

Piotr Tomasz MITKOWSKI, Lubomira BRONIARZ-PRESS

e-mail: piotr.mitkowski@put.poznan.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Koncepcja procesu produkcji mleczanu etylu

### Wstęp

Reakcje chemiczne kontrolowane w sposób równowagowy lub kinetyczny są powszechne w przemyśle chemicznym i biochemicznym. Usunięcie produktu(ów) reakcji zwiększa jej wydajność, może eliminować niepożądane reakcje, a w przypadku procesów okresowych może prowadzić do skrócenia czasu prowadzenia operacji. Dzięki połączeniu różnych technik rozdzielania wraz z reakcją chemiczną uzyskuje się tak zwane procesy hybrydowe, które wykorzystują najlepsze aspekty łączonych technik i pozwalają obniżyć koszty.

Kwas mlekowy i jego estry stosowane są w przemyśle spożywczym jako środki aromatyzujące i środki konserwujące. W przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym mleczały wykorzystywane są jako dodatki i rozpuszczalniki. Mleczan etylu znalazł zastosowanie jako dodatek do farb oraz środków czyszczących jako tak zwany zielony rozpuszczalnik, który rozpuszcza celulozę i wiele żywic.

Mleczan etylu (EtL) powstaje w reakcji kwasu mlekowego (HL) i etanolu (EtOH) z wytworzeniem cząsteczki wody. W niniejszej pracy wykorzystano pierwszy etap metodyki projektowania i analizy procesu hybrydowego [4]. Wszelkie dane fizykochemiczne i obliczenia uzyskano i przeprowadzono w programie ICAS 11.

### Krok 1a: Analiza separacji mieszaniny i analiza reakcji chemicznych

Mieszanina reakcyjna składa się z wody i trzech związków organicznych: HL, EtOH i EtL. Związki obecne w analizowanej mieszaninie są w zakresie temperatur od 289,9 do 351,44 K w stanie ciekłym (Tab. 1). Przeprowadzona analiza mieszaniny z wykorzystaniem modelu UNIFAC i SRK ujawniła obecność trzech azeotropów heterogenicznych między składnikami mieszaniny (Tab. 2).

Tab. 1. Właściwości czystych składników

Składnik	$T_m$ [K]	$T_b$ [K]	Sol. Par [MPa <sup>0.5</sup> ]
HL	289,9	490,00	33,1095
EtOH	159,05	351,44	26,1333
EtL	247,15	427,65	22,3818
H <sub>2</sub> O	273,15	373,15	47,8127

$T_m$  – temperatura topnienia [K];  $T_b$  – temperatura wrzenia [K];  
Sol. Par – parametr rozpuszczalności [MPa<sup>0.5</sup>]

Tab. 2. Analiza mieszaniny reakcyjnej (SMSwin)

Skład	Typ azeotropu	Ułamek molowy [%]				$T_b$ [K] (P = 1 atm)
		HL	EtOH	EtL	H <sub>2</sub> O	
EtL-H <sub>2</sub> O	Heterogeniczny	-	-	6,60	93,40	372,14
EtOH-H <sub>2</sub> O	Heterogeniczny	-	89,25	-	10,75	351,46
EtOH-EtL-H <sub>2</sub> O	Heterogeniczny	-	18,21	4,32	77,47	367,52

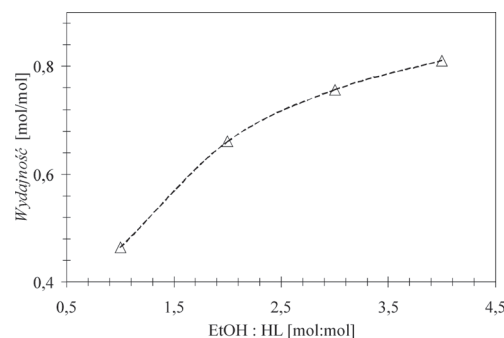
Kinetyka reakcji estryfikacji kwasu mlekowego i etanolu jest wyrażona za pomocą stężeń reagentów [1]:

$$r = k_1 \left( C_{HL} C_{EtOH} - \frac{1}{K_{eq}} C_{EtL} C_{H_2O} \right); \quad K_{eq} = \frac{C_{EtL} C_{H_2O}}{C_{HL} C_{EtOH}} \quad (1)$$

