

شبیه‌سازی بازیابی اتانول مورد استفاده در فرایند تولید CMC

علیرضا عباسعلی^۱، مهدی محبی^۲

^۱ ککارسناسی‌ارشد، 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

تولید کربوکسی متیل سلولز از منابع سلولزی یکی از فرایندهای رایج در صنعت است که به اتانول با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد جرمی نیاز دارد. محصولات جانبی این فرایند، نمک و آب است که همراه با اتانول مصرف شده در فرایند تولید است. برای بازیابی اتانول، به دلیل وجود نقطه آزنوتروپ برای ترکیب آب و اتانول در دمای ۷۸/۲ درجه سانتی‌گراد و درصد جرمی ۹۵/۶۳ برای اتانول و ۴/۳۷ برای آب، استفاده از تقطیر معمولی برای رسیدن به خلوص بالاتر از این مقدار برای اتانول چاره‌ساز نیست. هدف از این کار، شبیه‌سازی و تجزیه و تحلیل یک فرایند تقطیر استخراجی برای آگیری از اتانول توسط اتیلن گلیکول به عنوان حلال، بهینه‌سازی فرایند و مقایسه اقتصادی آن با کارهای انجام شده به این روش است. این کار با نرم‌افزار اسپن پلاس نسخه ۱۲ صورت گرفت. محاسبه ضرایب فعالیت مورد استفاده برای توصیف تعادل مایع - بخار سیستم اتانول - آب - اتیلن گلیکول با معادله NRTL انجام و با داده‌های تجربی اعتبارسنجی شد. در این فرایند از دو ستون تقطیر استفاده شد که یکی از آن‌ها برای بازیابی اتانول و دیگری برای بازیابی اتیلن گلیکول مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از روش آنالیز حساسیت مشاهده شد که برای رسیدن به خلوص بالای ۹۹ درصد جرمی برای اتانول، به یک ستون تقطیر دارای ۲۰ عدد سینی از نوع کلاهکی حباب‌دار، محل ورود خوراک و حلال به ترتیب سینی ۱۲ ام و ۴ ام، نسبت جریان بازگشتی ۰/۶ و نسبت جرمی حلال به خوراک ۰/۵، مورد نیاز است. در انتها بعد از بررسی اثر فاصله بین سینی‌ها، مشخص گردید که فرایند حاضر از نظر مصرف انرژی و هزینه حلال، در مقایسه با شبیه‌سازی‌های انجام شده به روش تقطیر استخراجی برتری دارد.

واژگان کلیدی: کربوکسی متیل سلولز، اتانول، بازیابی حلال، روش‌های جداسازی، ستون تقطیر، اسپن پلاس.

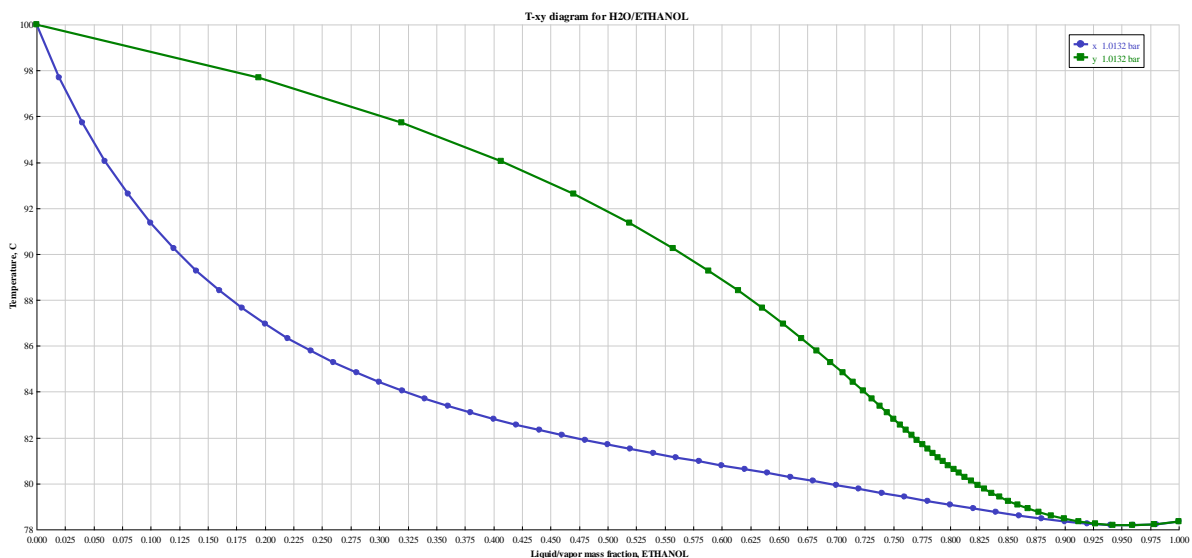
مقدمه

کربوکسی متیل سلولز یکی از مواد پرمصرف در صنایع مختلف نظیر صنایع غذایی، آرایشی، شیمیایی و غیره است که از منابع سلولزی به دست می‌آید. در طی فرایند تولید این ماده از سلولز، از حلال اتانول به عامل نفوذ دهنده و تورم‌زای سلولز و همچنین برای شستشوی محصول خام تولید شده استفاده می‌شود. در نتیجه، بعد از تولید کربوکسی متیل سلولز، اتانول به همراه محصولات جانبی این فرایند (سدیم کلرید و سدیم گلیکولات به همراه آب) خارج می‌شود [۱].

فرآیندهای مختلفی مانند تقطیر در خلاء [۲]، تقطیر آزنوتروپیک با یک محرک [۳-۵] تقطیر استخراجی با حلال [۶، ۷] و یا با نمک محلول [۸، ۹]، فرآیند تبخیر تراوشی [۱۰]، جذب با غریبال مولکولی [۱۱] و غیره برای تولید اتانول بی آب استفاده و پیشنهاد شده است [۱۲]. با این حال، تقطیر استخراجی با حلال مناسب‌ترین روش است؛ زیرا مصرف انرژی و هزینه‌های سرمایه‌گذاری آن در مقایسه با بقیه‌ی روش‌ها کمتر است [۱۳].

تقطیر استخراجی به‌عنوان یکی از روش‌های مهم جداسازی به‌طور گسترده در صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد که در آن یک حلال، به عنوان سنگین‌ترین جزء محلول، اضافه می‌شود و باعث افزایش فراریت نسبی اجزای کلیدی می‌شود و به این ترتیب آزنوتروپ‌های جدید تشکیل نمی‌شود. علاوه بر این، حلال به طور کامل در مخلوط قابل اختلاط است. یک حلال مناسب می‌تواند جداسازی را با خلوص محصول بالا و مصرف انرژی کم آسان‌تر کند [۱۴].

محلول اتانول - آب یک آزنوتروپ از ترکیب ۹۵/۶۳ درصد جرمی اتانول و ۴/۳۷ درصد جرمی آب در ۷۸/۲ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر تشکیل می‌دهد [۱۵]. در شکل (۱) منحنی دما بر حسب جز جرمی اتانول برای ترکیب دوتایی آب و اتانول در فشار ۱ بار آورده شده است. با بازیابی و استفاده مجدد از اتانول، تولیدکنندگان CMC می‌توانند هزینه‌های حلال را کاهش و کارایی کلی فرایند بازیابی را افزایش دهند و نیز ضایعات را به حداقل برسانند [۱۶، ۱۷].



