراد مقدور نبود. اما نتایج بیانگر این است که در صورت افزایش دما، میزان تبدیل به شدت افزایش می یابد.



شکل 7: بررسی اثر دما در واکنش آبدگیری از الکل اتانول

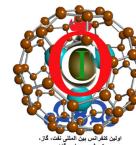
(گستره دمایی: 40، 50، 60، 70 و دمای جوش با 10 گرم کاتالیست و 500cc الکل و زمان نمونه برداری صفر تا 120 دقیقه هر 30 دقیقه)

5- نتیجه گیری

با توجه به بررسی هایی که بر روی فرآیند آبدگیری الکل اتانول صورت گرفت، همانطور که نتایج آن در بالا ذکر شده است می توان شرایط بهینه جهت آبدگیری را چنین بیان کرد: با توجه به اینکه با افزایش دما میزان آبدگیری نیز افزایش می یابد پس می توان دمای جوش الکل اتانول را به عنوان دمای بهینه تعیین کرد و با در نظر گرفتن اینکه با افزایش مقدار کاتالیست میزان آبدگیری نیز افزایش می یابد 15 گرم کاتالیست به عنوان مقدار کاتالیست بهینه در نظر گرفته شد. این روش در مقایسه با روش های متداول صنعتی از نظر اقتصادی و بهره مصرف انرژی بسیار مقرون به صرفه است.

مراجع

- [1] Sundmacher, Kai, Kienle, Achim, (2002), "Reactive Distillation: Status and Future Directions", Wiley - VCH.
- [2] محسنی، محمود، جلالی فراهانی، فرهنگ، (1381)، "بررسی تولید متیل استات با سیستم تقطیر واکنشی به روش هموتوبی"، دانشکده فنی، 539 - 527.
- [3] Taylor, R., Krishna, R., (2000), "Modeling reactive distillation", 55, Chemical Engineering Science 5183 - 5229.
- [4] Harmsen, G. Jan, (2007), "Reactive distillation: the front- runner of industrial process intensification; A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation", 46, chemical Engineering and processing 774 - 780.
- [5] Tuchlenski, A., Beckmann, A., Reusch, D., Dussel, R., Weiddlich, V., Janowsky, R., (2001), "Reactive distillation: industrial application process design & scale-up", 56, chemical Engineering Science 387 - 379.
- [6] Kiss, Anton A., Omota, Florin, Dimian, Alexandre C., Rothenberg, Gadi, (2006), "The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation", University of Amsterdam 141 - 150.
- [7] Kusmiyati, Sugiharto, (2010), "Production of Biodiesel from Oleic Acid and Methanol by Reactive Distillation", 5, 1, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.
- [8] Jiang, WU, Bolun, YANG, Huajun, WANG, Shiqing, LU, (2006), "A Novel Routine for Manufacture of Environmentally Friendly Ethanol Fuel via Reactive Distillation", 6, the Chinese Journal of Process Engineering 237- 241.



[9] Borsa, T. Kito, Cowley, S. W., (2004), "Kinetics, characterization and mechanism for the Dehydration of Ethanol to Diethyl Ether over Solid Acid Catalysts", 49, 2, department of Chemistry and Geochemistry 856-859.

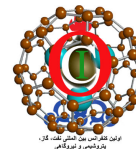
[10] Hoek, I. , (2004), "Kinetics of solid acid catalyzed etherification of symmetrical primary alcohols: zeolite BEA catalyzed etherification of 1-octanol", 266, Applied Catalysis A: General 109-116.

[11] محمد طاهری، فاطمه، کیاست، علیرضا، (1390)، "اتریفیکاسیون الکل ها در حضور اسید جامد بتاسیکلودکسترین سولفونیک اسید بعنوان کاتالیزور اسیدی و بررسی اثرات کاتالیزوری آن"، همایش ملی شیمی ماهشهر.

[12] Mulder, (1997), "Basic Principles of Membrane Technology", second edition.

[13] Abonia, Rodrigo, Cuervo, Paola, Insuasty, Braulio, Quiroga, Jairo, Noguera, M, Justo, (2008), "An Amberlyst-15 Mediated Synthesis of New Functionalized Dioxolone Derivatives", 2 The Open Organic Chemistry Journal 26-34.

[14] Baoyun, Xu, (2008), "Kinetics of Esterification of 2-Keto-L-Gulonic Acid with Methanol Catalyzed by Cation Exchange Resin", 14, trans. Tianjin univ 037-042.



Application of Reactive Distillation for Ethanol Dehydration by solid acid catalyts

Ali Kargari¹, Zahra Hamrahi^{*2}

1- Amirkabir University of Technology Mahshahr Branch, Ali_Kargari@yahoo.com

2- Islamic Azad University Omidyeh Branch, Z_Hamrahi64@yahoo.com

Abstract

In recent decades, reactive distillation technology has been considered as a promising way in optimization of chemical processes. Integration of reaction and distillation in a single multifunctional process unit is called "Reactive Distillation". It is customary to use the term of "catalytic distillation" only When a solid catalyts is used But both processes are called "Reactive Distillation" or briefly called RD. reactive distillation has many advantages including: chemical equilibrium limitations can be overcome, higher selectivity, lower investment and equilibrium andIn this study, reactive distillation has been used for dehydration of Ethanol to diethyl ether over a solid acidic catalyst. the catalyst is a polymer solid catalyst with sulfonic acid groups. In this study, the effect of parameters such as reaction temperature, time, amount catalyst and the location of catalyst has been investigated. the Results showed that the higher rate of dehydration is achievable as the reaction temperature and catalyst weight amount is increased.

Keywords: reactive distillation, etherification, dehydration, diethyl ether