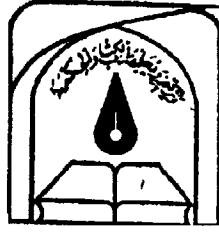


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

٢٤٥٣٤



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه تحقیقاتی - کاربردی

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی شیمی

عنوان

مطالعه سینتیک واکنش شیمیایی و سینتیک

کریستالیزاسیون فرآیند تولید بنتالیریتول

استاد راهنما

دکتر مهرداد منطقیان

استاد مشاور:

دکتر سمسارزاده

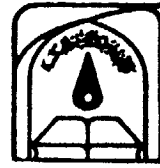
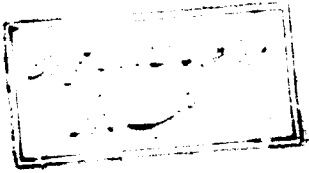
ارائه دهنده

ابراهیم فلاحی هتکه لونی

زمستان ۱۳۷۷

1535/2

۲۴۵۳۴



دانشگاه تربیت مدرس

تاییدیه هیات داوران

آقای ابراهیم فلاحی هتکه لوئی پایان نامه ۹ واحدی خود را با عنوان
مطالعه سینتیک واکنش شیمیایی و سینتیک کریستالیزاسیون فرآیند تولید پنتا اریتریتول در
تاریخ ۷۷/۱۲/۴ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهائی این پایان نامه را از نظر فرم و
محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی با
گرایش فرآیندهای جداسازی پیشنهاد می کنند.

امضاء

نام و نام خانوادگی

آقای دکتر منطقیان
آقای دکتر سمسارزاده
آقای دکتر پهلوانزاده
آقای دکتر باستانی
آقای دکتر سمسارزاده

اعضای هیات داوران

۱- استاد راهنما:
۲- استاد مشاور:
۳- استادان ممتحن:
۴- مدیر گروه:
(یا نماینده گروه تخصصی)

این نسخه به عنوان تاییدیه / رساله مورد تایید است.
امضای استاد راهنما:



شماره:
تاریخ: ۱۳۷۷/۱۲/۲۴
پیوست:

۱۳۷۸ / ۲ / ۲

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به مرکز نشر دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته **مهندسی سیم** است که در سال ۱۳۷۷ در دانشکده **فنی و مهندسی** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/ جناب آقای **دکتر مهرداد منطقیان** مشاوره سرکار خانم/ جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های نشریات دانشگاه تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به مرکز نشر دانشگاه اهدا کند دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجوی تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده

برای فروش، تأمین نماید. و
ماده ۶ اینجانب **ابراهیم فلّاحی** دانشجو رشته **مهندسی سیم** مقطع **دانشکده کارشناسی ارشد** تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

تقدیم به

پدرم، اسوه صبر و تلاش

تقدیم به

مادرم، اسوه عشق و فداکاری

تقدیم به

همسرم، فرشته و همراه زندگی‌ام

تشکر و قدردانی

سپاس و ستایش خداوند متعال را که روحی جستجوگر در آدمی به ودیعه نهاد و آفریدگاری که هیچ هوش ژرف بینی به ژرفایش راه نیابد .

لازم است مراتب تشکر و سپاس گذاری خود از استاد محترم جناب آقای دکتر مهرداد منطقیان که راهنمایی ها و پیشنهادات ایشان ، سهم بسزائی در موفقیت این پروژه داشته است ، ابراز نمایم .
شایسته است در اینجا از همکاری بیدریغ و صمیمانه سرکار خانم مهندس مریم بخشی که در تایپ متن پروژه ، اصلاح و ویرایش آن مرایاری داده اند ، قدردانی نمایم .
در ضمن وظیفه خود می دانم از مدیریت شرکت چسب ساز ، بویژه سرپرست آزمایشگاه سرکار خانم شبنم قلی نژاد بخاطر همکاری بی شائبه و فراهم آوردن محیطی مطلوب در جهت انجام آزمایشات پروژه صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم .

در انتها از دوست عزیز جناب آقای مهندس احمدی کمال تشکر را دارم .