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

حلال‌های رایج مورد استفاده در تقطیر استخراجی آب و اتانول شامل اتیلن گلیکول، کلرید کلسیم، استات پتاسیم، گازوئیل، بنزن، حلال‌های یوتکتیک عمیق^۱ و غیره است. انتخاب حلال به عواملی مانند کارایی، هزینه و سمیت بستگی دارد:

اتیلن گلیکول یک حلال پرکاربرد است؛ زیرا به طور موثر فراریت نسبی اتانول را در مقایسه با آب افزایش می‌دهد و اجازه می‌دهد اتانول با خلوص بالا به عنوان محصول بالای ستون بازیافت شود.

کلرید کلسیم و استات پتاسیم نیز حلال‌های موثری هستند که می‌توانند آزنوتروپ اتانول-آب را بشکنند، اما در مقایسه با اتیلن گلیکول هزینه و نگرانی‌های سمیت بیشتری دارند.

¹ Deep eutectic solvents

حلال‌های یوتکتیک عمیق که مخلوطی از دهنده‌ها و پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی هستند نیز به عنوان حلال‌های بالقوه برای این جداسازی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. آنها می‌توانند گزینش پذیری خوب و مصرف انرژی کمتری داشته باشند اما هزینه‌ی بالایی دارند.

به طور خلاصه، در حالی که چندین حلال مورد بررسی قرار گرفته است، اتیلن گلیکول به دلیل کارایی بالا و هزینه نسبتاً کم، رایج‌ترین حلال مورد استفاده و تثبیت شده برای تقطیر استخراجی آزنوتروپ اتانول-آب باقی می‌ماند [۱۳، ۱۸، ۱۹]. در جدول (۱) مقایسه بین حلال‌های مختلف آورده شده است.

جدول ۱- مقایسه حلال‌های مورد استفاده در بازیابی اتانول

مراجع	معایب	مزایا	حلال
[۱۳، ۱۸، ۱۹]	نگرانی زیست محیطی متوسط	هزینه پایین حلالیت بالا در آب متداول‌ترین حلال	اتیلن گلیکول
	سمیت بالا	ویسکوزیته پایین نقطه جوش بالا	دی‌متیل سولفوکسید
	اشتعال پذیری بالا	سمیت پایین	سیکلوهگزان
	هزینه‌ی بالا سمیت بالا	کارایی بالا	کلسیم کلرید

در این بخش، به شبیه‌سازی‌های انجام شده برای فرایند بازیابی اتانول اشاره خواهد شد. فریتاس^۲ و همکاران [۲۰] در مطالعه‌ای بر روی مواد فاضل حاصل از استفاده‌ی پشن فروت^۳ 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^۴ و همکاران [۲۱] 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^۵ (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^۶ و همکاران [۲۲] 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^۷ (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.

² Freitas

³ Passion fruit

⁴ Gil

⁵ Non-Random Two-Liquid

⁶ Rojas

⁷ Environment for Modelling, Simulation, and Optimization

هم‌چنین توسط لی^۸ و همکاران [۲۳]، 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 به دست 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 (% جرمی)	روش ترمودینامیکی	نرم‌افزار شبیه‌سازی	نوع فرایند
[۲۰]	۹۹/۰۷	NRTL	اسپن پلاس	تقطیر استخراجی
[۲۱]	۹۹/۰۵	NRTL	اسپن پلاس	تقطیر استخراجی
[۲۲]	۹۹/۱۷	اشاره نشده است	اسپن پلاس	تقطیر استخراجی
[۲۳]	۹۹/۰۹	NRTL	اسپن پلاس	تقطیر استخراجی

تاکنون تحقیقات بسیار وسیعی در زمینه تقطیر استخراجی اتانول و آب با استفاده از حلال صورت گرفته است اما با این حال، شکاف‌های تحقیقاتی قابل توجهی مانند نیاز به بررسی جامع متغیرهای کنترلی مختلف، تأثیر برخی مواد افزودنی بر فرآیندهای تقطیر و مقایسه هزینه‌ها در سیستم‌های تقطیر استخراجی باقی مانده است [۲۴]. بنابراین هدف از این تحقیق، بهینه‌سازی شبیه‌سازی فرایند تقطیر استخراجی اتانول و آب با استفاده از اتیلن گلیکول به عنوان حلال و مقایسه اقتصادی این روش با سایر کارهای انجام شده جهت خالص‌سازی اتانول است.

مواد و روش‌ها

همواره شبیه‌سازی مناسب یک فرایند اثر فراوانی بر روی بهینه‌سازی آن خواهد داشت [۲۵]. 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 [۲۶].

در این شبیه‌سازی فرض شد که تمام فرایند در شرایط پایا اتفاق می‌افتد. خوراک ورودی در این شبیه‌سازی مخلوطی از آب (۲۹ درصد جرمی)، اتانول (۷۰ درصد جرمی) و نمک (سدیم کلرید و سدیم گلیکولات) (۱ درصد جرمی) 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 [۲۷]:

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

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 $\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

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

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

متغیرهای اندرکنشی دوتایی^۹ 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 [۲۸]. همانطور که مشخص است داده‌های شبیه‌سازی با داده‌های تجربی همخوانی دارد. a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} و c_{ij} 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 CFuge در قسمت جداکننده‌های جامد نرم‌افزار اسپن پلاس، نمک به طور کامل از خوراک جدا 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	.	.
a_{ji}	-۶/۲۵۷۴	.	.
$(K)b_{ij}$	-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 [۲۹]

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

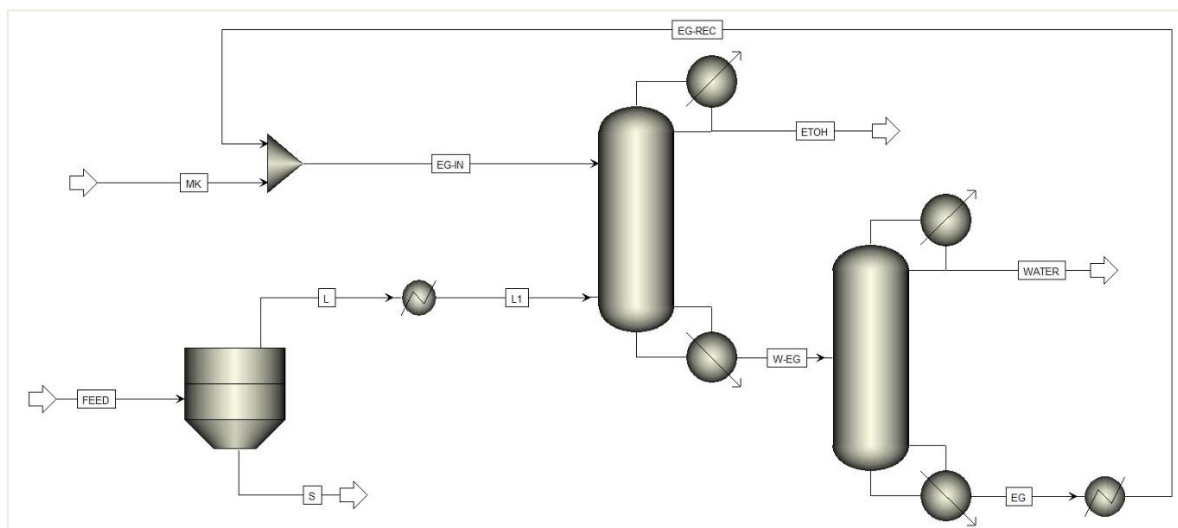
^۹ Binary interaction parameters

جدول ۵- تنظیمات مربوط به جداکننده نمک از خوراک

مدل جداسازی	Solid separator
جزء جامد به جامد خروجی	۱
جزء مایع به مایع خروجی	۰/۹۹۹
فشار (bar)	۱
دمای تخمینی (°C)	۷۵

جدول ۶- مشخصات وارد شده در شبیه‌سازی

مشخصات ستون جداسازی آب و اتانول	
نوع محاسبات	تعادلی
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