Jedyną ograniczenie w zakresie początkowego stężenia reagentów wynika z możliwości zaistnienia procesu dimeryzacji kwasu mlekowego, który powinien być dostarczony w postaci monomerów, dlatego najwyższe dopuszczalne stężenie kwasu mlekowego wynosi 80% w roztworze wodnym. W związku z tym uzasadnione jest użycie etanolu w nadmiarze, albowiem woda, która jest produktem ubocznym reakcji, jest dostarczana wraz z kwasem mlekowym. Ponieważ reakcja występuje tylko w fazie ciekłej, to temperatura musi być poniżej tem-

peratury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, a także poniżej temperatury wrzenia czystych składników. Została ona ustalona na 363,15 K i jest identyczna z badaną przez Parulekara [1].

Wydajność procesu zdefiniowana jest jako stosunek zużycia liczby moli kwasu mlekowego do jego początkowej liczby. Wzrost wydajności dla stosunku molowego 1:2 w porównaniu do stosunku molowego 1:1 powoduje znaczący wzrost wydajności reakcji (Rys. 1). Dane przedstawione na rys. 1 uzyskano w wyniku symulacji w reaktorze okresowym za pomocą reakcji kinetycznej, zgodnie z równaniem (1).



Rys. 1. Wpływ stosunku reagentów na wydajność reakcji

### Krok 1b: Konieczność zastosowania rozpuszczalnika

Możliwy jest dodatek rozpuszczalnika. Powstają wtedy dwie fazy, wodna i organiczna. Następuje zmniejszenie stężenia wody w fazie organicznej mieszaniny reakcyjnej i przesunięcia wydajności reakcji w stronę głównego produktu.

### Krok 2: Ustalenie wymagań dotyczących analizowanego procesu

Proces produkcji mleczanu etylu ma odbywać się w sposób okresowy, a wydajność procesu ma być możliwie najwyższa. Czas pracy jest założony na maksimum 12 godzin, ale przewidywana jest możliwość jego skrócenia.

### Krok 3: Wybór techniki separacji

#### Identyfikacja składnika usuwanego z mieszaniny

Jedną z możliwych opcji jest usuwanie z mieszaniny reakcyjnej głównego produktu, estru. Należy mieć jednak na uwadze istnienie azeotropów (Tab. 2). W związku z tym selektywne usunięcie wody pozwoli uzyskać nie tylko większe przereagowanie, ale również zapewni łatwiejszy rozdział mieszaniny poreakcyjnej.

#### Możliwość zastosowania destylacji

Mieszanina reakcyjna będąca w równowadze chemicznej została wykorzystana w obliczeniach równowagi fizycznej gaz – ciecz. Listę składników mieszaniny uporządkowaną według temperatur wrzenia, uwzględniając dodatkowo lotność względną przedstawiono w tab. 3. Ze względu na to, że rekomendowany związek do usunięcia z mieszaniny nie znajduje się na dole ani na górze listy, to użycie prostej destylacji poprawiającej wydajność reakcji nie jest zalecane.

#### Możliwość zastosowania membranowych technik rozdzielania

Benedict i współautorzy [2] przedstawili wysoko selektywne procesy perwaporacji i permeacji gazów wykorzystanych do odwodnienia

mieszanin organicznych przy użyciu membrany *GFT 1005*. W pracy [3] wykorzystano membranę *Pervap 2201* do odwodnienia mieszanin dwuskładnikowych wody i alkoholu (etanol, metanol i izopropanol). Najmniejszy strumień uzyskano dla etanolu. Selektywność wszystkich przedstawionych membran osiąga wartości bliskie jedności.