ابراهیم فلاحی هتکه لویی

چکیده:

واکنش شیمیایی تولید پنتاریتریتول ($C(CH_2OH)_4$) در طی دو مرحله انجام می پذیرد. در مرحله اول، واکنش تراکم آلدولی متقاطع بین سه ملکول فرمالدئید با یک ملکول استالدئید در محیط قلیایی رقیق صورت گرفته که منجر به تولید پنتاریتروز (Pentaerythrose) می گردد. واکنش فوق سریع و برگشت پذیر است.

در مرحله دوم، پنتاریتروز در طی یک واکنش کانیزاروی متقاطع با یک ملکول فرمالدئید در حضور قلیایی غلیظ به پنتاریتریتول (Pentaerythritol) احیاء می گردد. این واکنش کند و بازگشت ناپذیر بوده لذا مرحله دوم، به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت واکنش خواهد بود.

همزمان با واکنشهای اصلی، واکنشهای جانبی نیز انجام می پذیرد که عمده ترین و مهم ترین آن واکنش کانیزاروی بین دو ملکول فرمالدئید در محیط قلیایی می باشد که منجر به تولید متانول و یون فرمات می گردد.

با انجام آزمایشات متعدد و با استفاده از روش حداقل مربعات، سینتیک واکنش کانیزاروی پنتاریتروز-فرمالدئید مدل گردید.

$$d[C(CH_2OH)_4]/dt = K_1 * [HCHO] * [NaOH] * [C(CH_2OH)_3CHO] \quad (1)$$

$$K_1 = (2.93 * 10^8) * \exp(-12795/R * T) \quad (2)$$

بر مبنای نتایج حاصله، بالاترین بازده واکنش تولید پنتاریتریتول در دمای $30^\circ C$ بدست آمده است و با افزایش دما پیشرفت واکنشهای جانبی با شدت بیشتری، تسریع می گردد.

کریستالیزاسیون پنتاریتریتول از محلول آبی اش، تحت دو مکانیسم هسته زائی و رشد کریستال صورت می گیرد. با اعمال شرایطی فرض شده است که هسته زائی به حداقل رسیده باشد و لذا کریستالیزاسیون تحت مکانیسم رشد انجام میگیرد.

با انجام آزمایشات متعدد و با استفاده از روش مشتقات اولیه در بررسی سینتیک کریستالیزاسیون در یک کریستالیزور سرمایشی ناپیوسته، سینتیک کریستالیزاسیون پنتاریتریتول از محلول آبی اش، مدل گردید.

$$G = (1.925 * 10^{10}) * \exp(-670/R * T) * W^{3.46} \quad (3)$$

در نهایت با کنترل دقیق واکنشهای اصلی و بکارگیری روشهای خاص فیزیکی، به کریستالهایی از پنتاریتریتول با مشخصات، درصد خلوص بالای 95 wt% و نقطه ذوب در حدود $255^\circ C$ دست یافته ایم.

فهرست

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
۲	مقدمه‌ای بر پنتاریتریتول (Pentaerythritol)

بخش اول

۶	فصل اول: بررسی سینتیک واکنش شیمیائی تولید پنتاریتریتول
۷	۱- مکانیسم انجام واکنش شیمیائی تولید پنتاریتریتول
۸	۱-۱: واکنش تراکم آلدولی
۱۰	۱-۲: واکنش تراکم آلدولی تقاطعی
۱۱	۱-۳: واکنش کانیزارو
۱۲	۱-۴: واکنش تراکم آلدولی تقاطعی + واکنش کانیزاروی تقاطعی
۱۲	۱-۵: جزئیات مکانیسم واکنش شیمیائی فرایند تولید پنتاریتریتول
۱۴	۲- مراحل انجام واکنش تولید پنتاریتریتول
۱۶	۳- مرحله تعیین کننده سینتیک واکنش شیمیائی تولید پنتاریتریتول
۱۶	۴- قوانین و معادلات حاکم بر مراحل فوق
۱۸	۴-۱: روش حداقل مربعات (Methode of least squares)

فهرست

صفحه	عنوان
۲۲	۵- واکنش‌های جانبی
۲۲	۱-۵: واکنش کانیزاروی ملکولهای فرمالدئید
۲۲	۲-۵: واکنش تراکمی ملکولهای فرمالدئید
۲۳	۳-۵: واکنش تراکم آلدولی دو ملکول استالدئید
۲۴	فصل دوم: فرایند تولید پنتااریتریتول
۲۵	۱- مواد اولیه مورد نیاز
۲۵	۱-۱: فرمالین
۳۰	۲-۱: استالدئید
۳۳	۳-۱: محلول سود
۳۳	۴-۱: اسید فرمیک
۳۳	۵-۱: تجهیزات مورد نیاز
۳۴	۶-۱: شمای کلی طرح
۳۵	۲- روش تولید پنتااریتریتول