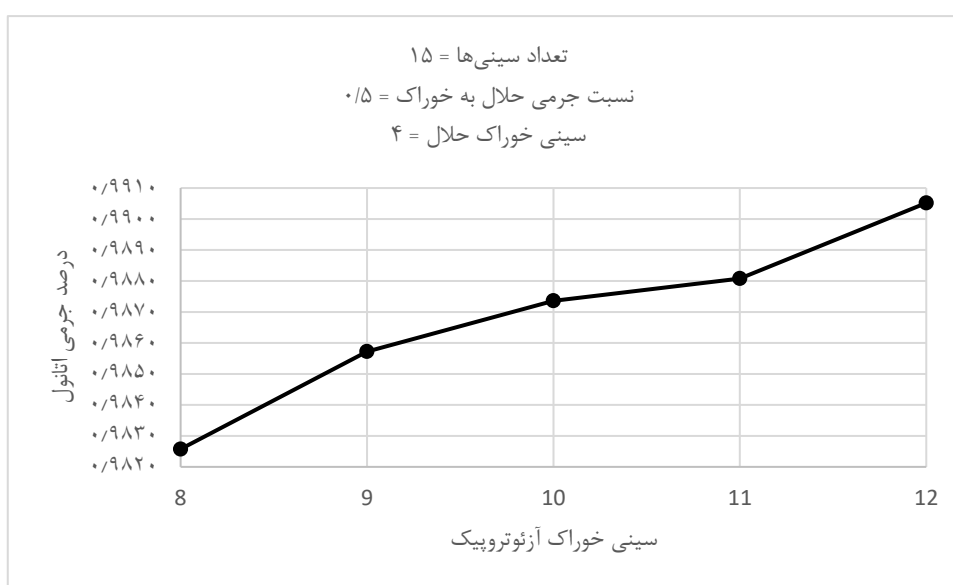
نتایج

در این بخش با استفاده از روش آنالیز حساسیت، به بررسی اثر متغیرهای موجود در فرایند اعم از تعداد سینی‌ها، محل سینی خوراک و حلال، نسبت جریان بازگشتی و نسبت جرمی حلال به خوراک و همچنین نوع سینی ستون تقطیر بر خلوص اتانول

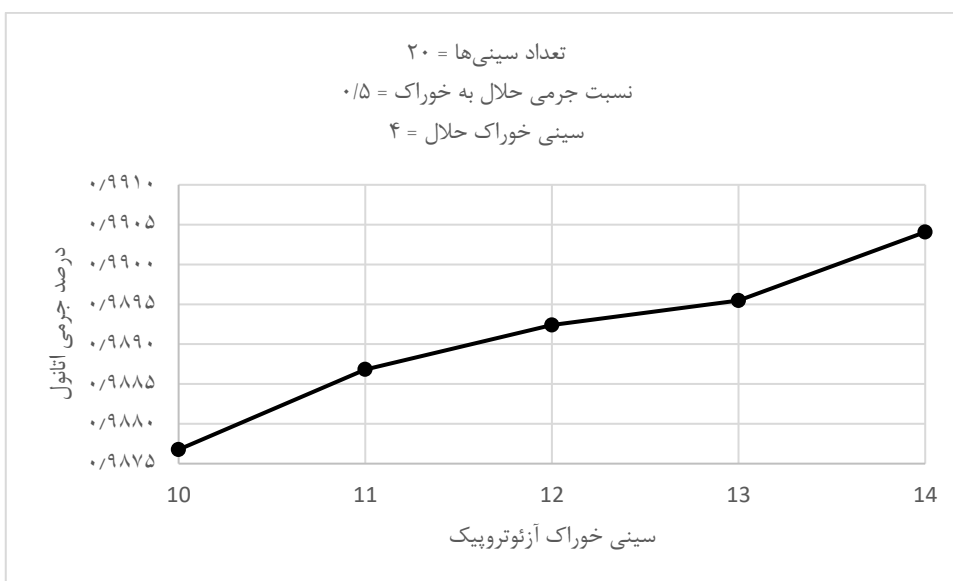
بازیابی شده و در انتها مقایسه اقتصادی فرایند با برخی شبیه‌سازی‌های صورت گرفته به روش تقطیر استخراجی برای بازیابی اتانول پرداخته شد.

اثر تعداد سینی‌های ستون و محل سینی خوراک آزنوتروپیک

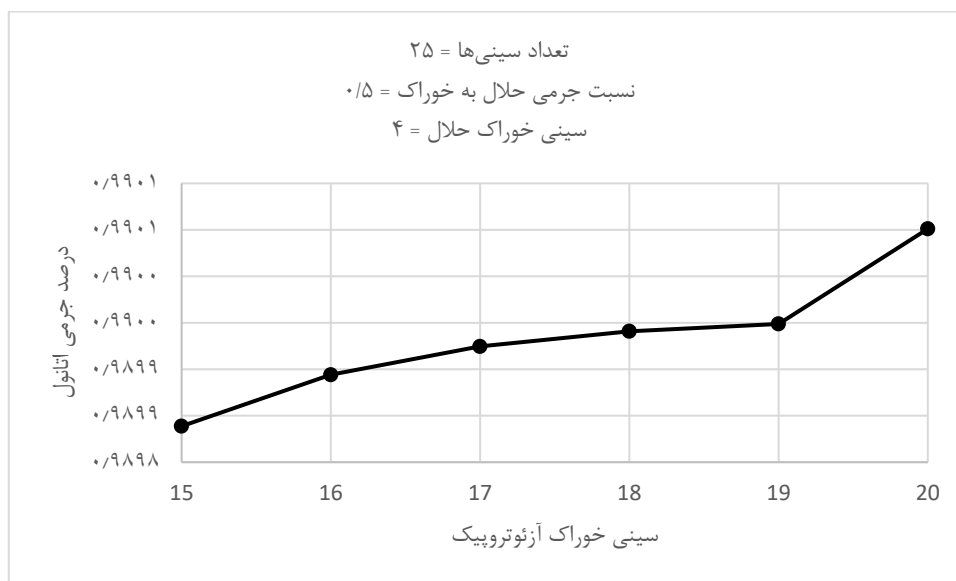
برای مشخص نمودن تعداد بهینه سینی‌های ستون و نیز محل سینی خوراک آزنوتروپیک، با ثابت در نظر گرفتن نسبت جرمی حلال به خوراک، نسبت جریان بازگشتی و همچنین محل سینی خوراک حلال، با تغییر تعداد سینی‌های ستون و محل سینی خوراک آزنوتروپیک، نتیجه شد که با تعداد سینی ۲۰ و محل سینی خوراک ۱۲ می‌توان به خلوص بالای ۹۹ درصد جرمی اتانول دست پیدا کرد. همچنین مشاهده شد که با افزایش تعداد سینی‌ها، میزان خلوص اتانول نیز بالاتر می‌رود که این امر به دلیل افزایش زمان برخورد میان حلال و خوراک و در نتیجه افزایش انتقال جرم است. در شکل‌های (۳)، (۴) و (۵) به ترتیب نمودار تغییرات درصد جرمی اتانول در حالت ۱۵، ۲۰ و ۲۵ سینی و تغییر سینی خوراک در این مقادیر، آورده شده است.



