

بهینه‌سازی تقطیر استخراجی اتانول و آب با نرم افزار اسپن پلاس به همراه اعتبارسنجی تجربی

علیرضا عباسعلی^۱، مهدی محبی^۲

^۱ کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

^۲ دکترای تخصصی شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

نام و نشانی ایمیل نویسنده مسئول:

مهدی محبی

Mehdi.mohebbi2011@gmail.com

چکیده

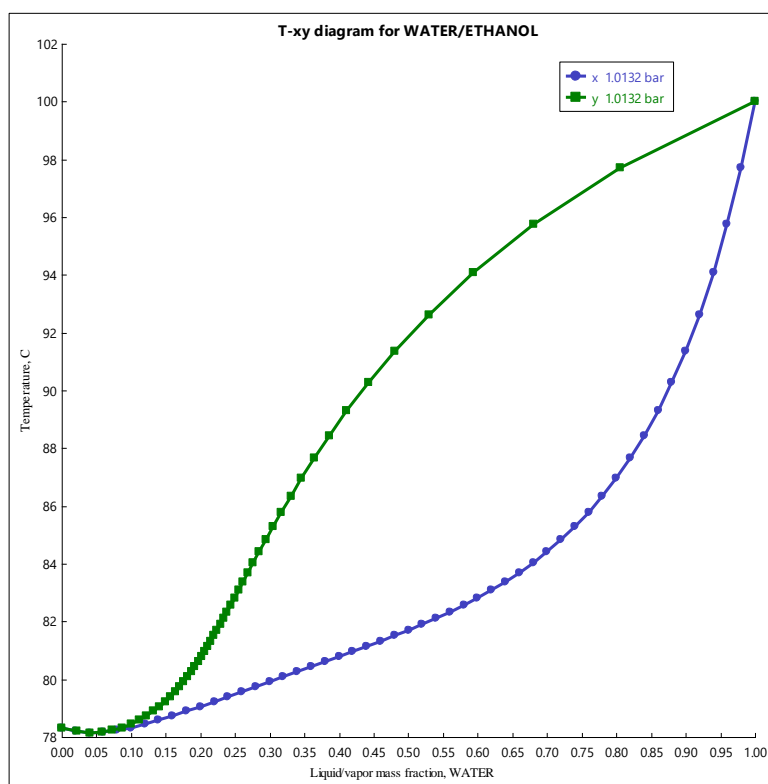
این پژوهش به شبیه‌سازی فرآیند تقطیر استخراجی برای جداسازی اتانول از پساب‌های صنعتی حاوی آب و نمک با استفاده از حلال اتیلن گلیکول در نرم‌افزار Aspen Plus می‌پردازد. هدف اصلی، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی کلیدی شامل نسبت حلال به خوراک، نسبت جریان بازگشتی و نوع سینی‌های ستون تقطیر برای حداکثرسازی بازیابی اتانول و کاهش مصرف انرژی است. نتایج شبیه‌سازی با داده‌های تجربی حاصل از یک ستون تقطیر نیمه‌صنعتی اعتبارسنجی شد. مدل توانست به کارایی حذف نمک ۹۸٪ دست یابد که نزدیک به کارایی تجربی ۹۶.۵٪ است. همچنین با افزایش نسبت بازگشتی از ۰.۲ به ۰.۲، خلوص اتانول از ۹۰٪ به بالای ۹۹٪ افزایش یافت. یکپارچه‌سازی حرارتی نیز منجر به کاهش ۲۵٪ در مصرف انرژی شد.

واژگان کلیدی: تقطیر استخراجی، آب‌زدایی، شبیه‌سازی، برج تقطیر، اسپن پلاس.

مقدمه

تقاضای جهانی برای اتانول به عنوان سوخت و حلال صنعتی در سال‌های اخیر به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است و این موضوع منجر به افزایش همزمان پساب‌های صنعتی از صنایعی مانند تولید سوخت‌های زیستی و تولید کربوکسی متیل سلولز (CMC) شده است. پساب‌های تولیدی این فرآیندها اغلب شامل ترکیبات پیچیده‌ای از اتانول، آب و نمک‌های حل شده هستند. جداسازی و بازیابی کارآمد اتانول از این پساب‌ها نه تنها به پایداری منابع کمک می‌کند بلکه با کاهش حجم و سمیت پساب‌های صنعتی، اثرات زیست‌محیطی را نیز کاهش می‌دهد [۱].

همانطور که در شکل (۱) آورده شده است به دلیل تشکیل نقطه آزنوتروپ بین اتانول و آب از ترکیب ۹۵/۶۳ درصد جرمی اتانول و ۴/۳۷ درصد جرمی آب در ۷۸/۲ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر، نیاز به روش‌های جداسازی موثر دارد. روش‌های تقطیر سنتی به دلیل این رفتار آزنوتروپیک، اغلب در دستیابی به سطوح خلوص مطلوب کارایی ندارند. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، تقطیر استخراجی به عنوان یک راه حل مناسب شناسایی شده است. این فرآیند تعادل بخار-مایع را تغییر می‌دهد و جداسازی اتانول از آب را تسهیل می‌کند [۲].



شکل ۱ - منحنی دما بر حسب جز جرمی اتانول برای ترکیب دوتایی آب و اتانول توسط نرم‌افزار اسپن پلاس

تقطیر استخراجی نه تنها باعث افزایش بازدهی جداسازی می‌شود، بلکه مصرف انرژی را در مقایسه با روش‌های معمولی کاهش می‌دهد.

تا کنون حلال‌هایی نظیر گلیسرول، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، مایعات یونی (مانند ۱-بوتیل-۳-متیل لیمیدازیموم برومید) [۳]، اتلین گلیکول و نمک‌ها (مثل کلسیم کلرید) [۴] جهت فرایند تقطیر استخراجی آب و اتانول مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اتیلن گلیکول به دلیل ویژگی‌های انحلال پذیری مطلوب و توانایی برهم زدن ترکیب آزنوتروپ، به عنوان گزینه امیدوارکننده‌ای شناخته شده است. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که استفاده از این حلال می‌تواند به‌طور قابل توجهی نرخ بازیافت اتانول را بهبود بخشد و در عین حال هزینه‌های عملیاتی را به حداقل برساند [۴]. در جدول (۱) مزایا و معایب حلال‌های ذکر شده آورده شده است.

در جدول (۱) مقایسه بین حلال‌های مختلف آورده شده است.

جدول ۱ - مقایسه حلال‌های مورد استفاده در بازیابی اتانول

حلال	مزایا	معایب
گلیسرول	غیر سمی و زیست تخریب پذیر	نقطه جوش بالا ممکن است به انرژی بالاتری برای تقطیر نیاز داشته باشد.
	گزینش پذیری بالا و بازده محصول در واکنش‌ها.	می تواند منجر به تخریب حرارتی در دماهای بالا شود.
	سازگار با انواع ترکیبات آلی و معدنی.	بسته به کاربرد ممکن است به مراحل تصفیه بیشتری نیاز داشته باشد.
اتیلن گلیکول	در برهم زدن رفتار آزنوتروپیک مخلوط اتانول-آب موثر است.	نگرانی های سمی بودن در صورت عدم رسیدگی صحیح.
	مصرف انرژی را نسبت به روش های تقطیر معمولی کاهش می دهد.	نقطه جوش بالا ممکن است فرآیندهای بازیابی را پیچیده کند.
	نرخ بازیابی اتانول را به طور قابل توجهی بهبود می بخشد.	می تواند رطوبت سنجی باشد و منجر به مشکلات بالقوه جذب رطوبت شود.
کلسیم کلرید	کارایی حلال های دیگر مانند اتیلن گلیکول را افزایش می دهد.	ممکن است ناخالصی های اضافی را وارد فرآیند تقطیر کند.
	نسبت حلال به خوراک مورد نیاز برای جداسازی را کاهش می دهد.	جابجایی و دفع به دلیل ماهیت خورنده آن می تواند مشکل ساز باشد.
دی متیل سولفو کسید	قطبیت بالا حلالیت ترکیبات قطبی را افزایش می دهد.	گران بودن نسبت به سایر حلال ها.
	فشار بخار پایین تلفات را در هنگام تقطیر به حداقل می رساند.	سمیت بالقوه و نگرانی های زیست محیطی.
مایعات یونی	شار بخار ناچیز و پایداری حرارتی بالا.	هزینه و پیچیدگی بالا در سنتز و بازیافت.
	می تواند به طور انتخابی اجزای خاص را حل کند و کارایی جداسازی را افزایش دهد.	در دسترس بودن و مقیاس پذیری محدود برای کاربردهای صنعتی.

