بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی
گروه فرآیند

موضوع

بررسی اثر پارامترهای طراحی برفرآیند تولید تری‌اتیل آمین

استاد راهنما:
جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان
تهیه کننده:
مهرداد نقوی

زمستان ۱۳۷۳

۲۷۲

موضوع

بررسی اثر پارامترهای طراحی برفرآیند تولید تری اتیل آمین ۲۰ /۱۲/ ۱۳۷۳

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک

توسط

مهندس مهرداد نقوی

پایان‌نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی - گرایش

از این پایان‌نامه در تاریخ ۲۴/ ۱۰/ ۱۳۷۳ در مقابل هیئت داوران دفاع به عمل آمد و مورد تصویب قرار گرفت.

اعضای محترم هیئت داوران

۱- خانم/ آقای دکتر جعفر توفیقی — استاد راهنما

۲- خانم//آقای مهندس رامین کریم‌زاده — استاد مشاور

۳- خانم / آقای دکتر — استاد مشاور

۴- خانم/ آقای دکتر مجتبی صدر عاملی — استاد ممتحن

۵- خانم/ آقای دکتر مصلحی میلانی — استاد ممتحن

۶- خانم// آقای دکتر حسین مهدیزاده — مدیر رشته /گروه

م ۷۳.۹۷.۴.۳

به نام آنکه قلم را ارزانی داشت

و جان را فکرت آموخت

تقدیم به پدرم، مادرم و تمامی آنانیکه در
پیمودن این راه از یاری آنان بهره جسته‌ام

قبل از هر چیز بر خود لازم می‌دانم که از راهنمایی‌ها و کمک‌های بیدریغ جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان در دانشگاه تربیت مدرس و همچنین جناب آقای محمد دیدری معاونت محترم سوخت مجتمع صنعتی شهید همت قدردانی نمایم که اگر مساعدت‌های اینان نبود، انجام این پایان‌نامه که به صورت مشترک بین دانشگاه تربیت مدرس و مجتمع صنعتی شهید همت انجام گرفته است امکان‌پذیر نبود.

چکیده

آمین‌ها ترکیباتی آلی هستند که از جایگزینی اتم‌های هیدروژن مولکول آمونیاک با گروههای دیگر بدست می‌آیند. برحسب اینکه یک، یا دو و یا سه اتم هیدروژن مولکول آمونیاک توسط گروههای دیگر جایگزین شوند، آمین نوع اول یا نوع دوم و یا نوع سوم بدست می‌آید. چندین روش برای تولید آمین‌های آلیفاتیک وجود دارد که مهم‌ترین و متداولترین آنها، تهیه آمین‌های آلیفاتیک از الکل‌ها در مجاورت کاتالیست هیدروژناسیون ـ دهیدروژناسیون می‌باشد. میزان تولید آمین‌های نوع اول و نوع دوم و نوع سوم، و یا به عبارت دیگر توزیع محصولات در خروجی راکتور، به چندین پارامتر بستگی دارد که در این میان می‌توان به دما و نسبت مواد اولیه در ورودی به راکتور اشاره نمود. هدف از این پایان‌نامه، بررسی اثرات این دو پارامتر بر توزیع محصولات خروجی از راکتور به صورت عملی می‌باشد. برای این منظور یک واحد پایلوت طراحی و ساخته شد که بتوان بوسیله آن اثرات دما و نسبت مواد اولیه در ورودی به راکتور را در محدودهٔ نسبتاً وسیع تغیراتشان بررسی نمود. با انجام آزمایشات مختلف در دماها و نسبت‌های مختلف مواد اولیه و آنالیز محصول مایع به کمک دستگاه گاز کروماتوگرافی، مشاهده شد که با افزایش دما از یکسو بر میزان تبدیل مواد اولیه افزوده می‌گردد و از سوی دیگر سرعت واکنشهای جانبی و ناخواسته افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش نسبت مولی اتانل به آمونیاک در ورودی به راکتور میزان تولید دی اتیل آمین و تری اتیل آمین افزایش و میزان تبدیل اتانل کاهش می‌یابد.