شکل ۳- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر سینی خوراک



شکل ۴- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر سینی خوراک



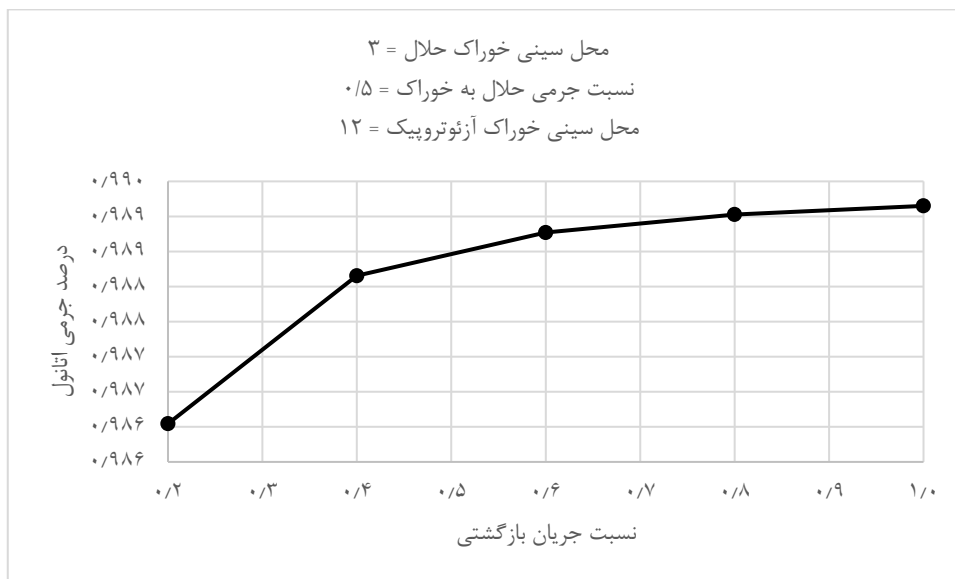
شکل ۵ - تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر سینی خوراک

اثر نسبت جریان بازگشتی و محل سینی خوراک حلال

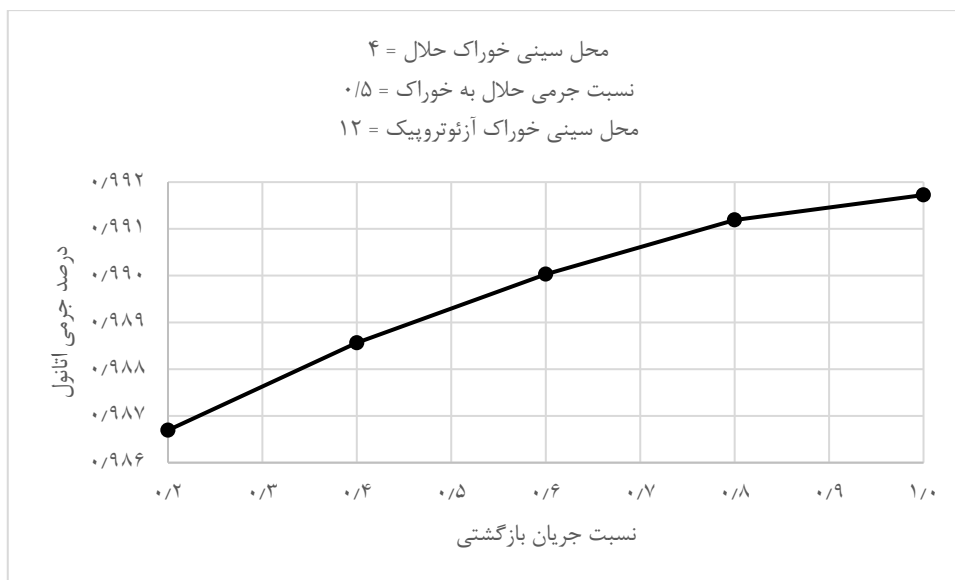
جهت مشاهده میزان اثرگذاری نسبت جریان بازگشتی به ستون بر روی میزان درصد جرمی اتانول، این متغیر از ۰/۲ تا ۱ با نرخ افزایش ۰/۲ (نسبت جرمی) تغییر داده شد. این تغییرات برای حالت‌هایی که سینی خوراک حلال ۳، ۴ و ۵ در نظر گرفته شدند، اعمال شد. همانطور که در نمودار شکل‌های (۶)، (۷) و (۸) مشخص است، درصد جرمی اتانول در حالتی که سینی خوراک حلال ۴ و نسبت جریان بازگشتی ۰/۶ باشد، به بالای ۹۹ می‌رسد که حالتی بهینه است؛ زیرا که کاهش نسبت جریان بازگشتی با کاهش مصرف انرژی همراه است. همچنین مشاهده شد که با افزایش نسبت جریان بازگشتی در حالی که محل سینی خوراک حلال ثابت باشد، درصد جرمی اتانول نیز بالا می‌رود. افزایش غلظت محصول با افزایش نسبت جریان بازگشتی در درجه اول به دلیل تأثیر مثبت نسبت‌های برگشتی بالاتر بر عملکرد ستون تقطیر است. هنگامی که نسبت جریان بازگشتی افزایش می‌یابد، دو عامل کلیدی به غلظت بالاتر محصول کمک می‌کند:

افزایش بازدهی سینی: نسبت جریان بازگشتی بالاتر باعث افزایش بازدهی سینی می‌شود. این بدان معنی است که افزایش نرخ جریان برگشتی مایع بیشتری را برای بخار در حال افزایش برای متراکم شدن فراهم می‌کند و منجر به درجه بالاتری از جدایی بین اجزا می‌شود. در نتیجه، ستون تقطیر می‌تواند به جداسازی بهتر جزء مورد نظر از سایر اجزای مخلوط دست یابد و خلوص محصول را افزایش دهد.

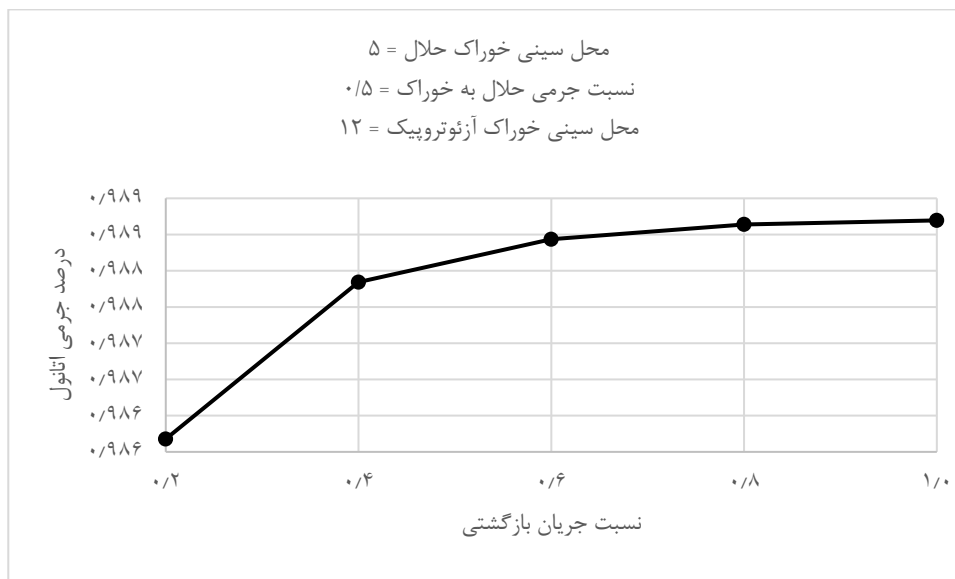
زمان ماند طولانی‌تر: افزایش نسبت جریان بازگشتی منجر به ماندگاری طولانی‌تر مایع در ستون می‌شود. این زمان ماند طولانی، اجازه جداسازی موثرتر محصول مورد نظر را می‌دهد و به افزایش غلظت محصول کمک می‌کند.