Tab. 3. Lotności względne składników mieszaniny poreaekcyjnej

Składnik		$\alpha_{i,HL}$	$\alpha_{i,HL}$
HL ( $T_b = 490,00$ K)		1	1
EtL ( $T_b = 427,65$ K)		46,63	85,85
$H_2O$ ( $T_b = 373,15$ K)		229,21	456,23
EtOH ( $T_b = 351,44$ K)		549,03	1128,82
Skład surówki	HL	0,17	0,17
	EtOH	0,19	0,19
	EtL	0,17	0,17
	$H_2O$	0,47	0,47
Warunki obliczeń równowagi fizycznej	$T$ [K]	387,72	367,13
	$P$ [atm]	2	1

### Wybór rozpuszczalnika

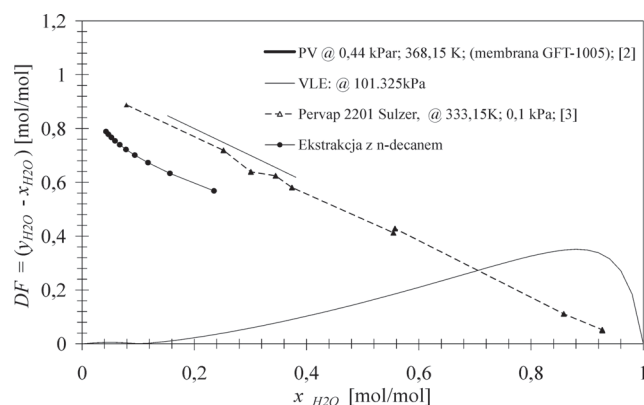
Doboru rozpuszczalnika dokonano według zasad i właściwości przedstawionych w tab. 4. Poszukiwany jest rozpuszczalnik, który wytworzy fazę wodną, zawierającą możliwie jak najmniejszą ilość innych składników biorących udział w reakcji.

Problem zdefiniowany według właściwości przedstawionych w tab. 4 został rozwiązany przy użyciu ICAS-ProCAMD. W tab. 5 przedstawiono listę rozpuszczalników spełniających określone właściwości. Dla podanych rozpuszczalników obliczono indeksy *RS* (Tab. 6) i *S* (Tab. 7). Na podstawie wyników indeksów *S* do dalszej analizy zarekomendowano n-dekan jako możliwy rozpuszczalnik.

Tab. 4. Wyznaczanie indeksów *R* i właściwości rozpuszczalnika wg metody [5]

Zasady wyznaczania indeksów <i>R</i>	Indeksy <i>R</i>	Wartości wynikające z wymaganych właściwości
Rozpuszczalnik w temperaturze reakcji powinien być ciekły	$R1 = 363$	$T_m < 275$ K, $T_b > 380$ K
Rozpuszczalnik jako nośnik	$R2 = 0$	–
Użycie rozpuszczalnika w celu usunięcia reagentów bądź produktów	$R3 = 1$	z wodą częściowo mieszalny lub niemieszalny; mieszalny ze związkami organicznymi obecnymi w mieszaninie lub niemieszalny
Użycie rozpuszczalnika do rozdzielania faz	$R4 = 1$	–
Dobór parametrów rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej	$R5 = 1$	$Sol. Par = 47,8127$ [MPa <sup>0.5</sup> ]
Neutralność rozpuszczalnika	$R6 = 1$	nie alkohol, nie kwas, nie ester, nie eter, nie keton, nie aldehyd
Właściwości asocjacyjne/dysocjacyjne rozpuszczalnika	$R7 = 0$	–

Wszystkie tutaj przedstawione membranowe techniki rozdzielania (PV i VP) charakteryzują się większą siłą napędową w porównaniu z ekstrakcją i destylacją (Rys. 2). Wszystkie techniki poza destylacją mają niezerową siłę napędową w zakresie możliwych stężeń dla wody w mieszaninie reakcyjnej. Rekomendowaną techniką rozdzielania wspomagają-



Rys. 2. Porównanie sił napędowych

cą reakcje estryfikacji jest perwaporacja z wykorzystaniem membrany *GFT-1005*.

