

# تولید و تخلیص پنتاریتریتول - بررسی عوامل مؤثر بر بازده تولید و مطالعه روشهای تخلیص

گیتی ابوالحمد

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

جعفر احمدی

کارشناس گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۰/۳/۲۶، تاریخ تصویب ۸۰/۸/۳۰)

## چکیده

پنتاریتریتول یک الکل چهارظرفیتی است که کاربرد عمده آن در صنایع رنگسازی (بصورت رزینهای الکیدی) و صنایع نظامی می‌باشد. این ماده از واکنش بین استالدئید و فرمالدئید در مجاورت سود در محلول آبی تولید می‌شود. محصولات جانبی واکنش عبارتند از: دی‌پنتاریتریتول، فرمیات سدیم و فرمالهای مختلف خطی و حلقوی. از آنجا که هدف این تحقیق تولید پنتاریتریتول با بازده و خلوص بالا بوده است، ابتدا پارامترهای عملیاتی مؤثر بر بازده مورد بررسی قرار گرفتند و بدین ترتیب محدوده‌های مناسب عملیاتی از نظر دما، زمان، نسبت مولی واکنشگرها مشخص شدند. در مرحله بعد، با توجه به اینکه کاربردهای پنتاریتریتول خلوص بالایی را ایجاب می‌کند، روشهای مختلف تخلیص نظیر تبلور، هیدرولیز توأم با رفلاکس اسید، جذب توسط کرین فعال، جداسازی براساس اختلاف حلالیت مورد بررسی و آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان داد که جداسازی براساس اختلاف حلالیت مناسبترین روش است که در تلفیق با تبلور، می‌تواند درجه خلوص پنتاریتریتول را تا ۹۹/۴ درصد افزایش دهد.

**واژه های کلیدی:** پنتاریتریتول، فرمالدئید، استالدئید، تبلور، تخلیص، هیدرولیز، هسته زایی، رشد بلور،

فرمالها، دی‌پنتاریتریتول

## مقدمه

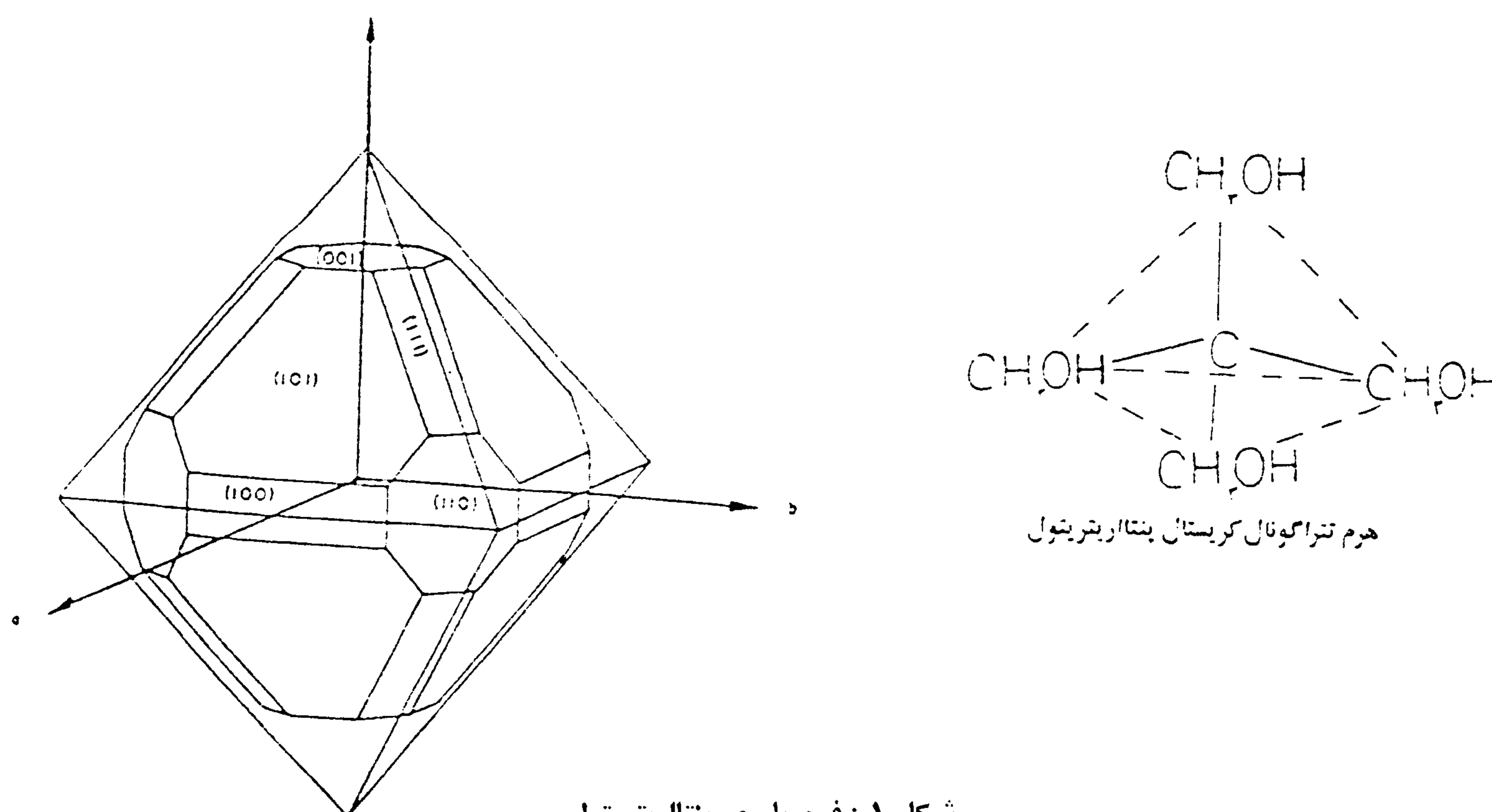
کاربرد وسیعی دارند. مصرف مهم دیگر این ماده در صنایع نظامی بصورت پنتاریتریتول تترانیترات است. بعضی استرهای پنتاریتریتول بعنوان نرم کننده رزینها بکار می‌روند. پنتاریتریتول در ساخت تثبیت کننده حرارتی کلرید وینیل نیز استفاده می‌شود.