شکل ۶- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر نسبت جریان بازگشتی



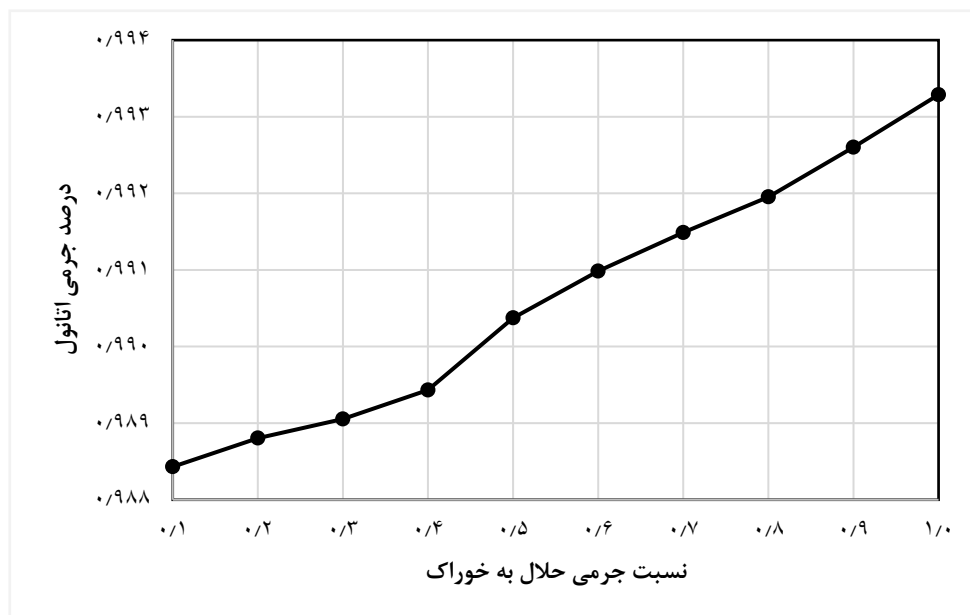
شکل ۷- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر نسبت جریان بازگشتی



شکل ۸- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر نسبت جریان بازگشتی

اثر نسبت حلال به خوراک

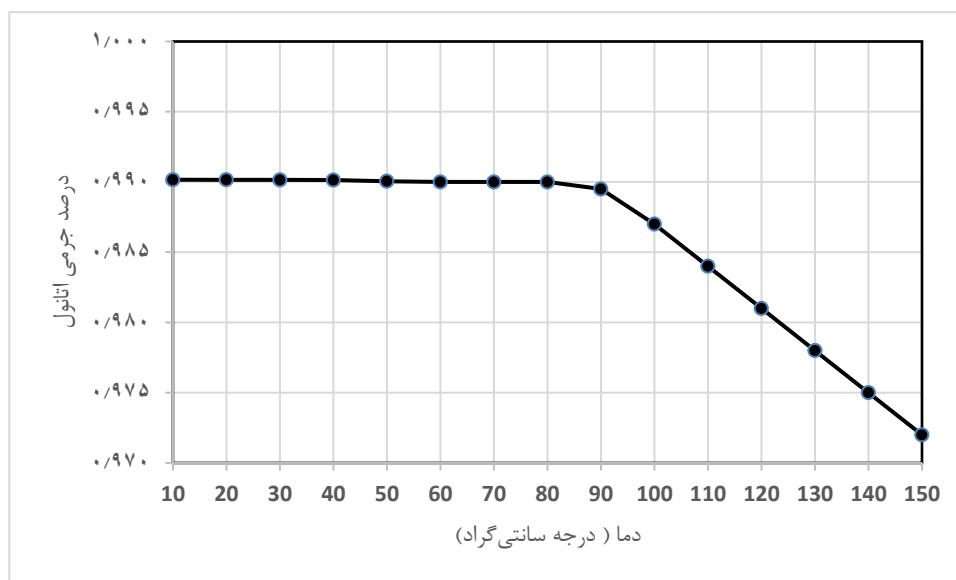
به منظور تعیین نسبت مولی حلال به خوراک، به تغییر این مقدار از ۰/۱ تا ۱ با نرخ افزایش ۰/۱ (نسبت جرمی) پرداخته شد. همانطور که در بخش پیشین اشاره شد، تعداد سینی‌های ستون ۲۰، محل سینی خوراک ۱۲، محل سینی حلال ۴ و نسبت جریان بازگشتی در این آنالیز ۰/۶ در نظر گرفته شد. مشاهده شد که با تغییر مقدار نسبت حلال از ۰/۴ به ۰/۵، درصد خلوص اتانول به بالای ۹۹ درصد جرمی رسید و از این مقدار به بعد با تغییر این نسبت، تغییر مشهودی در میزان خلوص محصول بالای ستون اتفاق افتاد. طبق این بررسی، عدد بهینه برای رسیدن به خلوص مورد نظر، ۰/۵ است. نمودار مربوط به این تغییرات نیز در شکل (۹) آورده شده است.



شکل ۹- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر نسبت جرمی حلال به خوراک

اثر دمای حلال

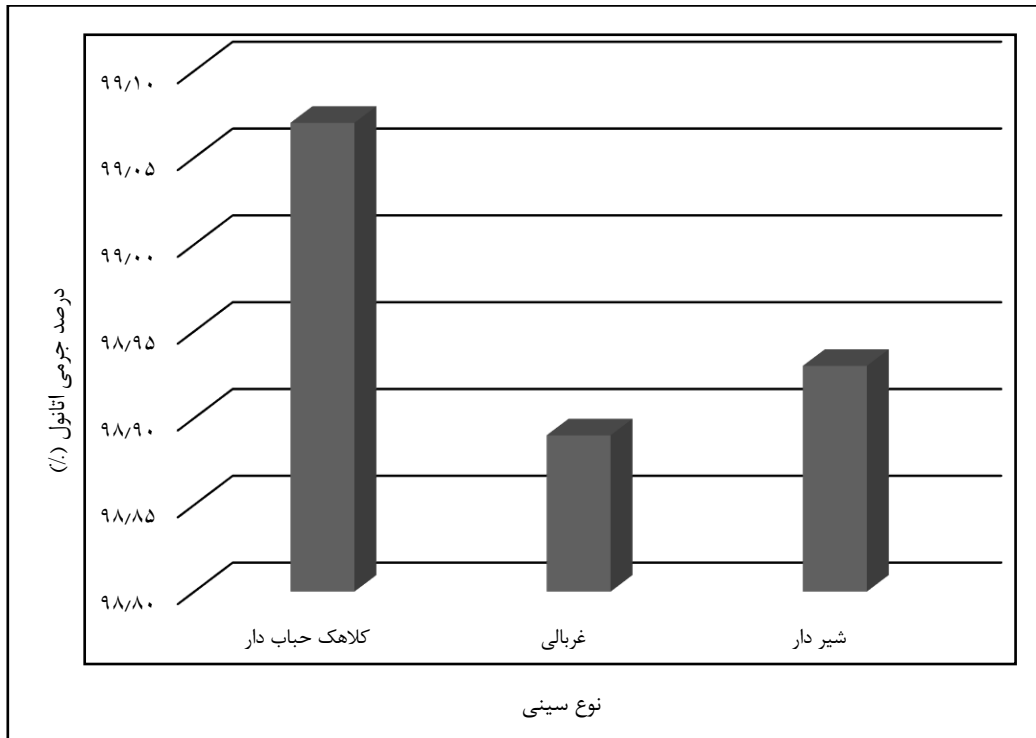
برای مشاهده اثر این متغیر، دمای حلال از ۱۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ تغییر ۱۰ درجه سانتی‌گراد تغییر داده شد. همان‌طور که در نمودار شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، در محدوده‌ی ۱۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد تغییر محسوسی در درصد مولی اتانول استخراجی اتفاق نمی‌افتد. بعد از این دما، خلوص اتانول به تدریج و به‌طور محسوس کاهش یافت که این امر به دلیل بالا رفتن مقداری آب به همراه بخار تشکیل شده در این دماها است.