نقش اتیلن گلیکول در تقطیر استخراجی دوگانه است: اولاً، ماهیت قطبی آن با مولکول‌های آب به‌طور انتخابی تعامل دارد و به‌طور مؤثری اتانول را آب‌زدایی و بنابراین جدا کردن آن در خلوص بالاتر را آسان‌تر می‌کند. ثانیاً، اتیلن گلیکول فرآیند کمی دارد که امکان بازیافت آسان آن را در داخل فرآیند فراهم می‌کند و این امر سیستم را از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی پایدارتر می‌سازد [۵]. مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از اتیلن گلیکول در یک ستون تقطیر استخراجی با طراحی خوب، با نسبت‌های بهینه‌ی جریان بازگشتی و حلال به خوراک، می‌تواند به خلوص‌های اتانولی تا ۹۹/۵ درصد وزنی دست یابد که نیاز برای اتانول با درجه سوختی را برآورده می‌کند [۴].

نقش Aspen Plus در شبیه سازی فرآیند

Aspen Plus به عنوان یک ابزار شبیه‌سازی قدرتمند برای مدل‌سازی فرآیندهای شیمیایی پیچیده از جمله تقطیر استخراجی عمل می‌کند. این نرم افزار امکان تجزیه و تحلیل دقیق خواص ترمودینامیکی و تعادل فاز را با استفاده از مدل‌های پیشرفته مانند NRTL (Non-Random Two-Liquid) یا ENRTL (Electrolyte Non-Random Two-Liquid) فراهم می‌کند. این مدل‌ها برای پیش‌بینی دقیق رفتار سیستم‌های چند جزئی شامل الکترولیت‌ها و حلال‌های مخلوط ضروری هستند [۴].

هدف از این پژوهش، شبیه‌سازی فرآیند تقطیر استخراجی برای جداسازی اتانول از آب با استفاده از حلال اتیلن گلیکول در نرم افزار اسپن پلاس است. این مطالعه بر روی بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی کلیدی، از جمله نسبت حلال به خوراک، نسبت جریان بازگشتی و نوع سینی‌های ستون تقطیر استخراجی برای به حداکثر رساندن بازیابی اتانول و در عین حال به حداقل رساندن مصرف انرژی تمرکز خواهد کرد. با تجزیه و تحلیل این عوامل از طریق شبیه‌سازی، این تحقیق به دنبال ارائه بینشی در مورد افزایش کارایی و پایداری فرآیندهای تولید اتانول است.

در این پژوهش، حذف و یا کاهش نمک موجود در خوراک که می‌تواند باعث ایجاد خوردگی و یا پدیده انسداد در ستون تقطیر شود به عنوان نوآوری مورد بررسی قرار گرفته است. جهت اعتبارسنجی شبیه‌سازی با داده‌های تجربی نیز، از یک ستون تقطیر مقیاس نیمه صنعتی موجود در دانشگاه علم و صنعت ایران استفاده شد.

ادبیات موضوع (پیشینه پژوهش)

پساب‌های صنعتی که شامل اتانول، آب و نمک‌ها هستند به دلیل ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی متغیر هر جزء و تعاملات آن‌ها، چالشی چندگانه را ایجاد می‌کنند. در فرآیندهایی مانند تولید CMC، جریان‌های پساب می‌توانند تا ۷۰ درصد اتانول، ۲۵ درصد آب و ۵ درصد نمک داشته باشند که هر کدام نیازمند استراتژی‌های ویژه‌ای هستند تا جداسازی مؤثر امکان‌پذیر شود. اتانول به‌عنوان یک محصول جانبی با ارزش، به دلیل ارزش اقتصادی و کاربرد گسترده به‌عنوان سوخت و حلال صنعتی، اغلب هدف بازیابی قرار می‌گیرد [۶].

با این حال، حضور نمک‌ها فرآیند جداسازی را با تغییر تعادل فاز بخار-مایع (VLE) سیستم پیچیده می‌کند و ریسک رسوب‌گذاری و خوردگی تجهیزات را برای مراحل پایین‌دست افزایش می‌دهد. نمک‌ها همچنین اثر آب‌زدایی دارند که باعث افزایش فرآیند اتانول نسبت به آب می‌شود و به این ترتیب رفتار مخلوط در طول تقطیر تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۷].

برای حل این مسائل، پیش‌تصفیه جریان پساب قبل از استخراج و تقطیر ضروری است. به‌ویژه، حذف نمک لازم است تا از رسوب‌گذاری و خوردگی در واحدهای جداسازی جلوگیری شود و عملیات کارآمد و مداوم تضمین گردد. ادغام چندین تکنیک جداسازی شامل تبخیر و تبلور، وعده‌ی حل این جریان‌های پیچیده پساب را نشان داده است، زیرا امکان حذف انتخابی نمک را فراهم می‌کند و در عین حال اتانول و آب را برای فرآوری بیشتر حفظ می‌کند. بخش‌های بعدی به بررسی روش‌های خاص مورد استفاده در هر مرحله از فرآیند جداسازی می‌پردازند.

جداسازی نمک با استفاده از تبخیر و تبلور

تبخیر و تبلور از تکنیک‌های معتبر برای جداسازی نمک‌ها از محلول‌های آبی در جریان‌های پساب هستند. این روش‌ها از فرآیندهای حرارتی برای افزایش غلظت نمک‌های حل‌شده استفاده می‌کنند که در نتیجه، با رسیدن محلول به حالت فوق اشباع، تبلور رخ می‌دهد. این روش به‌ویژه در سیستم‌های اتانول-آب-نمک مؤثر است؛ زیرا نمک‌ها را بدون ایجاد تلفات عمده‌ی اتانول جدا می‌کند که برای بازیابی اقتصادی بسیار مهم است [۸].

در طول تبخیر، بخشی از آب در مخلوط تبخیر می‌شود که غلظت نمک را در فاز مایع باقی‌مانده افزایش می‌دهد. هنگامی که محلول به نقطه‌ی فوق اشباع می‌رسد، تبلور رخ می‌دهد و نمک‌های جامد به‌صورت رسوب جدا می‌شوند و می‌توان آن‌ها را از طریق فیلتراسیون یا سانتریفوژ جدا کرد. در مخلوط‌های اتانول-آب حاوی نمک، کنترل شرایط برای تبلور مؤثر چالش‌برانگیز است؛ زیرا غلظت بالای اتانول می‌تواند بر اندازه‌ی بلورها، مورفولوژی و نرخ رشد آن‌ها تأثیر بگذارد. برای مثال، در سیستم‌هایی با سدیم مولیبدات، کاهش مصرف آب و انرژی با ادغام تبلور می‌تواند به صرفه‌جویی قابل‌توجهی در هزینه‌های عملیاتی منجر شود [۷].

استخراج اتانول-آب با استفاده از حلال

در این بخش، به شبیه‌سازی‌های انجام شده برای فرآیند بازیابی اتانول اشاره خواهد شد.

فريتاس^۱ و همکاران [۹] در مطالعه‌ای بر روی مواد فاضل حاصل از استفاده‌ی پشن فروت^۲ در صنایع کشور برزیل، به بازیابی اتانول موجود در آن پرداختند. آن‌ها از دو حلال اتیلن گلیکول و گلیسرول برای بازیابی اتانول استفاده کردند که نتایج شبیه‌سازی نرم‌افزار اسپن پلاس نشان داد که می‌توان ۹۹/۰۷ درصد جرمی اتانول و ۱۰۰ درصد جرمی آب را با استفاده از هر دو حلال بازیابی کرد.

در مطالعه‌ای که توسط جیل^۳ و همکاران [۱۰] انجام شد، یک ستون تقطیر استخراجی با نرم‌افزار اسپن پلاس، با استفاده از ماژول RADFRAC، برای بررسی تاثیر مخلوط اتیلن گلیکول-گلیسرول، سینی خوراک و حلال و دمای خوراک آزنوتروپیک شبیه‌سازی شد. مدل ترمودینامیکی غیر تصادفی دو مایع^۴ (NRTL) برای محاسبه تعادل فاز این مخلوط‌های قطبی استفاده شد. در نهایت یک شبیه‌سازی دقیق از ستون تقطیر استخراجی، از جمله یک ستون بازیابی ثانویه برای مخلوط حلال‌ها و یک حلقه بازیافت، برای شبیه‌سازی یک واحد صنعتی مرتبط ایجاد شد. این شبیه‌سازی امکان ایجاد متغیرهای کامل برای آب‌گیری از اتانول را فراهم کرد.

در مطالعه‌ای دیگر، روجاس^۵ و همکاران [۱۱] با استفاده از نرم‌افزار اسپن پلاس به مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند تقطیر استخراجی برای تولید اتانول بدون آب و آب خالص از مخلوط آزنوتروپیک اتانول و آب پرداختند. نشان داده شد که مدل محیطی استفاده شده برای مدل‌سازی، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی^۶ (EMSO) قادر به تولید نتایجی است که شباهت زیادی با نتایج تولید شده توسط شبیه‌سازی‌های اسپن پلاس دارد. اتانول با خلوص بالا به عنوان محصول تقطیر ستون استخراجی و اتیلن گلیکول با خلوص بالا به عنوان محصول پایینی ستون بازیابی می‌شود.