در ایران، میزان مصرف پنتاریتریتول بین ۳ تا ۱۵ هزار تن در سال است که تماماً از خارج تامین می‌گردد. با توجه به موجود بودن مواد اولیه تولید پنتاریتریتول (فرمالدئید، استالدئید و سود) در کشور، به نظر می‌رسد بررسی زمینه‌های تولید این ماده و تعیین شرایط بهینه عملیاتی مفید و مناسب باشد. در همین راستا، تحقیق حاضر طی دو مرحله انجام شد:

پنتاریتریتول یک الکل چهارظرفیتی به فرمول  $C(CH_2OH)_4$  است که در سال ۱۸۸۲ بطور اتفاقی توسط تولنز [۱-۳] کشف شد. مشخصات این ماده در جدول (۱) و فرم بلوری آن در شکل (۱) ارائه شده است. این ماده اولین بار برای ساخت مواد منفجره مورد استفاده قرار گرفت. تا پیش از جنگ جهانی دوم، تولید آن در ایالات متحده چندان زیاد نبود، ولی در طول جنگ و پس از آن با توسعه روزافزون صنایع پتروشیمی، تولید آن افزایش یافت بطوریکه در سال ۱۹۷۶ به حدود ۵۲ هزار تن در سال رسید [۱]. در حال حاضر حدود ۸۰٪ پنتاریتریتول تولیدی صرف ساخت رزینهای الکیدی می‌شود که در صنایع رنگسازی

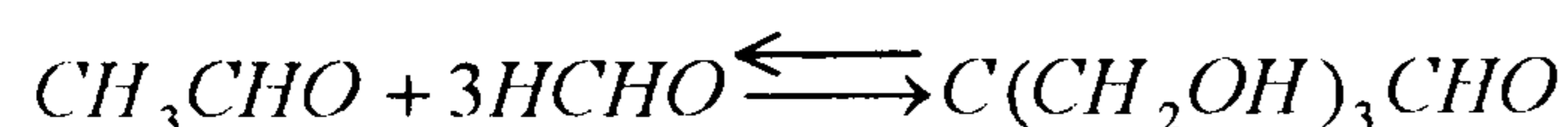
جدول ۱: مشخصات پنتاریتریتول.

مشخصات ظاهری	نقطه ذوب	نقطه جوش در ۳۰ mmHg	چگالی	فرمول شیمیایی	وجه تسمیه و سایر اسامی
جامد بلوری (تتراگونال) سفید-بی بو جاذب الرطوبه	۲۶۱-۲۶۲°C	۲۶۶°C	۱/۳۹۶	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	* پنتا: معرف ۵ اتم کربن در مولکول * اریتریتول: معرف حضور ۴ گروه هیدروکسیل در مولکول - تترامتیل متان - ۲ و ۲ بیس هیدروکسی متیل ۱ و ۳ پروپان



شکل ۱: فرم بلوری پنتاریتریتول.

در حضور یک قلیا (معمولا سود) تولید می‌شود [۲، ۴، ۵].  
فرآیند تولید پنتاریتریتول شامل دو واکنش آلدولی شدن  
و کانیزارو می‌باشد [۱، ۶].  
در واکنش تراکم آلدولی، اتمهای هیدروژن آلفای  
استالدئید با فرمالدئید متراکم می‌شوند و طی سه مرحله  
پیاپی، سریع و برگشت پذیر، پنتاریتریتول ایجاد می‌شود.  
در این مراحل، قلیا نقش کاتالیستی دارد:



(۱)

- تولید آزمایشگاهی پنتاریتریتول و بررسی عوامل مؤثر  
بر بازده
- بررسی روشهای تخلیص پنتاریتریتول باتوجه به اینکه  
کاربردهای این ماده بویژه در صنایع نظامی، خلوص  
بالایی را ایجاب می‌نماید.