شکل ۱۰- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر دمای حلال ورودی

اثر نوع سینی ستون تقطیر استخراجی

با توجه به اینکه در هیچ‌یک از کارهای گذشته نوع سینی ستون تقطیر استخراج مورد بررسی قرار نگرفته است، در این تحقیق به این موضوع پرداخته شد. به همین جهت، در تنظیمات ستون تقطیر به قسمت طراحی و مشخص نمودن ورودی‌های ستون مراجعه شد و در تنظیمات مربوط به نوع سینی‌های ستون، تغییرات درصد خلوص اتانول بازیابی‌شده با تغییر نوع سینی بررسی شد. مشاهده گردید که در شرایط عملیاتی بهینه یعنی تعداد سینی ۲۰، سینی خوراک ۱۲، سینی حلال ۴، نسبت جریان بازگشتی ۰/۶ و نسبت حلال به خوراک ۰/۵، نوع سینی کلاهکی حباب‌دار کارایی بیشتری (۹۹/۰۷ درصد جرمی) نسبت به نوع غربالی (۹۸/۸۹ درصد جرمی) و نوع شیر دار (۹۸/۹۳ درصد جرمی) داشته و خلوص بیشتری را حاصل می‌آورد. این امر در صورتی مشاهده شد که سایر شرایط عملیاتی مربوط به طراحی ستون، مانند قطر سینی، طول سرریز جانبی، پهناى ناودانی جانبی و فاصله سینی‌ها بدون تغییر نگه داشته شد. در شکل (۱۱) تغییرات درصد خلوص جرمی اتانول بازیابی شده نسبت به نوع سینی مورد استفاده نشان داده شده است. در جدول (۷) تنظیمات مربوط به ستون تقطیر حاصل از شبیه‌سازی آورده شده است.

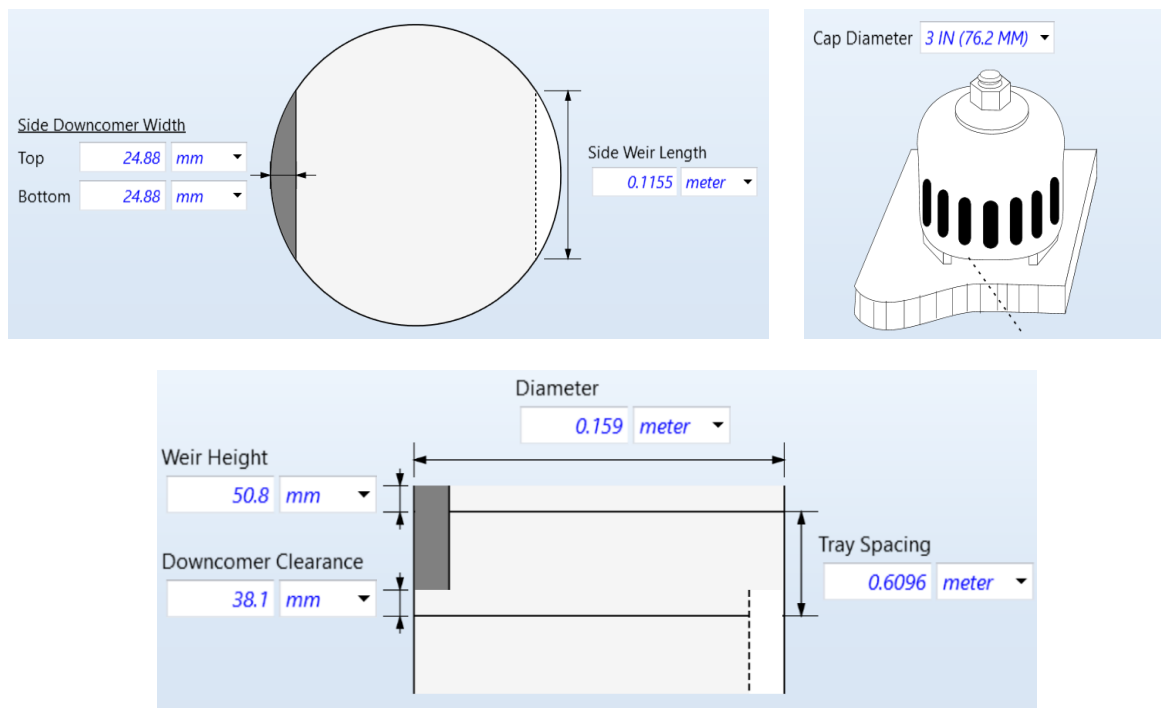


شکل ۱۱- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر نوع سینی

جدول ۷- تنظیمات سینی ستون تقطیر

اندازه	مشخصه‌ی سینی
۰/۱۵۹ متر	قطر سینی
۰/۱۱۵۵ متر	طول سرریز جانبی
۵۰/۸ میلی‌متر	ارتفاع سرریز
۲۴/۸۸ میلی‌متر	پهنای ناودانی جانبی
۳۸/۱ میلی‌متر	فاصله آزاد ناودانی
۰/۶ متر	فاصله سینی‌ها

در شکل (۱۲) نمایی از سینی کلاهکی حباب‌دار موجود در نرم‌افزار آورده شده است.



شکل ۱۲- سینی کلاهکی حباب‌دار و تنظیمات آن

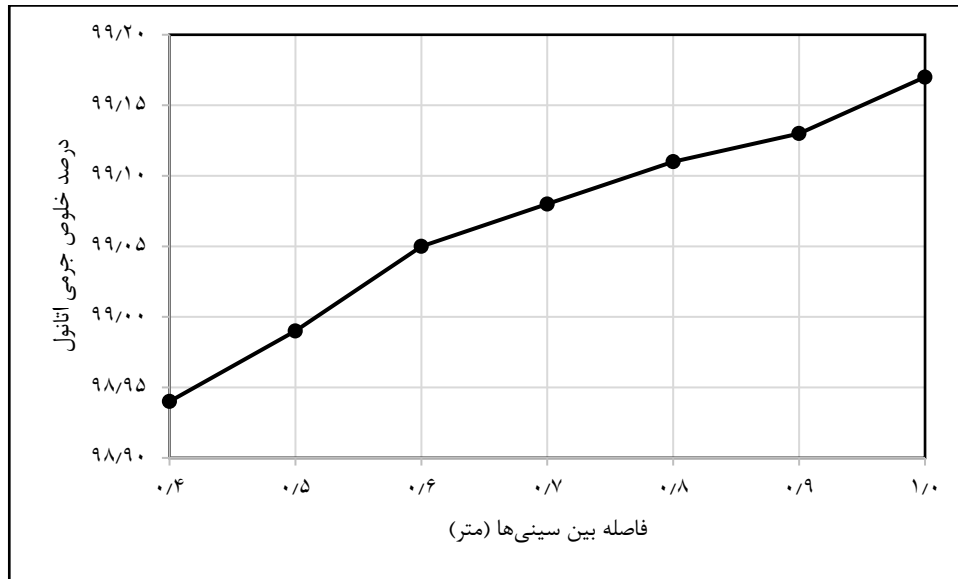
جهت بررسی اثر قطر کلاهک سینی بر روی درصد خلوص اتانول بازیابی‌شده، مقادیر موجود جهت انتخاب این متغیر تغییر داده شد و مشاهده شد که با افزایش قطر کلاهک، درصد خلوص بازیابی بالاتر می‌رود. در جدول (۸) نتایج به‌دست آمده آورده شده است.