هم‌چنین توسط لی^۷ و همکاران [۱۲]، پیشنهاد شده است که تقطیر مرسوم برای پیش‌فرایند اتانول با محتوای کم، با استخراج با استفاده از حلال تازه توسعه یافته جایگزین شود. به دلیل نقطه جوش پایین اتانول، حلال‌های استخراج معمولی مناسب جداسازی نیستند. با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی VLE و LLE به‌دست آمده در این مطالعه، یک فرآیند بازیابی اتانول با استفاده از ترکیب یک پیش‌فرایند استخراج و تقطیر استخراجی طراحی و یک فرآیند بازیابی اتانول با انرژی کارآمد بهینه‌سازی شده است. در جدول (۲) خلاصه‌ای از پژوهش‌های انجام شده در زمینه شبیه‌سازی بازیابی اتانول به روش تقطیر استخراجی آورده شده است.

جدول ۲ - جزئیات کارهای انجام شده در زمینه شبیه‌سازی بازیابی اتانول

مرجع	درصد خلوص اتانول (% وزنی)	روش ترمودینامیکی	نرم‌افزار شبیه‌سازی	حلال مورد استفاده	نوع فرایند
[۹]	۹۹/۰۷	NRTL	اسپن پلاس	اتیلن گلیکول + گلیسرول	تقطیر استخراجی
[۱۰]	۹۹/۰۵	NRTL	اسپن پلاس	اتیلن گلیکول + گلیسرول	تقطیر استخراجی
[۱۱]	۹۹/۱۷	NRTL	اسپن پلاس	اتیلن گلیکول	تقطیر استخراجی
[۱۲]	۹۹/۰۹	NRTL	اسپن پلاس	۲- متیل پنتانول	تقطیر استخراجی

مزایای یکپارچه‌سازی فرآیند در جداسازی اتانول-آب

ادغام چندین فرآیند جداسازی مزایای قابل توجهی از نظر کارایی انرژی، صرفه‌جویی در هزینه و کاهش اثرات زیست‌محیطی ارائه می‌دهد. یکپارچه‌سازی فرآیند رویکردی است که در آن جریان‌های جرم و انرژی در کل سیستم جداسازی بهینه می‌شوند، کاهش‌های تکراری را به حداقل می‌رسانند و کارایی کلی را بهبود می‌بخشند. یکپارچه‌سازی حرارتی، به‌عنوان مثال، شامل استفاده

¹ Freitas

² Passion fruit

³ Gil

⁴ Non-Random Two-Liquid

⁵ Rojas

⁶ Environment for Modelling, Simulation, and Optimization

⁷ Lee

مجدد از حرارت اضافی از یک مرحله برای تأمین انرژی به مرحله دیگر است و نیاز به منابع حرارتی و سرمایشی اضافی را به حداقل می‌رساند. در زمینه‌ی جداسازی اتانول-آب-نمک، یکپارچه‌سازی تبخیر، تبلور و تقطیر استخراجی با بازیافت حلال می‌تواند صرفه‌جویی‌های چشمگیری در انرژی داشته باشد و هزینه‌ی کل سالانه‌ی عملیات را کاهش دهد. بازیافت حلال در این یکپارچه‌سازی همچنین مزایای زیست‌محیطی دارد، زیرا مصرف حلال تازه را به حداقل می‌رساند و ضایعات را کاهش می‌دهد. به‌عنوان مثال، بازیافت اتیلن گلیکول در ستون تقطیر استخراجی نه تنها منابع را حفظ می‌کند بلکه حجم ضایعات بالقوه‌ی خطرناک را نیز کاهش می‌دهد. مطالعات نشان می‌دهند که از طریق یکپارچه‌سازی فرآیند، انتشار CO₂ می‌تواند تا ۶۰٪ کاهش یابد و این رویکرد برای کاربردهای صنعتی پایدار بسیار مناسب است [۱۳].

مواد و روش‌ها

همواره شبیه‌سازی مناسب یک فرایند اثر فراوانی بر روی بهینه‌سازی آن خواهد داشت [۱۴]. برای شبیه‌سازی بازیابی اتانول مورد استفاده در فرایند تولید کربوکسی متیل سلولز از نرم‌افزار اسپن پلاس ورژن ۱۲ استفاده شد که یک بسته نرم‌افزاری شبیه‌سازی فرآیند است و به‌طور گسترده در صنعت استفاده می‌شود. این نرم‌افزار برای مدیریت فرآیندهای پیچیده، از جمله سیستم‌های جداسازی چند ستونی، راکتورهای شیمیایی، تقطیر ترکیبات شیمیایی، محلول‌های الکترولیت و غیره طراحی شده است [۱۵].

در این شبیه‌سازی فرض شد که تمام فرایندها در شرایط پایا اتفاق می‌افتد. خوراک ورودی در این شبیه‌سازی مخلوطی از آب (۲۵ درصد وزنی)، اتانول (۷۰ درصد جرمی) و نمک (سدیم کلرید) (۵ درصد وزنی) بود. برای انجام جداسازی به روش تقطیر استخراجی، از ابزار RADFRAC نرم‌افزار در قسمت ستون‌ها استفاده شد.

یکی از مهم‌ترین و اساسی‌ترین مراحل هر شبیه‌سازی، انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب برای فرآیند مورد نظر است. هرچه این انتخاب با دقت بالاتری صورت بگیرد، نتایج و پیش‌بینی‌های به دست آمده از شبیه‌سازی به واقعیت نزدیک‌تر بوده و با اطمینان بیشتری می‌توان آن را مورد بررسی قرار داد. در این قسمت به علت حضور آب و اتانول و فاز نمک، مدل ترمودینامیکی NRTL بهره گرفته شد؛ زیرا توانایی بالایی در پیش‌بینی تعادل این فازها دارد. معادله مدل NRTL به صورت زیر است [۱۶]:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{x_j G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right]$$

که در آن:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = \frac{a_{ij}}{RT}$$

γ : ضریب فعالیت

x_j : جزء مولی کلی ترکیب j

α : فاکتور غیر تصادفی در مخلوط

T : دمای مخلوط بر حسب K

R : ثابت جهانی گازها بر حسب cal.K⁻¹.mol⁻¹

a_{ij} و a_{ji} : متغیرهای قابل تنظیم مدل

g_{jj} : متغیر فعل و انفعالات جز خالص مایع و g_{ij} : مایع مخلوط

متغیرهای اندرکنشی دوتایی^۸ مربوط به ترکیبات در جدول (۳) آورده شده است. اعتبارسنجی نیز با توجه به داده‌های تجربی کارهای انجام شده قبلی صورت گرفت که در جدول (۴) آورده شده است [۱۷]. همانطور که مشخص است داده‌های شبیه‌سازی با داده‌های تجربی همخوانی دارد. a_{ij} ، b_{ij} ، c_{ij} و b_{ji} متغیرهای قابل تنظیم مدل اند.

جریان خوراک با دبی ۱۰۰ کیلوگرم بر ساعت، تعریف و فشار آن برابر با فشار محیط در نظر گرفته شد. در مرحله بعد و با استفاده از ابزار Flash2 فرایند تبخیر شبیه‌سازی گردید که اطلاعات آن در جدول (۵) آورده شده است. آب و اتانول برای جداسازی نهایی وارد ستون تقطیر شد. در این مرحله برای جداسازی استخراجی آب و اتانول از حلال اتیلن گلیکول استفاده شد. این حلال در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و با دبی مشخصی وارد ستون تقطیر شد. همچنین برای بهینه‌سازی فرایند حاضر و استفاده کمتر از اتیلن گلیکول، جریان خروجی از پایین ستون شامل آب و حلال، وارد یک ستون تقطیر دیگر گردید تا اتیلن گلیکول جهت بازگشت به فرایند جداسازی اتانول و آب، به چرخه برگردد. یک جریان اتیلن گلیکول نیز جهت جبران اتیلن گلیکول مصرف شده، قبل از ورود به ستون تقطیر با جریان بازگشتی آن مخلوط گردید. تمامی اطلاعات وارد شده به ستون در جدول (۶) آورده شده است. نمودار شماتیک فرایند شبیه‌سازی شده در نرم‌افزار اسپن پلاس نیز در شکل (۲) آورده شده است.