### بررسیهای نظری

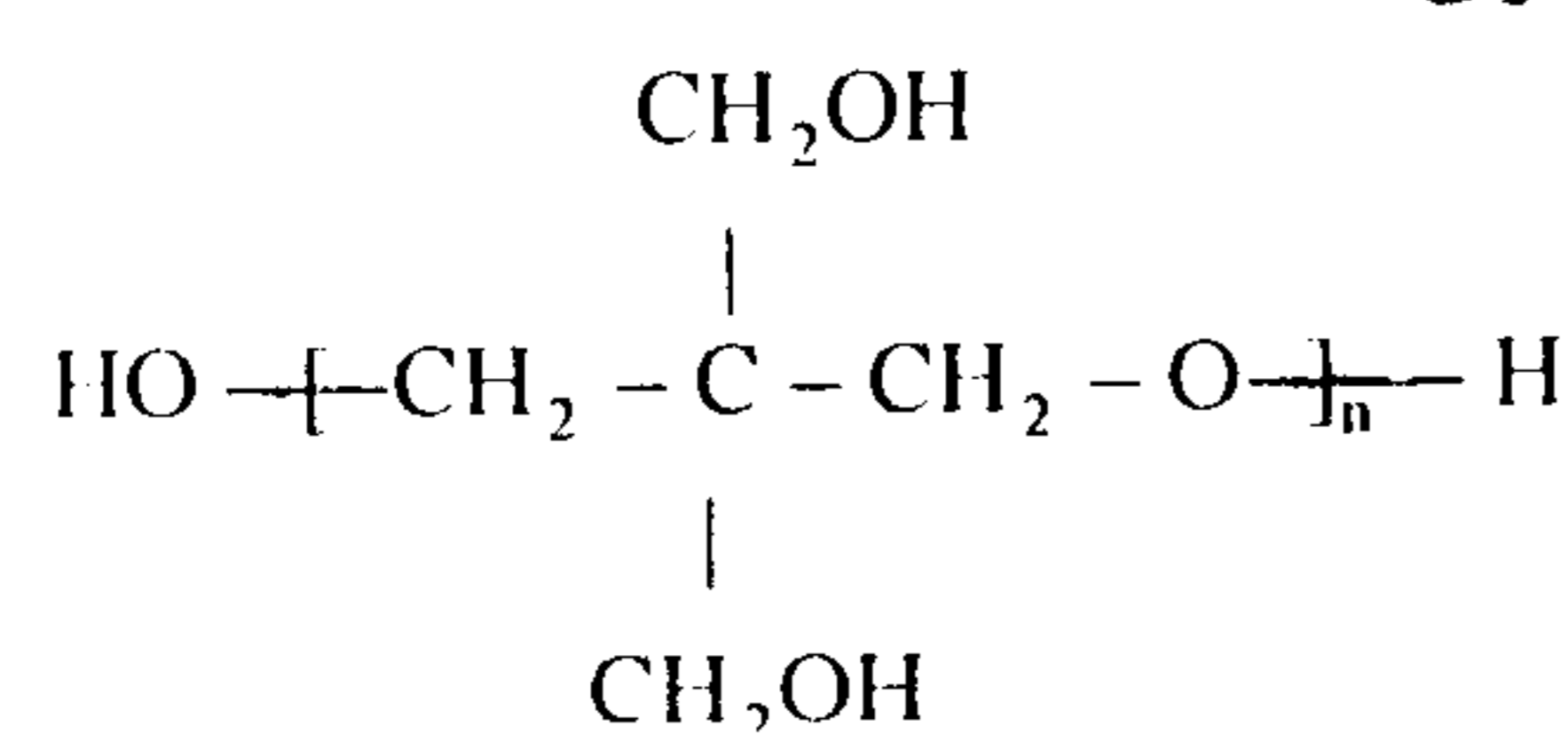
#### فرآیند تولید پنتاریتریتول

پنتاریتریتول در اثر واکنش استالدئید با فرمالدئید

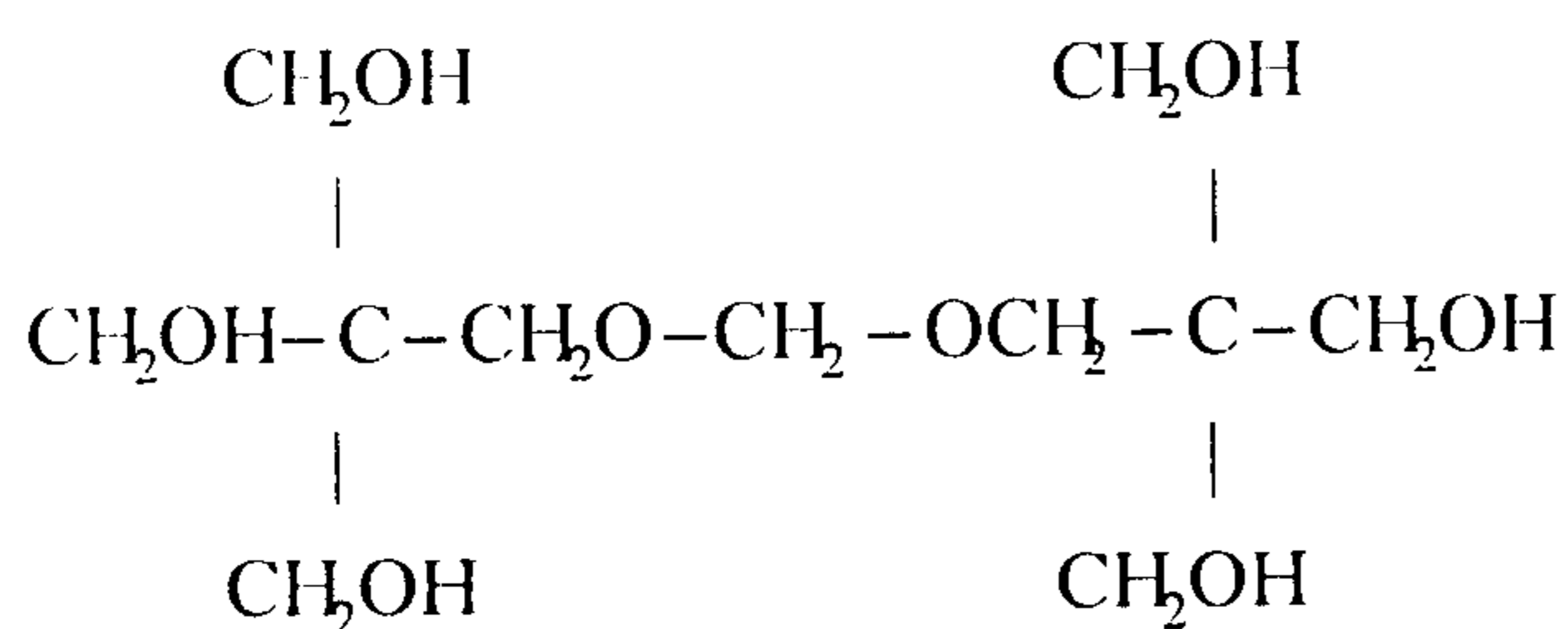
فرمیات سدیم، متانل، ترکیبات قندی و گلوکز، فرمالها (بیس پنتاریتریتول منوفرمال)، دی، تری و پلی پنتاریتریتول