Tab. 5. Lista zaproponowanych rozpuszczalników

Związek	$T_m$	$T_b$	$Sol.Par.$	<i>D</i>	<i>SF</i>	<i>SL</i>	<i>S</i>
{1}	243,51	447,305	15,7	0,0562	6,11	0,0635	8,64
{2}	192,78	416,43	15,3233	0,0562	6,32	0,0635	8,64
{3}	165,55	417,38	15,3851	0,0615	6,32	0,0635	9,17
{4}	158,25	416,35	15,2978	0,0562	6,11	0,0635	8,64
{5}	190	437,46	15,3265	0,0562	6,12	0,0635	8,65
{6}	190	429,05	15,0095	0,0562	6,11	0,0635	8,65
{7}	188,65	431,65	15,1302	0,0562	6,11	0,0635	8,64
{8}	220	433,53	15,0217	0,0562	6,11	0,0635	8,64
{9}	219,15	433,02	15,0616	0,0562	6,11	0,0635	8,64
{10}	198,5	440,15	15,382	0,0561	6,11	0,0635	8,64

{1} n-dekan; {2} 2-metyloktan; {3} 3-metyloktan; {4} 3-etyloheptan; {5} 2,3-dimetyloktan; {6} 2,4-dimetyloktan; {7} 2,5-dimetyloktan; {8} 2,6-dimetyloktan; {9} 2,7-dimetyloktan; {10} 2-metylononan; *D* – współczynnik podziału, *S* – selektywność, *SL* – współczynnik straty substancji rozpuszczonej

Tab. 6. Wartości indeksu *RS* dla wygenerowanych związków

	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
RS1	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
RS3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
RS4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
RS5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
RS6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
RS7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
RS9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tab. 7. Oceny dla proponowanych kandydatów w zależności od wartości indeksu *RS*

Związek	S1	S3	S4	S5	S6	S7	działanie
{1}	4	10	8	8	10	10	dopuszczalny
{2}	1	10	8	8	10	10	niewłaściwy
{3}	1	10	8	8	10	10	niewłaściwy
{4}	1	10	8	8	10	10	niewłaściwy
{5}	1	10	8	8	10	10	niewłaściwy
{6}	1	10	8	8	10	10	niewłaściwy
{7}	1	10	8	8	10	10	niewłaściwy
{8}	1	10	8	8	10	10	niewłaściwy
{9}	1	10	8	8	10	10	niewłaściwy
{10}	1	10	8	8	10	8	niewłaściwy

### Podsumowanie

W pracy przedstawiono analizę mieszaniny reakcyjnej kwasu mlekowego i etanolu pod kątem podniesienia wydajności reakcji estryfikacji poprzez odwodnienie mieszaniny. Przeprowadzona analiza ujawniła możliwość wykorzystania w tym celu perwaporacji i ekstrakcji. Należy zauważyć, że obie techniki mają zbliżoną siłę napędową i w kolejnym kroku metodologii [4] należy ustalić warunki prowadzenia procesu poprzez przeanalizowanie dwóch konfiguracji procesu: (1) reakcji z perwaporacją i (2) reakcji z ekstrakcją. W procesie perwaporacji należy wykorzystać membranę *GFT-1005*, natomiast jako ekstrahent należy zastosować n-dekan.

### LITERATURA

- [1] S. J. Parulekar: I&EC, 46, 8490 (2007).
- [2] D. J. Benedict, S. J. Parulekar; T. Shih-Perng: I&EC, 42, 2282 (2003).
- [3] D. Van Baelen, B. Van der Bruggen, K. Van den Dungen, J. Degreve, C. Vandecasteele: Chem. Eng. Sci., 60, 1583 (2005).
- [4] P. T. Mitkowski, C. Buchały, P. Kreis, G. E. Jonsson, A. Górak, R. Gani: Comput. Chem. Eng., 33, 551 (2009).
- [5] R. Gani, C. Jiménez-González, D. J. C. Constable: Comput. Chem. Eng., 29, 1661 (2005).

Autorzy pragną podziękować prof. R. Gani (CAPEC, DTU, Lyngby) za możliwość korzystania z oprogramowania ICAS II.