جدول ۳- متغیرهای اندرکنشی دوتایی بین ترکیبات (برگرفته از نرم‌افزار اسپن پلاس)

ماده i	اتانول	اتانول	آب
ماده j	آب	اتیلن گلیکول	اتیلن گلیکول
a_{ij}	۱۴/۱۷۴۱	۰	۰
a_{ji}	-۶/۲۵۷۴	۰	۰
$(K)b_{ij}$	-۴۰۹۸/۷۲	۷۶/۷۴۸	۳۳۶/۲۱
$(K)b_{ji}$	۲۱۳۷/۴۳	۱۶۰/۹۷	-۳۰۳/۶۱
c_{ij}	۰/۳۰۰۰	۰/۳۰۰۰	۰/۳۰۰۰

جدول ۴- متغیرهای اندرکنشی دوتایی بین ترکیبات [۱۸]

ماده i	اتانول	اتانول	آب
ماده j	آب	اتیلن گلیکول	اتیلن گلیکول
a_{ij}	۱۳/۴۰۳۳	۰	۰
a_{ji}	-۶/۱۵۹۹	۰	۰
$(K)b_{ij}$	-۴۰۹۹/۹۳	۷۶/۷۵۷	۳۳۵/۱۸
$(K)b_{ji}$	۲۱۳۶/۸۹	۱۶۱/۱۰	-۳۰۳/۱۷
c_{ij}	۰/۳۰۰۰	۰/۳۰۰۰	۰/۳۰۰۰

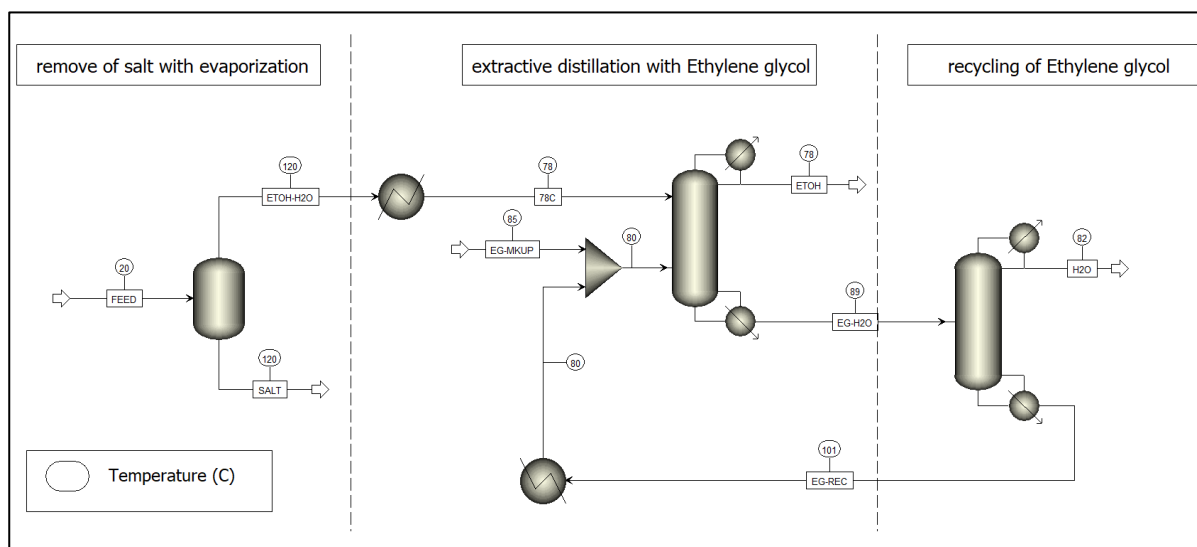
جدول ۵- تنظیمات مربوط به جداکننده نمک از خوراک

مدل جداسازی	Flash2
فشار (bar)	۱
دمای تخمینی (°C)	۱۵۰

⁸ Binary interaction parameters

جدول ۶- مشخصات وارد شده در شبیه‌سازی

مشخصات ستون جداسازی آب و اتانول	
تعداد محاسبات	تعداد سینی‌ها
تعداد سینی‌ها	۲۰
سینی جریان خوراک آب و اتانول	۱۲
سینی جریان خوراک اتیلن گلیکول	۴
نوع کندانسور	کامل
نرخ محصول بالای برج	۷۰ کیلوگرم بر ساعت
نسبت جریان بازگشتی	۰/۶
مشخصات ستون جداسازی آب و اتیلن گلیکول	
تعداد سینی‌ها	۱۵
سینی خوراک	۷
نسبت جریان بازگشتی	۱/۲
مشخصات کندانسور	
فشار	۱ بار



شکل ۲- نمای شماتیک شبیه‌سازی انجام شده توسط نرم‌افزار اسپن پلاس

بحث و نتایج

نتایج شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار ASPEN Plus به تحلیل دقیق جداسازی و کارایی انرژی در سیستم اتانول-آب-نمک پرداخته و سپس این نتایج با داده‌های تجربی مقایسه شده‌اند. در ادامه نتایج با استفاده از جداول و نمودارهای مقایسه‌ای که به بررسی صحت پیش‌بینی‌های مدل می‌پردازند، تشریح شده است.

اعتبارسنجی تجربی

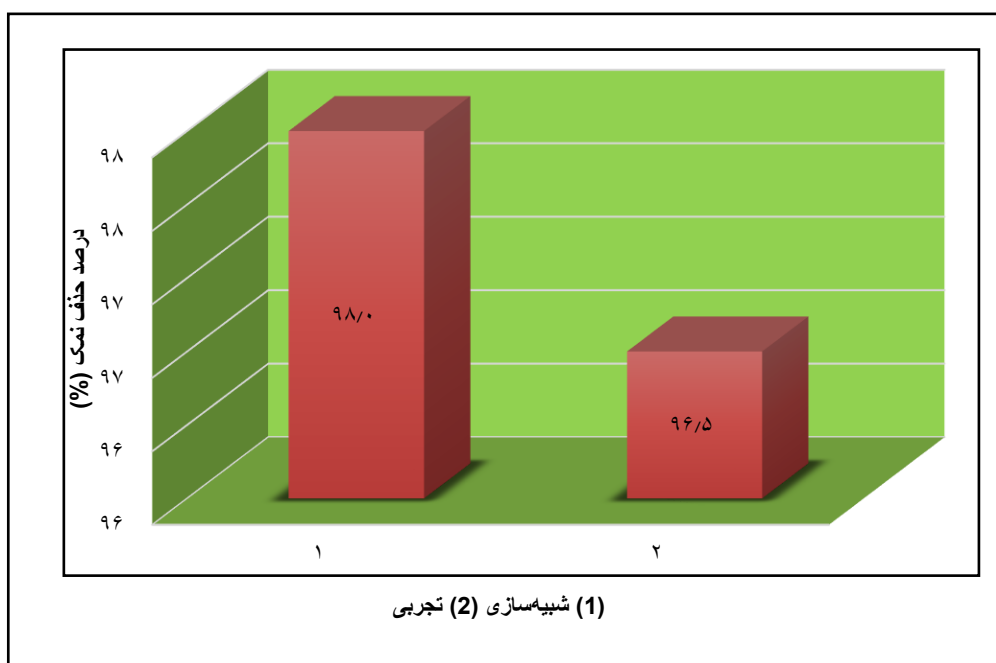
بازده جداسازی نمک

شبیه‌سازی به‌خوبی فرآیند حذف نمک را از طریق تبخیر بازسازی کرده است. جدول (۷) غلظت‌های نمک در خوراک و جریان پس از تبخیر را خلاصه می‌کند و شکل (۳) مقایسه‌ای از بازدهی حذف نمک بین داده‌های شبیه‌سازی و تجربی را نشان می‌دهد.

جدول ۷- غلظت نمک در خوراک و جریان پس از تبخیر (نتایج شبیه‌سازی در مقابل داده‌های تجربی)

متغیر	شبیه‌سازی	داده‌های تجربی [۱۹]
غلظت نمک در خوراک (درصد وزنی)	۵	۵
غلظت نمک بعد از تبخیر ناگهانی (درصد وزنی)	۰/۱	۰/۲
بازدهی حذف نمک (درصد وزنی)	۹۸	۹۶/۵
درصد خطا	۱/۵۳	

مدل به کارایی حذف نمک ۹۸٪ دست یافت که نزدیک به کارایی تجربی حدود ۹۶/۵٪ است.



شکل ۳- مقایسه بازدهی جداسازی نمک توسط نرم افزار با داده‌های تجربی

اعتبارسنجی آزمایشگاهی اثر اتیلن گلیکول به عنوان حلال تقطیر استخراجی اتانول، در یک ستون تقطیر در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه‌های مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران انجام شد. ارتفاع کل این ستون ۳ متر و قطر آن ۰/۳ متر است. این ستون دارای ۱۲ عدد سینی برای حداکثر تغذیه اتانول و حلال ۴۰ لیتر در ساعت طراحی شده است. این ستون مجهز به یک مخزن تغذیه اتانول ۴۰ لیتری، یک مخزن حلال ۴۰ لیتری، یک بویلر ۶۰ لیتری با ژاکت گرمایشی و یک کندانسور است. همچنین امکان نمونه‌برداری از جریان بخار و مایع در بخش‌های مختلف ستون وجود دارد. در شکل (۴) نمایی از این ستون تقطیر آورده شده است.