۳- ناخالصیهای همراه واکنشگرها نظیر: پروپیونالدئید، ایزو و نرمال بوتیرالدئید، تری متیلول اتان و پروپان، نئوپنتیل گلیکول

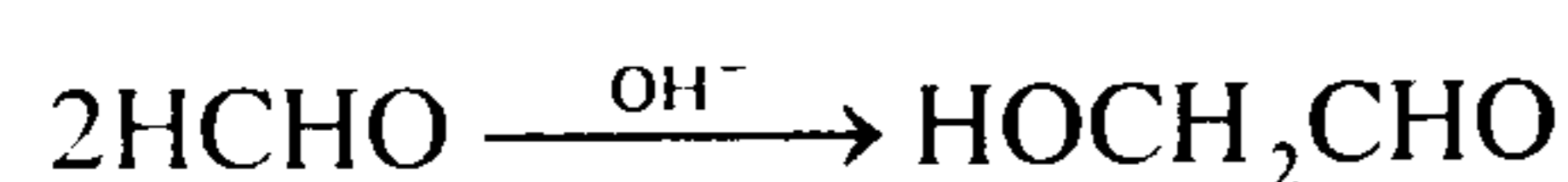
معمولترین و عمده ترین این ناخالصیها عبارتند از فرمالدئید (HCHO)، فرمیات سدیم (HCOONa) ناشی از واکنش کانیزاروی ملکولهای فرمالدئید (سرعت این واکنش در دمای بالاتر از ۴۰°C و pH > ۱۰ افزایش می یابد که می توان با کنترل دما و غلظت فرمالدئید مانع آن شد)، دی، تری و پلی پنتاریتریتول [۴]:



بیس پنتاریتریتول منوفرمال



و ماده ای شکر شکل که ناشی از افزایش ملکولهای فرمالدئید بوده، رنگ کاراملی (قند سوخته) به محصول می دهد.

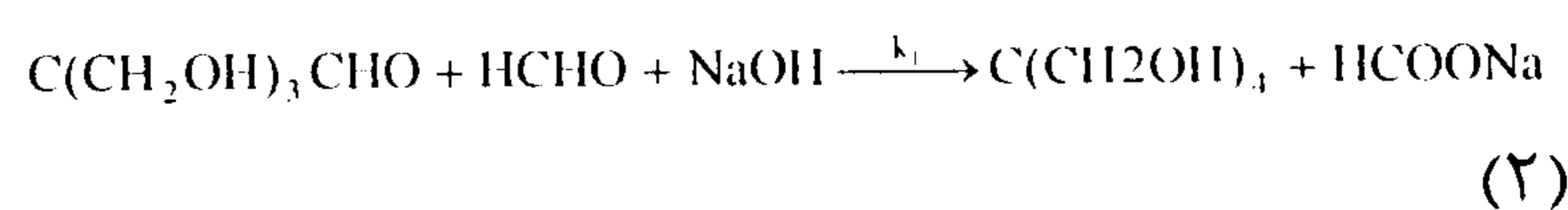


این واکنش در غلظت بالای فرمالدئید و دمای بالاتر از ۶۰°C تسریع می شود.