فهرست

عنوان

صفحه

۳- کارهای تجربی ۳۷

۳-۱: ویژگی آزمایشاتی که در طی انجام این پروژه صورت گرفت (به لحاظ نوع و تعداد) ۳۷

۳-۲: روش آزمایش ۳۹

۳-۳: روش اندازه گیری غلظت فرمالدئید محلول ۴۰

۳-۴: اندازه گیری غلظت فرمالدئید (HCHO) در محلول واکنش در طی انجام واکنش تولید ۴۴

۳-۵: اندازه گیری غلظت سود (NaOH) در محلول واکنش در طی انجام واکنش تولید ۴۵

فصل سوم: نتایج و محاسبات ۴۶

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری ۷۴

مراجع : ۷۸

فهرست

عنوان

صفحه

بخش دوم

فصل اول : حلالیت پنتااریتریتول	۷۹
۱- حلالیت	۸۰
۲- فوق اشباعی	۸۳
۳- انتخاب نوع کریستالیزور	۸۴
فصل دوم: مطالعه سینتیک کریستالیزاسیون پنتااریتریتول از محلول آبی	۸۵
۱- مکانیسم کریستالیزاسیون پنتااریتریتول از محلول آبی	۸۶
۱-۱: هسته زایی (Nucleation)	۸۶
۲-۱: رشد (Growth)	۸۷
۲-۲: مراحل انجام کریستالیزاسیون پنتااریتریتول	۸۸
۱-۲: نفوذ فیزیکی	۸۹
۲-۲: واکنش سطحی	۹۰
۳- قوانین و معادلات حاکم بر مراحل فوق	۹۱
۱-۳: تعیین پارامترهای رشد (Growth) در کریستالیزورهای سرمایشی ناپیوسته	
از طریق مشتقات اولیه فوق اشباع محلول	۹۱
۲-۳: مدل ریاضی روش مشتقات اولیه فوق اشباع محلول	۹۱

فهرست

صفحه

عنوان

فصل سوم: کارهای تجربی..... ۹۴

۱- آزمایشات مقدماتی ۹۵

۲- روش آزمایش ۹۵

۳- روش حداقل مربعات ۹۶

۴- اهمیت تعیین نقطه ذوب ۹۶

فصل چهارم: نتایج و محاسبات ۹۸

فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری ۱۱۵

مراجع : ۱۱۸

ضمائم : ۱۱۹

پیشگفتار

پیشرفت روز افزون صنایع پتروشیمی در جهان از یک طرف و محدودیت هایی که در انتقال فن آوری اینگونه صنایع به کشورهای در حال توسعه وجود دارد از طرف دیگر، هراسان متعهد و میهن دوستی را بر آن می دارد تا به سهم خود در جهت پیشرفت و آبادانی کشور، تلاشی مضاعف بنماید.

از جمله مواد شیمیایی استراتژیک و مهمی که در صنایع مختلف کشور به آن نیازمندیم و بنا بر اطلاعات آماری واردات آن نیز قابل توجه است^(۱)، پنتااریتریتول (Pentaerythritol) می باشد. پنتااریتریتول یک پلی الکل است که چهار عامل هیدروکسیل (OH) در اطراف یک اتم کربن قرار گرفته اند. این ماده جامدی است سفید رنگ، بی بو و غیر سمی که فرمول شیمیایی آن $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ است.