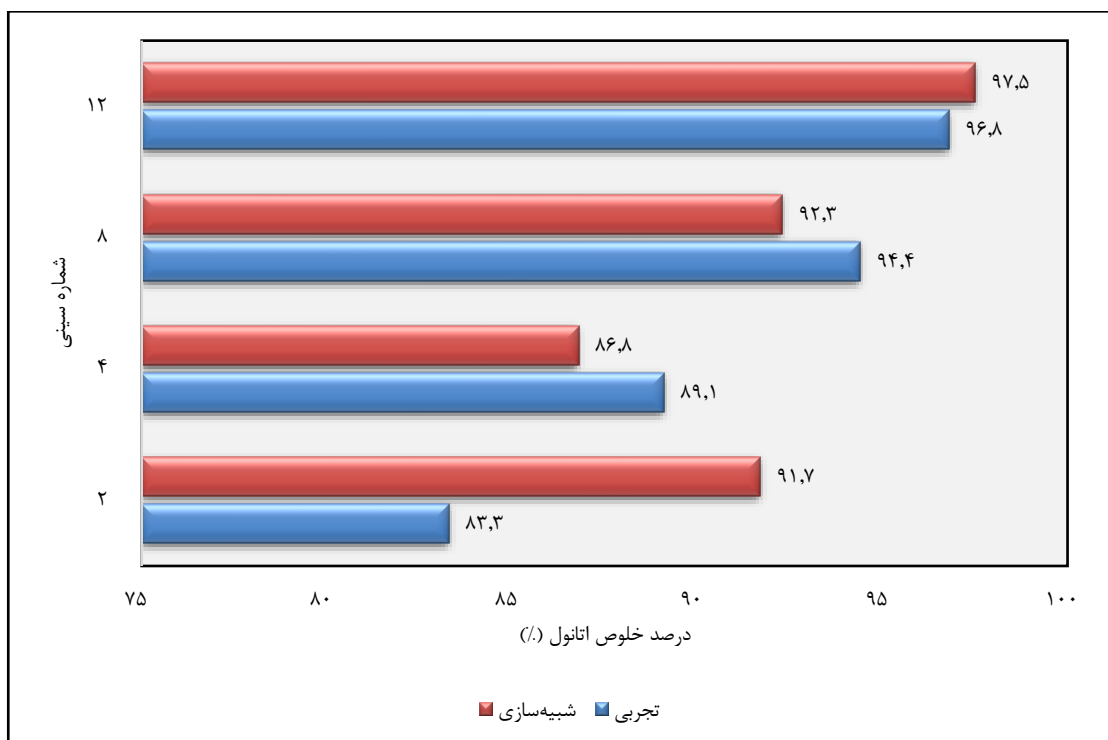


شکل ۴- نمایی از ستون تقطیر جهت انجام آزمایشات تجربی

خوراک ستون، اتانول آزئوتروپیک با ترکیب وزنی ۷۰ درصد بود. حلال به کار رفته دارای خلوص وزنی ۹۹/۹۵ درصد برای اتیلن گلیکول بود. تجزیه و تحلیل ترکیبات محصول بالا، پایین و نقاط میانی با استفاده از کروماتوگرافی گازی انجام گرفت. در جدول (۸) داده‌های حاصل از آزمایشات تجربی و همچنین شبیه‌سازی در نرم افزار اسپن پلاس آورده شده است. شکل (۵) نمایانگر مقایسه بین این مقادیر است.

جدول ۸- غلظت اتانول در سینی‌های مختلف ستون تقطیر (شبیه‌سازی در مقابل داده‌های تجربی)

شماره سینی	درصد وزنی اتانول (شبیه‌سازی)	درصد وزنی اتانول (داده‌های تجربی)	درصد خطا
۲	۸۳/۳	۸۱/۷	۱/۹۲
۴	۸۹/۱	۸۶/۸	۲/۶۴
۸	۹۴/۴	۹۲/۳	۲/۲۲
۱۲	۹۷/۵	۹۶/۸	۰/۷۲

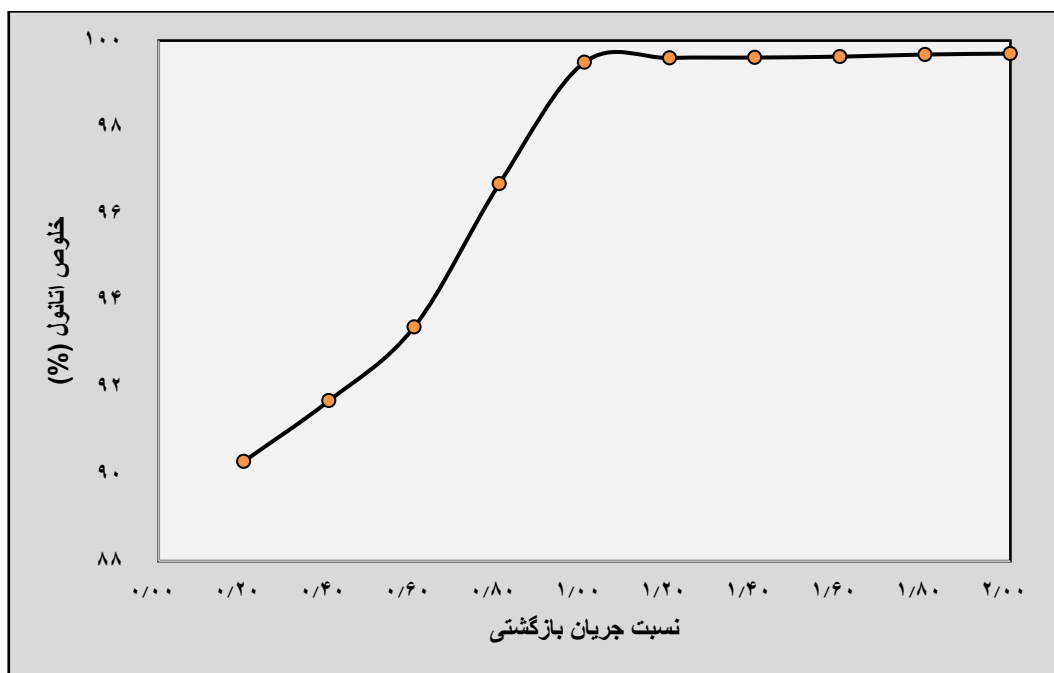


شکل ۵ - مقایسه درصد خلوص اتانول در شبیه‌سازی و آزمایشات تجربی

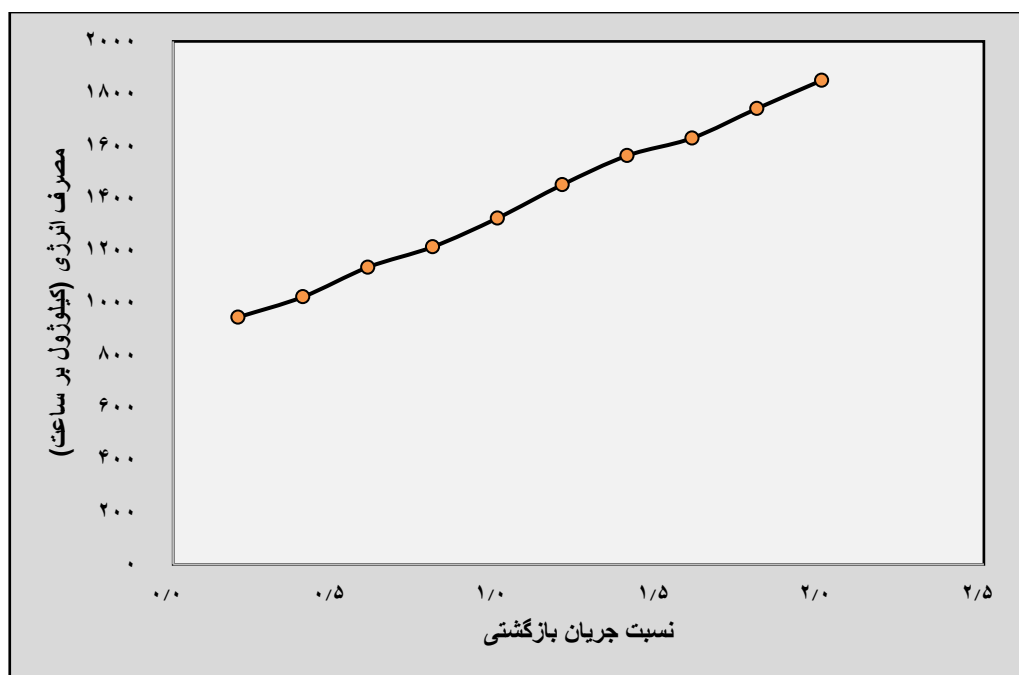
با توجه به نتایج حاصل از شبیه‌سازی و مقایسه آن با روش تجربی، مشاهده می‌شود که شبیه‌سازی انجام شده توانایی بالایی در پیش‌بینی واقعیت داشته و اعتبارسنجی با موفقیت انجام شده است. بعد از حصول اطمینان از کارایی شبیه‌سازی حاضر در پیش‌بینی و همخوانی با واقعیت و نتایج تجربی، به بررسی متغیرهایی نظیر نسبت جریان بازگشتی، تغییر تعداد سینی‌ها، تغییر محل ورود خوراک و اثر تغییر نوع سینی (valve و bubble cap, sieve) بر درصد اتانول بازیابی شده و نیز درصد بازدهی انتقال جرم مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی اثر تغییر نسبت جریان بازگشتی