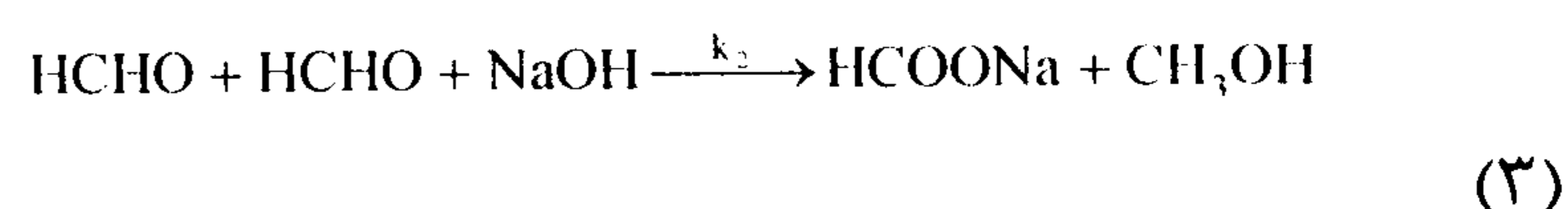
جهت تخلیص پنتاریتریتول، روشهای مختلفی توسط محققان و شرکتها ارائه شده است که در اینجا تنها به ذکر اسامی آنها اکتفا می شود [۱، ۴، ۹، ۱۱، ۱۴ تا ۲۱]:  
اوهاما<sup>۳</sup>، ورل<sup>۴</sup>، ایک<sup>۵</sup>، راجرز<sup>۶</sup>، کوزنتسوا<sup>۷</sup>، بریتیش پتنت<sup>۸</sup>، رهماتول<sup>۹</sup>، استاندارد سولفیت<sup>۱۰</sup>، ریاسوا<sup>۱۱</sup>، چیانیز<sup>۱۲</sup>، کاکس<sup>۱۳</sup>، وایلر<sup>۱۴</sup>، مرتز<sup>۱۵</sup>، کین<sup>۱۶</sup>، وایلی<sup>۱۷</sup>.

بررسی این روشها نشان می دهد که در تمامی آنها فرآیند

در واکنش کانیزارو، پنتاریتریتوز تشکیل شده با یک مول سود و یک مول فرمالدئید وارد فعل و انفعال شده، پنتاریتریتول و فرمیات سدیم تولید می شود. این واکنش نسبت به واکنش اول بسیار کند می باشد [۷، ۸].



همزمان با واکنش اصلی، واکنش های جانبی نیز انجام می شوند. مهمترین آنها واکنش بین دو مول فرمالدئید است که منجر به تولید فرمیات سدیم و متانول می گردد [۸].



با استفاده از فرضیات ساده کننده، مدل سینتیکی این واکنش ها بررسی و بصورت زیر ارائه شده است [۷]:

$$k_1 t = \frac{1}{(A_0 - B_0)(B_0 - C_0)(C_0 - A_0)} \ln \left[ \left( \frac{A}{A_0} \right)^{B_0 - C_0} \left( \frac{B}{B_0} \right)^{C_0 - A_0} \left( \frac{C}{C_0} \right)^{A_0 - B_0} \right] \quad (4)$$

A، B و C به ترتیب غلظتهای فرمالدئید، سود و پنتاریتریتوز

A<sub>0</sub>، B<sub>0</sub> و C<sub>0</sub> غلظتهای اولیه فرمالدئید، سود و پنتاریتریتوز

k<sub>1</sub> و k<sub>2</sub> نیز ثابتهای سرعت واکنشهای ۲ و ۳ می باشند.

### فرآیند تخلیص پنتاریتریتول

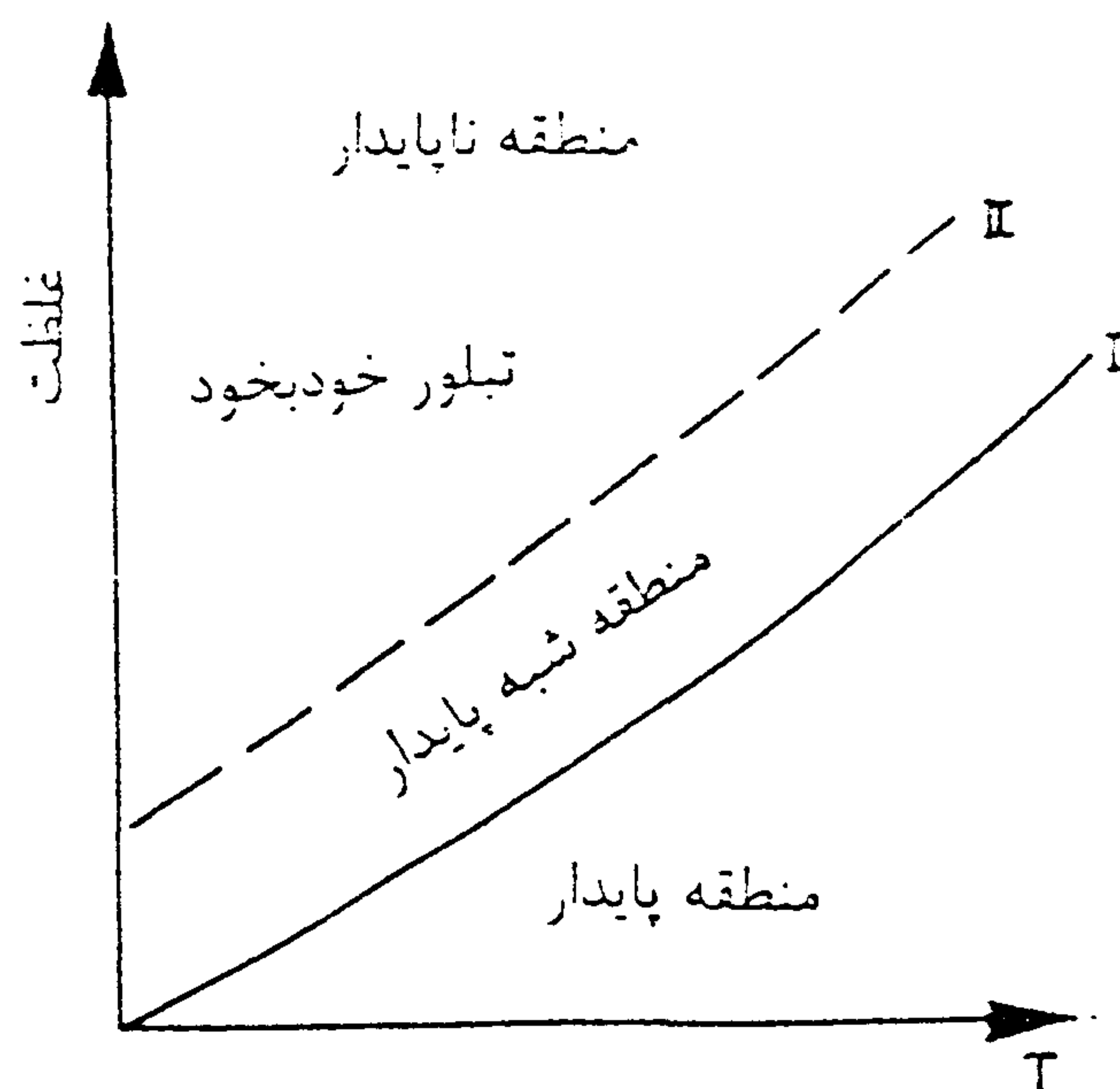
پنتاریتریتول تجارتي به دو صورت خالص با درجه خلوص ۹۸٪ و بالاتر (آلدريج<sup>۱</sup>) و ناخالص با درجه خلوص ۹۴٪ (اوسند<sup>۲</sup>) عرضه می شود [۹].