جدول ۸- اثر قطر کلاهک بر روی خلوص اتانول

درصد خلوص جرمی اتانول بازیابی‌شده (%)	قطر کلاهک (میلی‌متر) - قابل انتخاب در نرم‌افزار
۹۹/۰۵	۷۶/۲
۹۹/۱۰	۱۰۱/۶
۹۹/۱۶	۱۵۲/۴

اثر فاصله سینی‌ها

با توجه به نمودار آورده شده در شکل (۱۳) مشخص شد که با تغییر فاصله بین سینی‌ها، درصد خلوص اتانول خروجی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. همانطور که مشخص است با افزایش فاصله سینی‌ها، درصد خلوص افزایش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش زمان تماس بین خوراک و حلال است. حالت بهینه برای فاصله بین سینی‌ها برای دستیابی به خلوص بالای ۹۹ درصد جرمی اتانول، ۰/۶ متر است.



شکل ۱۳- تغییرات درصد جرمی اتانول با تغییر فاصله بین سینی‌ها

مقایسه اقتصادی با کارهای انجام شده

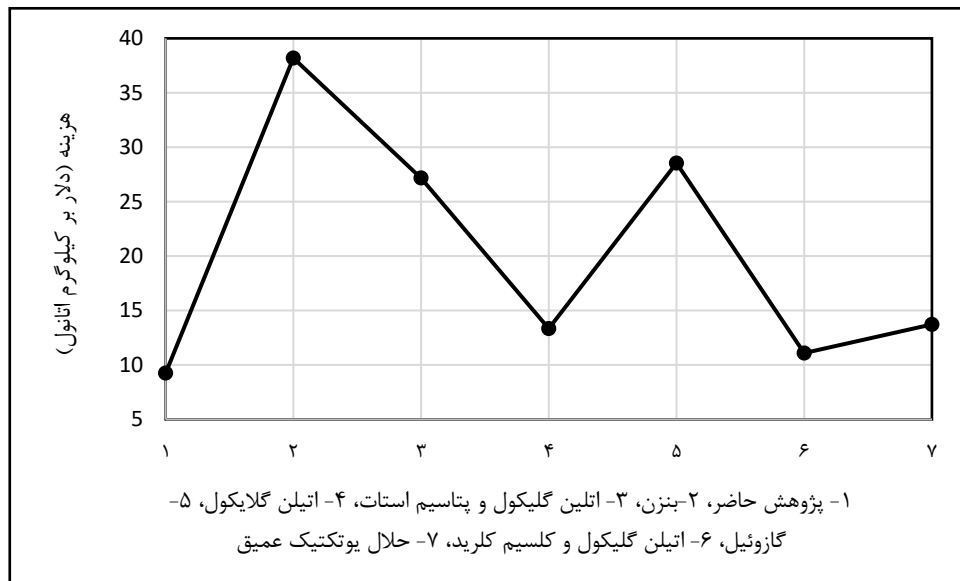
به منظور مقایسه اقتصادی فرایند حاضر با سایر فرایندهای صورت گرفته طبق این روش خالص سازی اتانول از مخلوط آب و اتانول فرض شد که هزینه تجهیزات فرایندی در تمامی آن‌ها یکسان است. با این فرض، معیار مقایسه، هزینه مواد مصرفی و میزان انرژی مصرفی فرایندها در نظر گرفته شد. با مطالعه مقالات و منابع مورد نظر و نیز شبیه سازی آن‌ها در نرم افزار اسپن پلاس، با استفاده از بخش اقتصادی آن، به محاسبه هزینه مواد مصرفی و نیز انرژی مورد نیاز برای تولید یک کیلوگرم اتانول با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد جرمی پرداخته شد. در جدول (۹) این موارد آورده شده است.

جدول ۹- محاسبه و مقایسه هزینه تولید یک کیلوگرم اتانول

هزینه انرژی (دلار)	مصرف انرژی (kj/kg)	درصد بازیابی حلال (%)	هزینه حلال مصرفی (دلار)	ترکیب درصد اولیه اتانول (درصد جرمی)	مرجع	روش تولید
۸/۹۴	۱۲۱۴	۱۰۰	۰/۳۱	۷۰	-	پژوهش حاضر
۳۵/۷۵	۴۸۵۳	۹۹/۹۵	۲/۴۴	۸۸	[۳۰]	تقطیر آزو تروپیک با حلال بنزن
۲۶/۳۷	۳۵۸۰	۹۹/۹۸	۰/۸	۸۵	[۳۱]	تقطیر استخراجی با حلال اتیلن گلیکول و پتاسیم استات
۱۲/۹۶	۱۷۶۰	۹۹/۹۹	۰/۳۸	۸۵	[۶]	تقطیر استخراجی با حلال اتیلن گلیکول
۲۳/۴۲	۳۱۸۰	۹۹/۹۵	۵/۱۲	۸۵	[۳۰]	تقطیر استخراجی با حلال گازوئیل
۱۰/۵	۱۴۲۵	۹۹/۹۶	۰/۵۹	۸۸	[۱۸]	تقطیر استخراجی با حلال اتیلن گلیکول و کلسیم کلرید
۱۰/۴۳	۱۴۱۵/۵	۹۹/۹۹	۳/۳	۸۰	[۳۲]	تقطیر استخراجی با حلال یوتکتیک عمیق (کلسیم کلرید و اوره با نسبت ۱ به ۲)

در شکل (۱۴) نمودار هزینه تولید ۱ کیلوگرم اتانول بر اساس نوع حلال و میزان انرژی مصرفی آورده شده است. کلیه اطلاعات و هزینه‌ها با استفاده از بخش محاسبات اقتصادی نرم افزار انجام گرفته است. همان گونه که مشاهده می‌شود، روش حاضر و بعد از

آن تقطیر استخراجی با حلال یوتکتیک عمیق و ترکیب اتیلن گلیکول و کلسیم کلرید، به ترتیب کمترین هزینه را جهت تولید اتانول با خلوص بالای ۹۹ درصد جرمی نیاز دارند.



شکل ۱۴- مقایسه هزینه تولید یک کیلوگرم اتانول با حلال‌ها و شرایط عملیاتی مختلف

در جدول (۹) نتایج مربوط به تمامی جریان‌های موجود در شبیه‌سازی فرایند تقطیر استخراجی اتانول و آب با استفاده از حلال اتیلن گلیکول آورده شده است.

جدول ۹- نتایج شبیه‌سازی و اطلاعات مربوط به جریان‌ها

EG-IN	MK	EG-REC	EG	WATER	W-EG	ETOH	L1	L	S	FEED	واحد	
۸۰	۸۰	۸۰	۱۹۶/۸۷۲	۹۵/۰۵۸۶	۱۰۴/۱۴۶	۷۷/۹۵۵۱	۸۰	۲۵	۲۵	۲۵	°C	دما
۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	Bar	فشار
۳۵	۰/۰۰۸۲	۳۴/۹۹۱۸	۳۴/۹۹۱۸	۲۹/۹۰۸۲	۶۴/۹	۷۰	۹۹/۹	۹۹/۹	۰/۱۱	۱۰۰/۰۱	kg/hr	دبی جرمی
۰	۰	۰	۰	۲۸/۶۰۸۲	۲۸/۶۰۸۲	۰/۶۵۵۴۱	۲۹/۲۶۳۶	۲۹/۲۶۳۶	۰/۰۲۹۲۹	۲۹/۲۹۲۹	kg/hr	آب
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰/۰۱	۰/۰۱	kg/hr	نمک
۰	۰	۰	۰	۱/۲۹۹۹۴	۱/۲۹۹۹۴	۶۹/۳۳۶۵	۷۰/۶۳۶۴	۷۰/۶۳۶۴	۰/۰۷۰۷۱	۷۰/۷۰۷۱	kg/hr	اتانول
۳۵	۰/۰۰۸۲	۳۴/۹۹۱۸	۳۴/۹۹۱۸	۰/۰۰۰۰۷	۳۴/۹۹۱۹	۰/۰۰۸۱	۰	۰	۰	۰	kg/hr	اتیلن گلیکول
جزء جرمی												
۰	۰	۰	۰	۰/۹۵۶۵۳	۰/۴۴۰۸	۰/۰۰۹۳۶	۰/۲۹۲۹۳	۰/۲۹۲۹۳	۰/۳۶۶۳	۰/۲۹۲۹	-	آب
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰/۰۹۰۹۱	۰/۰۰۰۱	-	نمک
۰	۰	۰	۰	۰/۰۴۳۴۶	۰/۰۲۰۰۳	۰/۹۹۰۵۲۱	۰/۷۰۷۰۷	۰/۷۰۷۰۷	۰/۶۴۲۷۹	۰/۷۰۷	-	اتانول
۱	۱	۱	۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۵۳۹۱۷	۰/۰۰۰۱۲	۰	۰	۰	۰	-	اتیلن گلیکول