نسبت بازگشتی نقش اساسی در بهبود خلوص اتانول ایفا می‌کند، زیرا با بازیافت بخار متراکم‌شده به ستون تقطیر، تماس بین فاز بخار و مایع بهبود می‌یابد و کارایی جداسازی افزایش می‌یابد. مطالعات نشان داده‌اند که افزایش نسبت بازگشتی باعث می‌شود تعادل بخار-مایع به نفع اتانول جابجا شده و نقطه آزنوتروپ به‌طور مؤثری شکسته شود. در شکل (۶) مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت بازگشتی از ۰.۲ به ۲، خلوص اتانول از ۹۰٪ به بالای ۹۹٪ می‌رسد. این افزایش به‌طور مستقیم با میزان مایعی که متراکم و به ستون بازگردانده می‌شود، متناسب است و باعث بهبود جداسازی می‌شود. با این حال، نسبت‌های بازگشتی بالاتر همچنین باعث افزایش تقاضای انرژی می‌شوند، زیرا گرمای بیشتری برای حفظ فاز مایع نیاز است (شکل (۷)). این مسئله نشان می‌دهد که باید نسبت بازگشتی به‌گونه‌ای بهینه‌سازی شود که تعادل بین خلوص و هزینه انرژی برقرار باشد. نسبت بازگشتی ۱ خلوص بالایی با مصرف انرژی متوسط فراهم می‌کند، در حالی که نسبت ۲ بازیابی اتانول را به حداکثر می‌رساند اما مصرف انرژی بیشتری دارد.



شکل ۶- اثر نسبت جریان بازگشتی به خلوص اتانول بازیابی شده



شکل ۷- اثر نسبت جریان بازگشتی به مصرف انرژی

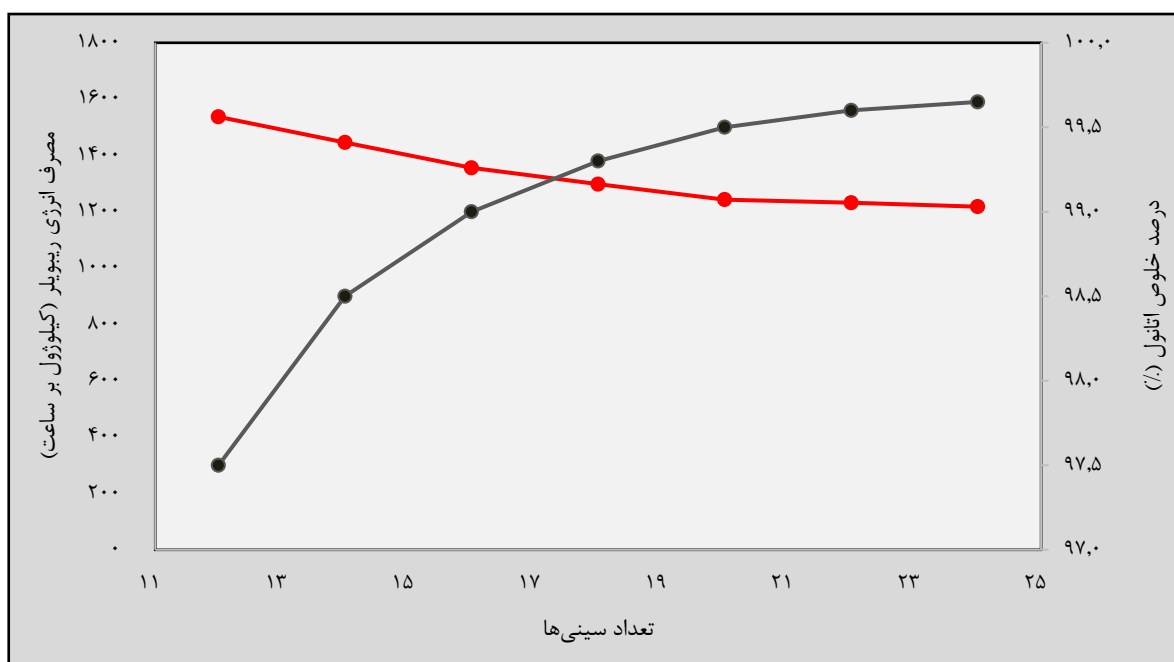
اثر افزایش تعداد سینی‌ها

تعداد سینی‌ها در ستون تقطیر سطح تماس بین فازهای بخار و مایع را افزایش می‌دهد و به‌طور مستقیم بر جداسازی اتانول از آب تأثیر می‌گذارد. هرچه تعداد سینی‌ها بیشتر باشد، مراحل تعادل بخار-مایع بیشتری در دسترس است و باعث می‌شود اتانول در محصول بالایی به‌طور مؤثرتری متمرکز شود. جدول (۹) و در ادامه شکل (۸) نشان می‌دهد که افزایش تعداد سینی‌ها از ۱۲ به ۲۴ خلوص اتانول را از ۹۷/۵ به ۹۹/۶۵٪ افزایش می‌دهد. این روند بیانگر این است که هر سینی اضافی به جداسازی بهتر به‌ویژه برای دستیابی به خلوص‌های نزدیک به نقطه آزنوتروپ کمک می‌کند. با این حال، اضافه کردن سینی‌ها همچنین باعث افزایش

ارتفاع ستون و پیچیدگی عملیاتی و افزایش هزینه می‌شود. پیکربندی ۲۰ سینی به بازیابی بهینه اتانول دست می‌یابد و تعادل مناسبی بین افزایش خلوص و هزینه تجهیزات و عملیات فراهم می‌کند.

جدول ۹- اثر تعداد سینی‌ها به خلوص اتانول و بار حرارتی ریپویلر

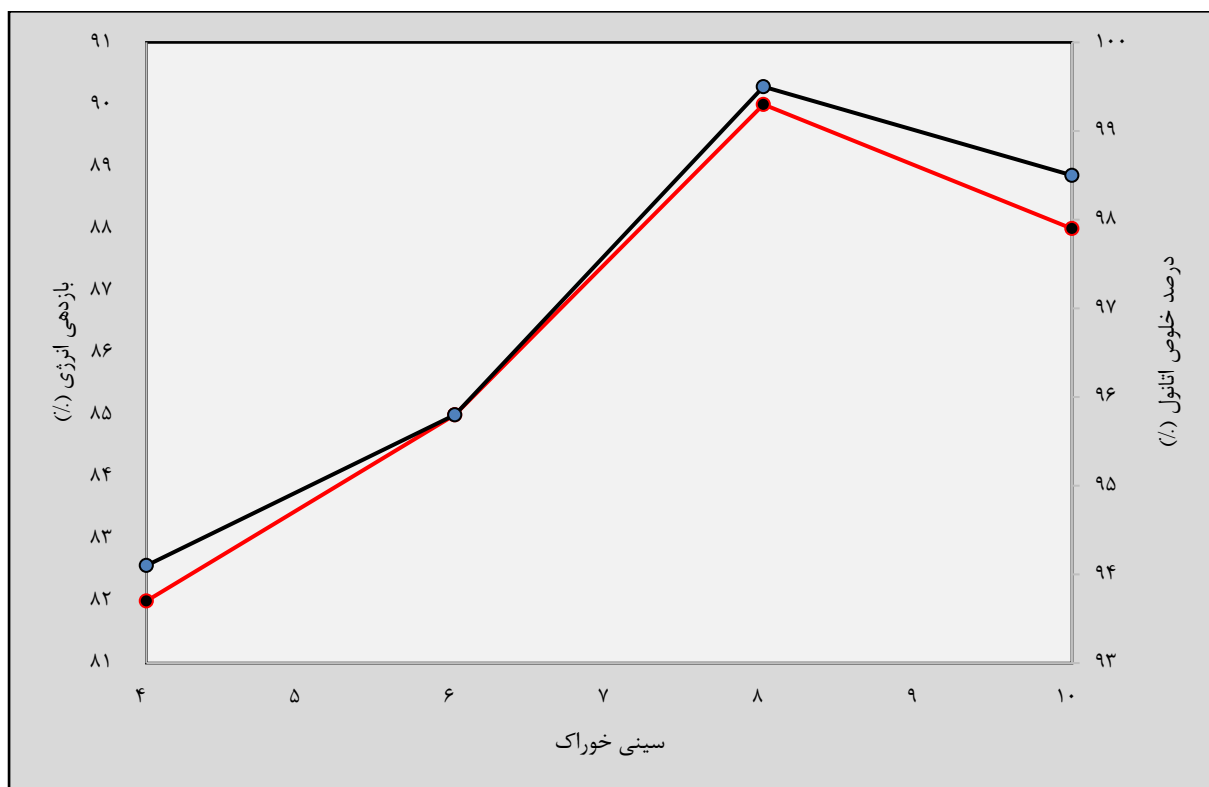
تعداد سینی‌ها	خلوص اتانول (درصد وزنی)	بار حرارتی ریپویلر (kJ/hr)
۱۲	۹۷/۵	۱۵۳۷
۱۴	۹۸/۵	۱۴۴۶
۱۶	۹۹	۱۳۵۶
۱۸	۹۹/۳	۱۲۹۸
۲۰	۹۹/۵	۱۲۴۳
۲۲	۹۹/۶	۱۲۳۲
۲۴	۹۹/۶۵	۱۲۱۸