نظر به اینکه اکثر کاربردهای پنتاریتریتول، خلوص بالایی را ایجاب می کند (خلوص حداقل ۹۴-۹۵٪ در صنایع رنگ و رزین و ۹۹٪ در صنایع نظامی) تخلیص این ماده از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این رابطه ابتدا باید ماهیت ناخالصیهای محتمل شناسایی گردد. این ناخالصیها به سه گروه اصلی تقسیم می شوند [۱، ۹ - ۱۳].

۱- واکنشگرهای تبدیل نشده و یا اضافی نظیر: فرمالدئید

۲- ناخالصیهای ناشی از واکنشهای اصلی و جانبی نظیر:

در شکل (۲) نمودار مایرز<sup>۲۲</sup> اثر دما را بر حلالیت نشان می‌دهد. منحنی I نشانگر حالت اشباع و منحنی II معرف فوق اشباع است که منطقه مربوطه را به دو ناحیه شبه پایدار<sup>۲۳</sup> و ناپایدار<sup>۲۴</sup> تقسیم کرده است.



شکل ۲: نمودار مایرز- اثر دما بر حلالیت

در ناحیه شبه پایدار میزان فوق اشباع اجازه هسته زایی اولیه را نمی‌دهد و خروج ملکولهای ماده فوق اشباع تنها به صورت رشد (رسوب بر روی بلورهای موجود در محیط) یا با مکانیسم هسته زایی ثانویه امکان پذیر است در صورتی که در ناحیه ناپایدار امکان هسته زایی اولیه وجود دارد.

فرمولهای مختلفی برای نشان دادن ارتباط بین نسبت فوق اشباع و اندازه هسته ارائه شده اند که در اینجا فرمول اسوالد - فروندلیچ ارائه می‌شود [۲۴]:

$$\ln \frac{C}{C^*} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r} \quad (7)$$

C: غلظت محلول فوق اشباع

C\*: غلظت محلول اشباع در حالت تعادل

$\rho$ : چگالی جامد

M: جرم ملکولی جامد

r: شعاع هسته

$\sigma$ : کشش سطحی محلول فوق اشباع

R: ثابت گازهای کامل

T: دمای مطلق

تبلور<sup>۱۸</sup> نقش اساسی داشته، برحسب مورد می‌توانسد با روشهای دیگری چون هیدرولیز [۱۹]، جذب توسط کربن فعال یا الکهای ملکولی [۲۰]، استفاده از گاز ازن [۳] همراه شود تا کارایی تخلیص افزایش یابد. با توجه به اهمیت تبلور در فرآیند تولید و تخلیص پنتااریتریتول، توضیح مختصری در مورد این پدیده ارائه می‌شود.

## تبلور

تبلور یکی از متداولترین روشهای خالص سازی مواد جامد است. رسوب مواد جامد بلوری از فاز مایع تنها زمانی اتفاق می‌افتد که سیستم در حالت فوق اشباع<sup>۱۹</sup> باشد [۲۲ - ۲۴].

هنگامی که غلظت جسمی در یک محلول از میزان حلالیت آن (در دمای سیستم) تجاوز نماید، به آن محلول فوق اشباع گفته می‌شود. در صورتیکه غلظت جسم را با C و حلالیت آن را با C\* نشان دهیم، فوق اشباع ( $\Delta C$ ) و نسبت فوق اشباع (S) با روابط زیر تعریف می‌شوند:

$$\Delta C = C - C^* \quad (5)$$

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (6)$$

هر سیستم تبلور سه مرحله را طی می‌نماید که عبارتند از: - حصول فوق اشباع: فوق اشباع در یک سیستم ممکن است بوسیله سرد کردن، تبخیر، افزودن جسم راسب و ... حاصل شود.