فهرست مطالب

۱ - مقدمه ..... ۳ - ۱

۲ - خواص شیمیایی و فیزیکی آمین‌ها ..... ۱۰ - ٤

۳ - موارد استفاده اتیل آمین‌ها ..... ۱۲ - ۱۱

۱ - ۳ - موارد استفاده مونواتیل آمین ۱۲

۲ - ۳ - موارد استفاده دی‌اتیل آمین ۱۲

۳ - ۳ - موارد استفاده تری‌اتیل آمین ۱۲

٤ - بسته‌بندی، حمل و نگهداری ..... ۱٤ - ۱۳

۵ - مسمومیت، آتش‌گیری، اقدامات ایمنی ..... ۱۷ - ۱۵

٦ - هزینه سرمایه گذاری، میزان مصرف، سازندگان عمده ..... ۲۰ - ۱۸

۷ - روشهای آزمایشگاهی تهیه آمین‌ها ..... ۲۵ - ۲۱

۱ - ۷ - احیاء ترکیبات نیترو ..... ۲۳ - ۲۲

۲ - ۷ - واکنش آمونیاک یا آمین‌ها با هالیدها ..... ۲٤ - ۲۳

۳ - ۷ - کاهش درجه آمیدها طبق مکانیزم هوفمن ..... ۲۵ - ۲٤

۸ - روشهای صنعتی تولید آمین‌ها ..... ۳۰ - ۲۶

۱ - ۸ - تهیه آمین‌های آلیفاتیک از نیتریلها ۲۷

۲ - ۸ - تهیه آمین‌های آلیفاتیک از ترکیبات کربنیل ..... ۳۰ - ۲۷

۳ - ۸ - تهیه آمین‌های آلیفاتیک از هیدروژن سیانیدویک اولفین ۳۰

۹ - تهیه آمین‌های آلیفاتیک از الکل‌ها ..... ٤۷ - ۳۲

۱ - ۹ - دمای واکنش ..... ٤۰ - ۳۸

۲ - ۹ - نسبت مواد اولیه ..... ۴۱ - ۴۰
۳ - ۹ - فشار ..... ۴۲ - ۴۱
۴ - ۹ - نوع کاتالیست ..... ۴۴ - ۴۲
۵ - ۹ - سرعت پرشدن ..... ۴۷ - ۴۴

۱۰ - جداسازی اجزاء خروجی از راکتور ..... ۵۴ - ۴۸

۱۱ - شناسایی آمین‌های نوع اول و دوم و سوم ..... ۵۹ - ۵۶
۱ - ۱۱ - تعیین کل آمین‌های نوع اول و دوم و سوم ..... ۵۷ - ۵۶
۲ - ۱۱ - تعیین آمین‌های نوع اول ..... ۵۸ - ۵۷
۳ - ۱۱ - تعیین آمین‌های نوع دوم ۵۸
۴ - ۱۱ - تعیین آمین‌های نوع سوم ..... ۵۹ - ۵۸

۱۲ - بررسی عملی اثر پارامترهای مهم طراحی بر فرآیند تولید اتیل‌آمین‌ها ..... ۷۵ - ۶۰
۱ - ۱۲ - مواد اولیه ۶۲
۲ - ۱۲ - اندازه‌گیری دبی حجمی مواد اولیه ..... ۶۴ - ۶۲
۳ - ۱۲ - حمام نمک مذاب ..... ۶۵ - ۶۴
۴ - ۱۲ - راکتور بستر ثابت ..... ۶۶ - ۶۵
۵ - ۱۲ - زمان اقامت ..... ۷۱ - ۶۶
۶ - ۱۲ - افت فشار در بستر ..... ۷۳ - ۷۱
۷ - ۱۲ - کاتالیست رانی نیکل ..... ۷۴ - ۷۳
۸ - ۱۲ - گازهای خروجی از راکتور ۷۵

۱۳ - آزمایشات ..... ۷۹ - ۷۶

۱۴ - بحث و نتیجه‌گیری ..... ۸۶ - ۸۰

۱۵ - منابع مورد استفاده ..... ۸۹ - ۸۷

فصل ۱

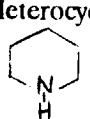
مقدمـــه

۱ - مقدمه (۳ و ۱)

آمینها ترکیباتی آلی هستند که از جایگزینی اتم‌های هیدروژن آمونیاک با گروههای دیگر بدست می‌آیند. از آنجاییکه آمونیاک سه اتم هیدروژن قابل استخلاف دارد، سه نوع متفاوت آمین نیز می‌توانند تولید شوند: آمینهای نوع اول (Primary)، نوع دوم (Secondary) و نوع سوم (Tertiary) که در هر کدام به ترتیب یک، دو و سه اتم هیدروژن مولکول آمونیاک توسط گروههای دیگر جانشین شده‌اند. بعنوان مثال سه نوع اتیل آمینها عبارتند از:

Primary amine	Secondary amine	tertiary amine
$C_2H_5NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_3N$
Monoethylamine	Diethylamine	Triethylamine

اتم‌های هیدروژن مولکول آمونیاک می‌توانند با گروههای آلیفاتیک، آروماتیک، آلیسایکلیک، هتروسایکلیک و یا با ترکیبی از اینها جایگزین شوند و تولید آمینهای آلیفاتیک، آروماتیک، آلیسایکلیک، یا هتروسایکلیک بنمایند:

Aliphatic	Aromatic	Alicyclic	Heterocyclic
$C_2H_5NH_2$	$C_6H_5NH_2$		
Ethylamine	Aniline	Cyclohexylamine	Piperidine

چند روش برای نامگذاری آمینها وجود دارد:

۱ - اسامی تجارتی و غیرعلمی که رایج‌تر از بقیه می‌باشند مانند آنیلین

۲ - روشی که در آن ابتدا نام گروه هیدروکربن می‌آید و سپس پسوند آمین ذکر می‌شود مانند اتیل آمین

۳ - روش آیوپاک

آمینها بازهایی هستند که دهندهٔ الکترون یا قبول کنندهٔ پروتون می‌باشند و قدرت بازی آن‌ها بستگی به گروهی دارد که جایگزین هیدروژن آمونیاک شده است و در حالت کلی آمینهای آلیفاتیک قدرت بازی قویتری از آمونیاک دارند در حالیکه آمینهای آروماتیک ساده قدرت بازی‌شان ضعیفتر از آمونیاک است همچنین قدرت بازی آنها از الکلها، اترها و استرها بیشتر است گرچه به هرحال بسیار ضعیفتر از بازهای حاوی یون هیدروکسید می‌باشند.

آمینها نیز مانند آمونیاک در واکنشهایی از قبیل تشکیل نمک با اسیدها، آلکیلاسیون با آلکیل‌هالیدها، اسیلاسیون با اسیل هالیدها و همچنین واکنش با آلدئیدها و کتنها شرکت می‌کنند.

چندین روش برای تولید آمینها وجود دارد که از میان آنها می‌توان به تهیه آمینها از طریق واکنش آمونیاک با آلکیل هالیدها، هیدروژناسیون آلدئیدها و کتنها در حضور آمونیاک، احیاء ترکیبات نیترو، کاهش درجه آمیدها و آلکیلاسیون کاتالیستی آمونیاک با الکل اشاره نمود.

تهیه آمینهای آلیفاتیک از طریق واکنش در فاز بخار الکل‌ها با آمونیاک در حضور کاتالیست آبگیر یا هیدروژناسیون متداولترین و مهم‌ترین طریقه ساخت آمینهای آلیفاتیک در مقیاس صنعتی می‌باشد.

هدف از این پایان‌نامه بررسی مفصل و جامع روش تولید آمینهای آلیفاتیک و بخصوص اتیل آمینها از طریق آلکیلاسیون کاتالیستی آمونیاک با الکل در فاز بخار و در مجاورت هیدروژن می‌باشد. برای این منظور ابتدا مقدمه‌ای شامل خواص فیزیکی و شیمیایی، موارد استفاده، بسته‌بندی، حمل و نگهداری، مسمومیت، آتشگیری، اقدامات ایمنی، هزینه سرمایه گذاری، میزان مصرف و سازندگان عمده، و روشهای آزمایشگاهی تهیه اتیل آمینها ذکر می‌گردد.

سپس روشهای صنعتی تهیه آمینهای آلیفاتیک، با تاکید بر روش تولید آنها از الکل‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد و در انتها به نتایج حاصله از پایلوتی که در همین رابطه و برای بررسی اثر متغیرهای طراحی بر روی میزان اتیل آمینهای تولیدی (مونواتیل آمین، دی اتیل آمین و تری اتیل آمین) ساخته شده است، اشاره می‌شود.