شکل ۸- اثر تعداد سینی‌ها به بار حرارتی ریپویلر و درصد خلوص اتانول

اثر تغییر مرحله ورود خوراک

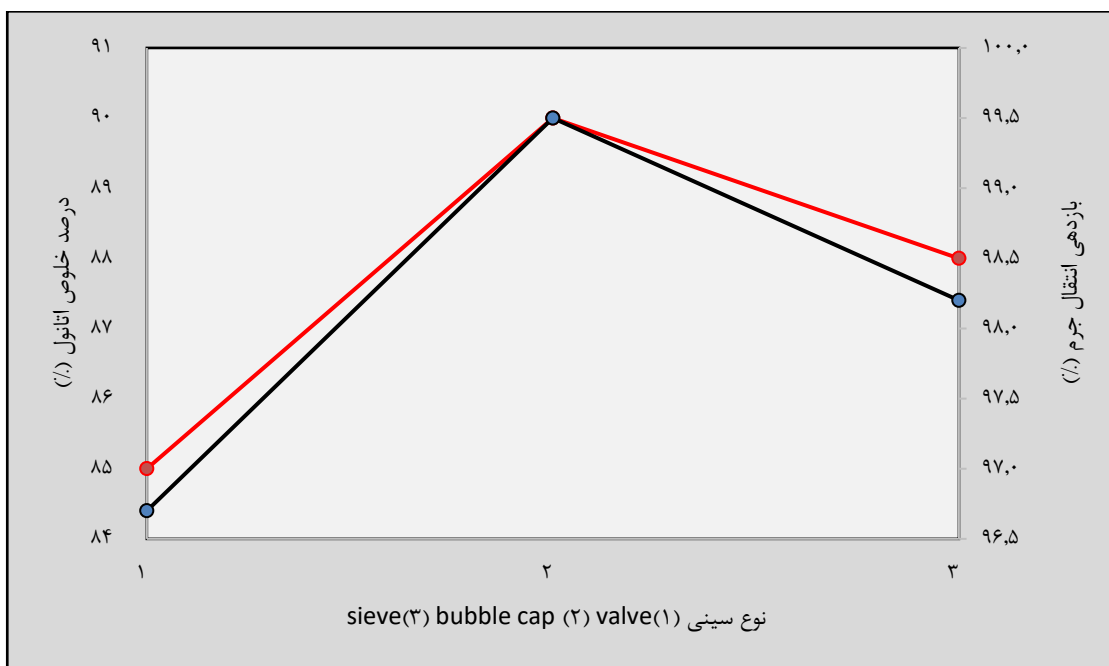
موقعیت مرحله ورود خوراک در ستون برای جداسازی کارآمد بسیار مهم است. قرار دادن خوراک در مرحله بهینه، انتقال جرم بین خوراک و جریان‌های داخلی ستون را به حداکثر می‌رساند. مطالعات نشان داده‌اند که خوراک باید در محلی وارد شود که غلظت اتانول با مخلوط خوراک سازگار باشد تا جداسازی مؤثرتر انجام شود بدون این که تعادل داخلی ستون بهم بخورد [۲۰]. همانطور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، قرار دادن خوراک در مرحله ۸ بالاترین خلوص اتانول (۹۹/۵ درصد) را فراهم می‌کند. اگر خوراک خیلی بالا یا خیلی پایین وارد شود، کارایی جداسازی کاهش می‌یابد، زیرا اجزاء خوراک یا به بخار بیش از حد در معرض قرار می‌گیرند یا به اندازه کافی جداسازی نمی‌شوند. بهینه‌سازی مرحله خوراک همچنین بر کارایی انرژی نیز تأثیر دارد و مشاهده می‌شود که مرحله خوراک ۸ بیشترین کارایی انرژی را به همراه دارد. قرار دادن خوراک در مرحله ۸ خلوص و کارایی انرژی اتانول را بهینه می‌کند.



شکل ۹- اثر محل سینی خوراک به بازدهی انرژی و درصد خلوص اتانول بازیابی شده

اثر تغییر نوع سینی بر انتقال جرم و بازیابی اتانول

نوع سینی بر خصوصیات انتقال جرم و کارایی کلی فرآیند تقطیر تأثیر می‌گذارد. سینی‌های سوراخ‌دار اقتصادی هستند اما معمولاً کارایی کمتری نسبت به سینی‌های کلاهکی و ولو دارند که تماس بخار-مایع را به‌طور پایدار و مداوم فراهم می‌کنند. مطالعات نشان داده‌اند که سینی‌های کلاهکی با بهبود انتقال جرم و عملکرد پایدارتر، خلوص اتانول را با افزایش کارایی مورفری (Murphree) به حداکثر می‌رسانند [۲۱]. در شکل (۱۰)، مشاهده می‌شود که سینی‌های کلاهکی با نرخ بازیابی ۹۵٪ بالاترین عملکرد را دارند، در حالی که سینی‌های سوراخ‌دار به بازیابی ۹۰٪ می‌رسند. سینی‌های ولو به‌عنوان یک مصالحه بین دو نوع دیگر عمل کرده و بازیابی ۹۳٪ را ارائه می‌دهند. این تفاوت نشان‌دهنده تفاوت در کارایی انتقال جرم و افت فشار است، به‌طوری که سینی‌های کلاهکی عملکرد بهتری دارند اما افت فشار بیشتری ایجاد می‌کنند. سینی‌های کلاهکی برای حداکثر بازیابی اتانول و کارایی انتقال جرم بهینه هستند، هرچند کمی افت فشار و هزینه عملیاتی بالاتری دارند.



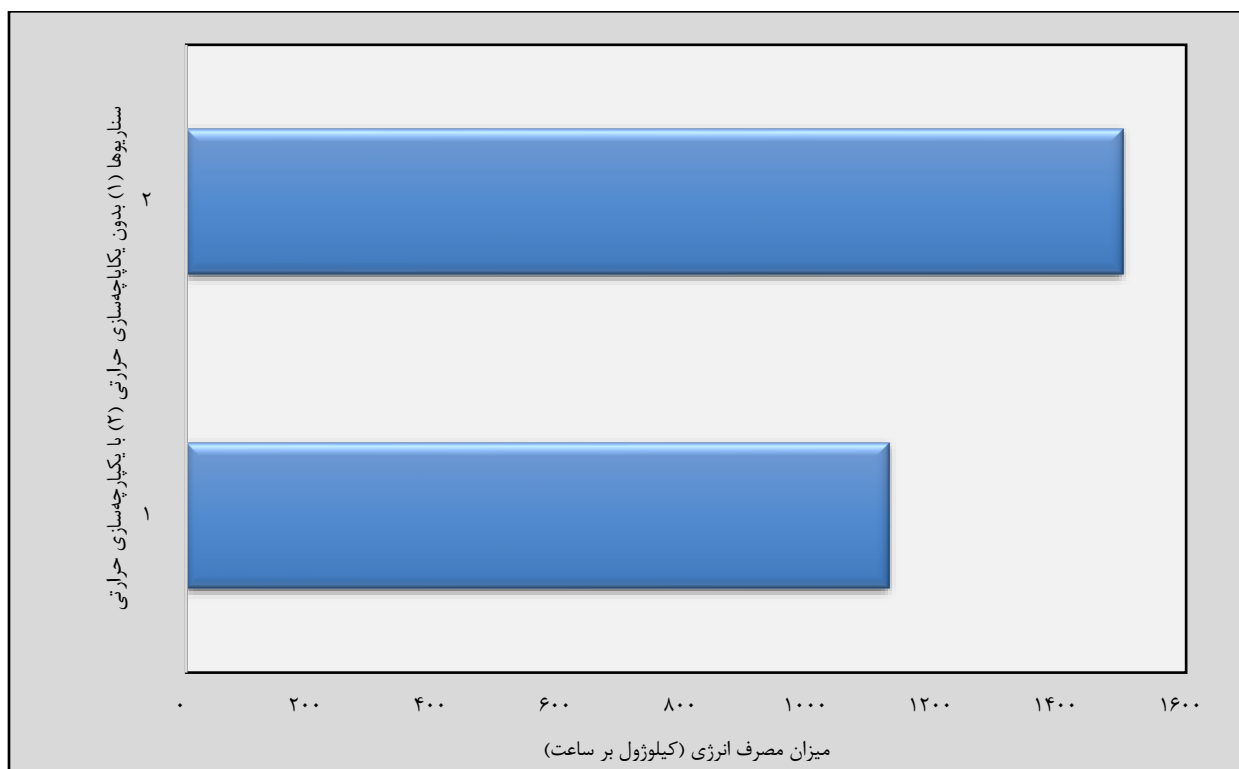
شکل ۱۰- اثر نوع سینی برج تقطیر استخراجی به درصد خلوص اتانول و بازدهی انتقال جرم