- هسته زایی<sup>۲۰</sup>: عبارتست از بهم پیوستن ملکولهای فاز محلول تحت تأثیر جاذبه بین ملکولی. در صورتیکه این پدیده در حضور بلورهایی از جنس هسته رخ دهد، هسته‌زایی نوع ثانویه می‌باشد، در غیر اینصورت هسته‌زایی از نوع اولیه است.

- رشد بلورها<sup>۲۱</sup>: رسوب ملکولهای ماده فوق اشباع بر روی بلورهایی از آن ماده که در محیط وجود دارند، منجر به بزرگ شدن آنها یا پدیده رشد می‌گردد.

خروج جسم جامد از محلول فوق اشباع طی یکی از دو مکانیسم هسته زایی و رشد صورت می‌گیرد.

$$G = K_r A (C_i - C^*)$$

A : سطح بلور

C<sub>i</sub> : غلظت در سطح فاصل

K<sub>r</sub> و K<sub>d</sub> به ترتیب ضریب انتقال جرم و ثابت سرعت واکنش سطحی بطور کلی می‌توان نوشت :

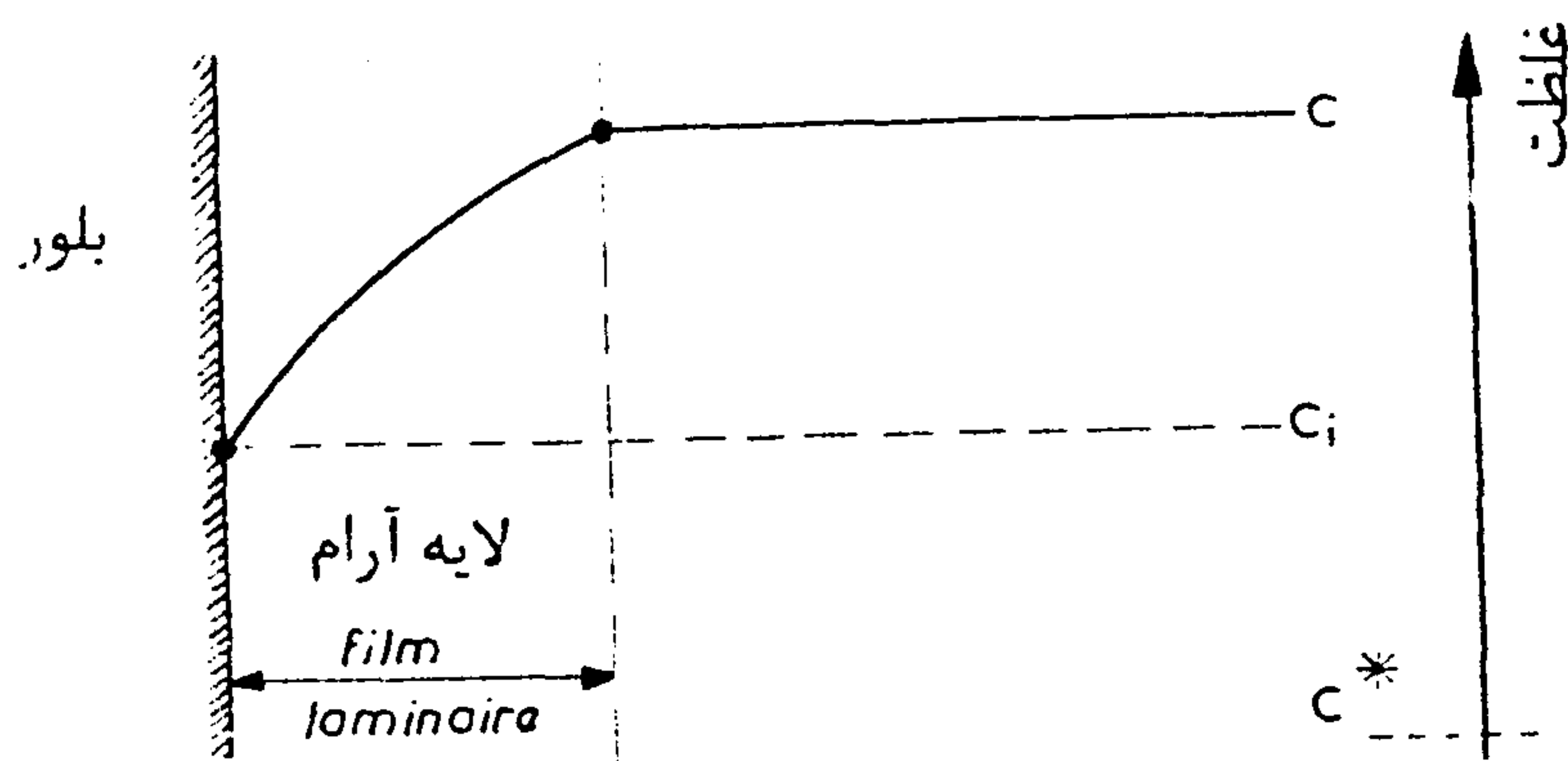
$$G = KA(C - C^*)$$

(۱۱)

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_r}$$

(۱۲)

رابطه (۱۱) مشابه رابطه تجربی سرعت رشد (G = K<sub>g</sub> ΔC<sup>g</sup>) در حالت g=1 می‌باشد.