فصل ۲

خواص فیزیکی و شیمیایی اتیل آمینها

۲ - خواص فیزیکی و شیمیایی اتیل آمینها (۲۶ و ۵ و ۳ - ۱)

از میان مونواتیل‌آمین، دی اتیل‌آمین و تری اتیل‌آمین، تنها مونواتیل آمین است که در فشار اتمسفریک و دمای اتاق به صورت گاز است و از آنجاییکه مونواتیل آمین به هر نسبتی در آب حل می‌شود معمولاً آنرا به صورت محلولهای ۷۰ ٪ در آب تهیه می‌کنند ولی می‌توان در صورت لزوم آنرا به صورت بدون آب ۹۹٪ نیز تهیه نمود. دی و تری‌اتیل آمین نیز گرچه در آب حل می‌شوند ولی در بازار به صورت بدون آب موجود می‌باشند.

محلول مونواتیل آمین در آب، و همچنین دی‌اتیل آمین و تری اتیل آمین مایعاتی هستند بی‌رنگ و با بویی نافذ شبیه آمونیاک که علاوه بر آب، در اتیل الکل، متیل الکل، هیدروکربنهای پارافینی، هیدروکربنهای آروماتیک و آلیفاتیک، اتیل‌اتر، اتیل استات، استن، روغنهای معدنی، اسیداستاریک و اسید اولئیک حل می‌شوند.

همانند آمونیاک، آمینها نیز ترکیباتی قطبی می‌باشند و دارای نقطه جوشی بالاتر از ترکیباتی هستند که دارای همان وزن مولکولی بوده، ولی غیر قطبی‌اند. نقطه جوش آنها از الکلها یا اسیدهای کربوکسیلیک کمتر است. آمینهای نوع اول (Primary) ، نوع دوم (Secondary) و نوع سوم (Tertiary) قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با آب می‌باشند در نتیجه آمین‌های کوچکتر در آب حل می‌گردند.

محلول اسیدهای معدنی مانند اسید سولفوریک به راحتی آمینها را به نمکشان تبدیل می‌کنند. همچنین محلول بازهای قوی حاوی یون هیدروکسید نیز به راحتی واکنش عکس را انجام داده و نمکها را به آمین‌ها تبدیل می‌کنند.

$$RNH_2 \qquad\qquad RNH_3^+$$
$$R_2NH \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R_2NH_2^+$$
$$R_3N \qquad\qquad R_3NH^+$$

برای نامگذاری نمک آمین‌ها، آمونیوم به جای آمین نشسته و سپس نام آنیون مربوطه (مانند کلرید، نیترات و سولفات) اضافه می‌شود مانند اتیل آمونیوم سولفات ($(C_2H_5NH_3^+)_2\ SO_4^{--}$). نمکهای آمینها ترکیباتی غیرفرار هستند که اگر حرارت داده شوند قبل از ذوب شدن تجزیه می‌شوند. هالیدها، سولفاتها و نیتراتهای آمینها در آب محلولند گرچه در حلالهای غیرقطبی نامحلولند.

در جداول ۱ - ۲ الی ٤ - ۲ برخی خواص آمینها از قبیل وزن مخصوص، فشار بخار، دما و فشار بحرانی، ثوابت بازی و ... نشان داده شده‌اند و شکل ۱ - ۲ نشانگر تغییرات فشار بخار چند نوع آمین با دما می‌باشد.

	Monoethylamine $C_2H_5NH_2$		Diethylamine $(C_2H_5)_2NH$	Triethylamine $(C_2H_5)_3N$
	Anhydrous	70%	Anhydrous	Anhydrous
Molecular weight	45.09	—	73.14	101.19
Specific gravity (20/20°C)	0.6828	0.79 to 0.81	0.7062	0.7290
Pounds / U.S. gal (68°F)	5.7	6.6	5.9	6.1
Boiling point (°C at 1 atm)	16.6	36	55.9	88.8
Freezing point (°C at 1 atm)	−81.0	<−90.0	−49.9	−114.7
Vapor pressure (mmHg at 20°C)	873	450	194	53.5
Viscosity (cP at 25°C)	0.5749	1.240	0.330	0.335
Flash point, Tag Open Cup (°F)	<0	<0	<20	25
Critical temperature (°C)	183.2	—	223.5	262.0
Critical pressure (atm)	55.5	—	36.6	30.0
Refractive index (n_D at 20°C)	1.3763	—	1.3864	1.4010
pH of 0.1 N solution (25°C)	11.9	—	12.0	11.8

جدول ۱ - ۲ - برخی از خصوصیات شیمیایی و فیزیکی آمین‌ها (۱)