یکپارچه‌سازی حرارتی

برای سناریوی یکپارچه‌سازی حرارتی، یک بلوک HEATX جریان داغ را از ستون تقطیر به خوراک جهت پیش‌گرمایش می‌دهد. کارایی انرژی با مقایسه سناریوهای دارای و بدون یکپارچه‌سازی حرارتی مورد تحلیل قرار گرفت. نتایج در جدول (۱۰) خلاصه شده‌اند و شکل (۱۱) نمودار مصرف انرژی کاهش یافته به دلیل یکپارچه‌سازی را نشان می‌دهد.

جدول ۱۰- اثر یکپارچه‌سازی حرارتی روی کاهش مصرف انرژی

مصرف انرژی (کیلوژول بر ساعت)	سناریو
۱۵۰۰	بدون یکپارچه‌سازی حرارتی
۱۱۲۵	با یکپارچه‌سازی حرارتی
۲۵	صرفه‌جویی در انرژی (%)



شکل ۱۱- کاهش مصرف انرژی در اثر یکپارچه‌سازی حرارتی

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، شبیه‌سازی فرآیند تقطیر استخراجی برای جداسازی اتانول از پساب‌های صنعتی حاوی آب و نمک با استفاده از حلال اتیلن گلیکول در نرم‌افزار Aspen Plus انجام شد. نتایج شبیه‌سازی با داده‌های تجربی بدست آمده از یک واحد نیمه‌صنعتی در ایران مقایسه و اعتبارسنجی گردید. شبیه‌سازی نشان داد که افزایش نسبت جریان بازگشتی منجر به افزایش خلوص اتانول بازیابی شده می‌شود. همچنین، بررسی تأثیر نوع سینی‌های ستون تقطیر (valve و bubble cap، sieve) بر درصد اتانول بازیابی شده و بازدهی انتقال جرم نشان داد که نوع سینی می‌تواند بر کارایی فرآیند جداسازی تأثیرگذار باشد. علاوه بر این، با به‌کارگیری یکپارچه‌سازی حرارتی، مصرف انرژی فرآیند تا ۲۵٪ کاهش یافت. این یافته‌ها نشان می‌دهد که شبیه‌سازی فرآیند تقطیر استخراجی می‌تواند ابزاری مفید برای بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی و افزایش کارایی و پایداری فرآیندهای جداسازی اتانول از پساب‌های صنعتی باشد.

فهرست نمادها

NRTL	Non-Random Two-Liquid
CMC	Carboxymethyle cellulose
DMSO	Dimethyl sulfoxide
EMSO	Environment for Modelling, Simulation, and Optimization
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium
LLE	Liquid-Liquid Equilibrium

منابع و مراجع

- [1] M. S. Rahman et al., "Recent developments of carboxymethyl cellulose," *Polymers*, vol. 13, no. 8, p. 1345, 2021.
- [2] M. Ravagnani, M. Reis, R. Maciel Filho, and M. Wolf-Maciel, "Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 88, no. 1, pp. 67-73, 2010.
- [3] T. Perkar, N. Chokshi, and M. Josphipura, "Comparison of three solvents for extractive distillation of ethanol and water system," in *Technologies for Sustainable Development: CRC Press*, 2020, pp. 3-8.
- [4] I. Gil, A. Uyazán, J. Aguilar, G. Rodríguez, and L. Caicedo, "Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, pp. 207-215, 2008.
- [5] A. Meirelles, S. Weiss, and H. Herfurth, "Ethanol dehydration by extractive distillation," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 53, no. 2, pp. 181-188, 1992.
- [6] Y. Yang, Z. Fan, S. Wu, and K. Fang, "Research progress of separation of ethanol by water system extractive distillation with salt," *Henan Chem Ind, China*, vol. 31, pp. 21-23, 2014.
- [7] J. C. Card and L. M. Farrell, "Separation of alcohol-water mixtures using salts," *Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States)*1982.
- [8] J. M. Casas and J. Lagos, "Drowning-out crystallization of sodium molybdate in aqueous-ethanol solutions," *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, vol. 26, no. 4, pp. 395-399, 2020.
- [9] C. M. P. de Freitas, D. B. S. A. Júnior, R. D. Martins, M. M. d. S. Dias, J. S. d. R. Coimbra, and R. d. C. S. de Sousa, "Simulation of ethanol recovery and economic analysis of pectin production on an industrial scale," *Bioprocess and Biosystems Engineering*, vol. 44, pp. 1639-1647, 2021.
- [10] I. Gil, L. García, and G. Rodríguez, "Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, pp. 259-270, 2014.
- [11] J. V. Rojas and L. Stinguel, "Modeling and simulating complete extractive distillation process of ethanol-water mixture using equilibrium-stage distillation model and efficiency correlations (Barros & Wolf) on EMSO platform," in *Chemical engineering transactions*, 2016.
- [12] S. C. Lee, H. C. Woo, and Y. H. Kim, "Energy-efficient ethanol recovery process using 2-methyl pentanol extraction," *Fuel*, vol. 310, p. 122393, 2022.
- [13] C. Duan and C. Li, "Novel energy-saving methods to improve the three-column extractive distillation process for separating ethyl acetate and ethanol using furfural," *Separation and Purification Technology*, vol. 272, p. 118887, 2021.
- [۱۴] ک. ا. سمانه امینی آحور، یاسین مهدی زاده چله بری، ماجد امینی، احمد رضانی سعادت آبادی، "شبيه سازى اثر لايه متخلخل روى فيلم ريزلن بر پارامترهاى انتقال حرارت و انتقال جرم با استفاده از ديناميك سيالات محسباتى." *پژوهش در شیمی و مهندسی شیمی*, vol. 14, p. 6, 1397.
- [15] A. Johnson and W. Furter, "Salt effect in vapor-liquid equilibrium, part II," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 38, no. 3, pp. 78-87, 1960.
- [16] S. Gebreyohannes, B. J. Neely, and K. A. Gasem, "Generalized nonrandom two-liquid (NRTL) interaction model parameters for predicting liquid-liquid equilibrium behavior," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 31, pp. 12445-12454, 2014.
- [17] Z. Lei, H. Wang, R. Zhou, and Z. Duan, "Influence of salt added to solvent on extractive distillation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 87, no. 2, pp. 149-156, 2002.
- [18] L. Zhang, X. Wang, X. Zhu, and D. Shen, "Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for the ternary systems water+ ethanol+ ethylene glycol, water+ 2-propanol+ ethylene glycol, and water+ 1-propanol+ ethylene glycol," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 61, no. 7, pp. 2596-2604, 2016.

- [19] E. Quijada-Maldonado, G. W. Meindersma, and A. De Haan, "Viscosity and density data for the ternary system water (1)–ethanol (2)–ethylene glycol (3) between 298.15 K and 328.15 K," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 57, pp. 500-505, 2013.
- [20] Y. Tavan and S. H. Hosseini, "A novel integrated process to break the ethanol/water azeotrope using reactive distillation–Part I: Parametric study," *Separation and Purification Technology*, vol. 118, pp. 455-462, 2013.
- [21] F. Taufany, N. Soewarno, M. E. Sutanto, and I. R. Girsang, "Performance of appended wire mesh packing in sieve tray distillation column of ethanol-water system," *Modern Applied Science*, vol. 9, no. 7, pp. 148-153, 2015.