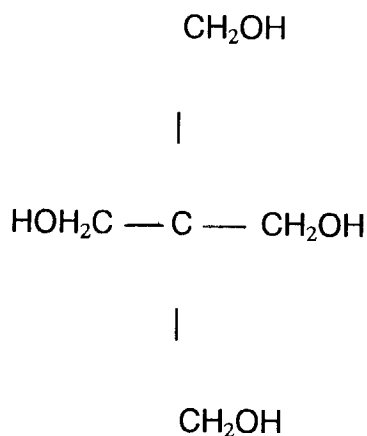
استفاده از پنتااریتریتول در صنعت از سال 1950 زمانی که به عنوان ماده اولیه در ساخت مواد منفجره شناخته شد، آغاز گردید. بطوریکه به لحاظ اهمیت مصرف پس از گلیسرین قرار گرفت. امروزه یکی از عمده ترین و مهمترین مصرف پنتااریتریتول در ساخت رزین های آلکیدی، رزین های استری و PETN است. همانگونه که بیان شد با آنکه در ارتباط با تولید پنتااریتریتول در مقیاس صنعتی سابقه بررسی ها به سال 1950 برمی گردد و لیکن با کمال تأسف بایستی عنوان کرد که اطلاعات ما در زمینه این ماده مهم و استراتژیک بسیار اندک بوده و تاکنون تحقیق جامعی در این ارتباط صورت نگرفته است.

پروژه مورد نظر در برگیرنده مطالعه ای در ارتباط با سینتیک واکنش شیمیایی و سینتیک کریستالیزاسیون فرایند تولید پنتااریتریتول می باشد. قسمت اعظم فعالیتها در حول این مطلب خواهد بود. دستیابی به پنتااریتریتول با کیفیتی مطابق با استانداردهای جهانی در اسکیل آزمایشگاهی از جمله اهداف اینجانب بوده است.

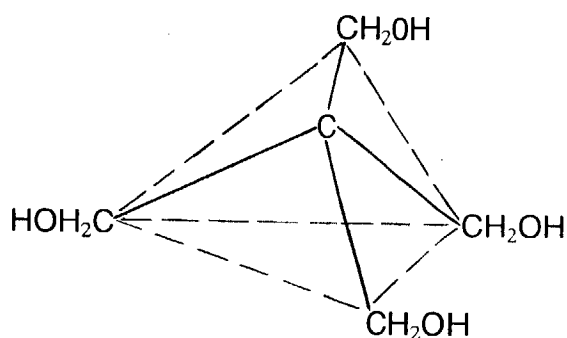
۱-۱ - واردات پنتااریتریتول در سال ۱۳۷۶ در حدود سه هزار تن در سال بوده است.

مقدمه‌ای بر پنتاریتریتول (Pentaerythritol)

پنتاریتریتول یا تتراهیدروکسی متیل متان یک پلی الکل است با چهار عامل الکلی که در اطراف یک اتم مرکزی کربن قرار گرفته اند. فرمول شیمیایی این ترکیب بصورت $C(CH_2OH)_4$ است. ساختمان گسترده آن بصورت زیر میباشد.



پنتاریتریتول جسمی است جامد که بصورت پودر کریستالی سفید رنگ، بدون بو و مزه می باشد. پنتاریتریتول در محیط پایدار بوده و جاذب الرطوبت نمی باشد. این ماده غیر سمی بوده و در آب سرد بطور جزئی و در آب داغ تقریباً بطور کامل حل می شود. پنتاریتریتول بصورت چهاروجهی کریستاله می گردد و چهار گروه متیلولی بصورت هرم به فواصل مساوی و بطور قرینه در اطراف یک کربن مرکزی در یک فضای سه بعدی قرار دارند.



تعدادی از خصوصیات فیزیکی پنتاریتول در جدول آورده شده است:

جدول ۱-۱: مشخصات فیزیکی پنتاریتول

وزن ملکولی	فرم ماده	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	دانسیته (gr/cm)	انحلال گرماي (kj/mole)	ظرفیت گرماي ویژه j/mole	گرماي تشکیل kj/mole
۱۳۶	پودر کریستالی	۲۶۰	۱/۳۹۹	۲۱	۲۵۴	۹۴۶

در ارتباط با حلالیت پنتاریتول اطلاعات موجود در جدول ۱-۲ آمده است.

جدول ۱-۲: حلالیت پنتاریتول در حلالهای آبی و آلی

Solubility

Water at 25°C	6.5 g/100 g solvent
Water at 100°C	90 g/100 g solvent
Ethanol at 25°C	0.5 g/100 g solvent
Glycerol at 100°C	10.3 g/100 g solvent
Diethylene glycol at 100°C	7.7 g/100 g solvent
Formamide at 100°C	21.3 g/100 g solvent
Acetone	Insoluble
Benzene	Insoluble
Paraffin	Insoluble
Carbon tetrachloride	Insoluble
Ether	Insoluble
Oils and fats	Insoluble