نتیجه‌گیری

جداسازی اتانول مورد استفاده در فرایند تولید کربوکسی متیل سلولز، با استفاده از فرایند تقطیر استخراجی با حلال اتیلن گلیکول مورد بررسی قرار گرفت. این فرایند با نرم‌افزار شبیه‌سازی اسپین پلاس و با مدل ترمودینامیکی NRTL شبیه‌سازی گردید و با توجه به داده‌های آزمایشگاهی موجود در منابع مشاهده گردید که این مدل ترمودینامیکی در محاسبه ضرایب اندرکنشی دوتایی ترکیبات موجود در فرایند توانایی بالایی دارد. حلال اتیلن گلیکول با شکستن آرتوتروپ موجود در ترکیب آب و اتانول، در شرایط

عملیاتی بهینه نظیر تعداد سینی تئوری ۲۰، سینی خوراک آزنوتروپیک ۱۲، سینی خوراک حلال ۴، نسبت جریان بازگشتی ۰/۶، نسبت مولی حلال به خوراک ۰/۵ و نوع سینی کلاهیکی حباب‌دار و فاصله‌ی ۰/۶ متر بین سینی‌ها می‌تواند اتانول را با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد جرمی بازیابی کند. با توجه به بررسی‌های انجام شده مشخص گردید که نسبت جریان بازگشتی و نوع سینی مورد استفاده، اثر بیشتری از سایر متغیرها بر روی درصد خلوص اتانول مورد نظر دارند. در ادامه به مقایسه اقتصادی پژوهش حاضر با سایر روش‌هایی که از فرایند تقطیر استخراجی با استفاده از حلال بهره‌برده‌اند پرداخته شد و نشان داده شد که این پژوهش حاضر با هزینه ۸/۹۴ دلار به ازای بازیابی هر کیلوگرم اتانول با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد جرمی، نسبت به سایرین برتری قابل توجهی دارد. در نهایت مشخص گردید که روش تقطیر استخراجی با حلال یک روش بسیار مناسب برای جداسازی اتانول و آب است که شرایط عملیاتی و نوع سینی ستون تقطیر می‌تواند اثر بسیار زیادی بر روی کارایی این فرایند داشته باشد. در نهایت اتانول بازیابی شده این توانایی را دارد که مجدد به ابتدای فرایند تولید ماده کربوکسی متیل سلولز برگشته و مورد استفاده قرار گیرد. همچنین با توجه به بازیابی اتلین گلیکول در ستون دوم و درصد خلوص حدود ۱۰۰ درصدی حاصل شده برای این ماده، می‌توان به راحتی از این ماده برای استفاده مجدد در ستون استخراج بهره برد.

فهرست نمادها

NRTL
EMSO
VLE
LLE

Non-Random Two-Liquid
Environment for Modelling, Simulation, and Optimization
Vapor-Liquid Equilibrium
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] C. Black, "Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol," 1980.
- [3] S. Young, "LXXIII.—The preparation of absolute alcohol from strong spirit," *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 81, pp. 707-717, 1902.
- [4] V. Gomis, R. Pedraza, O. Francés, A. Font, and J. C. Asensi, "Dehydration of ethanol using azeotropic distillation with isooctane," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 46, no. 13, pp. 4572-4576, 2007.
- [5] A. M. Al-Amer, "Investigating polymeric entrainers for azeotropic distillation of the ethanol/water and MTBE/methanol systems," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 39, no. 10, pp. 3901-3906, 2000.
- [6] 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.
- [7] C. E. Perry, "Handbook," *Chemical Engineers' Handbook*, "third edition, 1950, pages 391 and 109-110, 1963.
- [8] D. Jaques and G. MA, "Isobaric LVE data for alcohol-water systems saturated with a salt which appear to contradict the Gibbs-Konovolov theorem," 1980.
- [9] M. Galan, M. Labrador, and J. Alvarez, "Salt effect in liquid-vapor equilibrium: Ethanol-water system saturated with strontium bromide, barium nitrate, and strontium nitrate," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 25, no. 1, pp. 7-9, 1980.
- [10] W. L. Luyben, "Control of a column/pervaporation process for separating the ethanol/water azeotrope," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 48, no. 7, pp. 3484-3495, 2009.
- [11] M. Tsuyumoto, A. Teramoto, and P. Meares, "Dehydration of ethanol on a pilot-plant scale, using a new type of hollow-fiber membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 133, no. 1, pp. 83-94, 1997.
- [12] S. Kumar, N. Singh, and R. Prasad, "Anhydrous ethanol: A renewable source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 7, pp. 1830-1844, 2010.
- [13] G. Li and P. Bai, "New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51, no. 6, pp. 2723-2729, 2012.
- [14] P. Langston, N. Hilal, S. Shingfield, and S. Webb, "Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 44, no. 3, pp. 345-351, 2005.
- [15] R. E. Treybal, "Mass transfer operations," *New York*, vol. 466, pp. 493-497, 1980.
- [16] N. Vorayos and T. Kiatsiriroat, "Performance analysis of solar ethanol distillation," *Renewable Energy*, vol. 31, no. 15, pp. 2543-2554, 2006.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] F. Neyestani and R. Eslamloueyan, "A novel reactive-extractive distillation process for separation of water/methanol/tetrahydrofuran mixtures," *Scientific Reports*, vol. 14, no. 1, p. 1931, 2024.
- [20] 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.

- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] A. F. Aquilon, D. M. Cargullo, J. Onayan, J. Sarno, V. M. Molino, and E. C. R. Lopez, "Recent Advances in Extractive Distillation," *Engineering Proceedings*, vol. 56, no. 1, p. 11, 2023.
- [۲۵] سمانه امینی آخور، یاسین مهدی زاده چله بری، ماجد امینی، احمد رضانی سعادت آبادی، "شبيه سازی اثر لایه متخلخل روی فیلم ریزلن بر پارامترهای انتقال حرارت و انتقال جرم با استفاده از دینامیک سیالات محسباتی"، *پژوهش در شیمی و مهندسی شیمی*، شماره ۱۴، صفحه ۱۸-۱۲، ۱۳۹۷.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] A. Chianese and F. Zinamosca, "Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer," *The Chemical Engineering Journal*, vol. 43, no. 2, pp. 59-65, 1990.
- [31] J. Fu, "Simulation of salt-containing extractive distillation for the system of ethanol/water/ethanediol/KAc. 2. Simulation of salt-containing extractive distillation," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, no. 5, pp. 1279-1283, 2004.
- [32] X. Shang et al., "Process analysis of extractive distillation for the separation of ethanol-water using deep eutectic solvent as entrainer," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 148, pp. 298-311, 2019.