شکل ۳ : وضعیت نفوذی در پدیده رشد بلورها.

در فرآیندهای صنعتی تبلور، از هسته زایی اجتناب می‌شود زیرا هدف تولید محصول درشت‌تر است. هسته زایی نه تنها بلورهای ریزی ایجاد می‌کند بلکه با مصرف محلول فوق اشباع، از شدت رشد بلورها نیز می‌کاهد. بنابراین در بسیاری از فرآیندهای تبلور سعی می‌شود که غلظت محلول در ناحیه شبه پایدار باقی بماند.

همچنین در شروع تبلور مقداری از دانه‌های جسم را بعنوان هسته تبلور به محیط اضافه می‌کنند.

بهمزدن مایع پدیده نفوذ را مساعد کرده، سرعت رشد را افزایش می‌دهد ولی بهمزدن شدید باعث بهم خوردن شکل و اندازه بلورها می‌شود.

انرژی لازم برای تشکیل هسته های پایدار نیز بصورت زیر ارائه شده است [۲۴]:

$$E = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P$$

(۸)

که  $\Delta P$  اختلاف فشار بین محلول و داخل هسته است. با تلفیق فرمولهای (۱) و (۲)، رابطه چنین خواهد شد:

$$E = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 M^2}{[RT \rho \ln(C/C^*)]^2}$$

(۹)

هرچه فوق اشباع بیشتر باشد، انرژی لازم کمتر می‌شود و بالعکس. در حالت اشباع انرژی لازم بینهایت می‌شود. سرعت تشکیل هسته ها نیز طبق رابطه زیر ارائه شده است:

$$N = k e^{-E/RT}$$

(۱۰)

که N : تعداد هسته های پایدار تشکیل شده در واحد زمان و در واحد حجم محلول و k : ثابت سرعت می‌باشد.

بنابراین تشکیل هسته ها نیاز به محلول فوق اشباع دارد. مقداری انرژی نیز برای آغاز این مرحله لازم است.

برای شروع تبلور باید به محلول فوق اشباع هسته هایی از همان جنس ماده افزود یا اینکه ایجاد هسته را بوسیله همزدن مایع، ضربه مکانیکی یا اثر حوزه های مغناطیسی، الکتریکی، اولتراسون تسهیل نمود. حضور ناخالصیها نیز اثر زیادی بر تشکیل هسته ها دارد.

هنگامی که هسته های پایدار تشکیل شدند، شروع به رشد می‌کنند تا بلورهای قابل رویت ایجاد شوند. در این روند، مراحل زیر مطابق شکل (۳) دخالت دارند.

- نفوذ و انتقال ماده از داخل مایع تا مجاورت سطح بلور  
- جذب و واکنش روی سطح بلور

هر یک از این مراحل می‌تواند تعیین کننده سرعت رشد بلور (G) ، مطابق روابط زیر باشد:

در مورد نفوذ :

$$G = K_d A (C - C_i)$$

در مورد واکنش سطحی :

برای واکنش، مخلوط حاصل توسط اسیدفرمیک به pH بین ۵ تا ۷ رسانده شد. سپس با استفاده از تقطیر، فرمالدئید اضافی از سیستم خارج شد و محلول مادر تا یک سوم حجم اولیه تغلیظ گردید و به دمای ۵°C رسانده شد تا بلورهای پنتااریتریتول تشکیل شوند. سپس این بلورها توسط صافی جدا گشته و پس از چند بار شستشو با آب سرد، در اتو خشک شدند.

با استفاده از دستگاه FT-IR طیف مادون قرمز محصول تولیدی برطبق شکل (۵ - ب) گرفته شد و با طیف استاندارد پنتااریتریتول موجود در مراجع، شکل (۵ - الف)، مورد مقایسه قرار گرفت.

همچنین آنالیز محصول با استفاده از روش دی بنزال (Dibenzal-ASTM D2195) انجام شد.

در این روش نمونه توزین شده در آب حل شده و محلول بنزالدئید و متانول به آن اضافه می‌شود. پس از افزایش اسیدکلریدریک، مخلوط تا صفر درجه سانتی گراد سرد می‌شود. رسوب پنتااریتریتول دی بنزال صاف و خشک شده و سپس توزین می‌شود [۳]. درصد منوپنتااریتریتول (E) به روش زیر محاسبه می‌شود:

$$E = [(P + 0.0269) \times 43.59] / S \quad (13)$$

S: وزن نمونه مورد استفاده

P: وزن رسوب

۰/۰۲۶۹: ضریب تصحیح مربوط به حلالیت

۴۳/۵۹: وزن ملکولی پنتااریتریتول

وزن ملکولی پنتااریتریتول دی بنزال

## بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر بازده تولید پنتااریتریتول

با توجه به اینکه در مراجع اطلاعات چندانی در مورد اثر پارامترهای عملیاتی بر بازده تولید پنتااریتریتول عرضه نشده بود، در این تحقیق این بررسی انجام شد و اثر تغییرات دما، زمان، نسبت مولی واکنشگرها و کاتالیزور بر بازده پنتااریتریتول مشخص شد که نتایج آن در بخش بعدی ارائه شده اند.

سرعت سرد کردن نیز نقش مهمی در تشکیل و رشد بلورها دارد. یک سرمایش بسیار کند موجب تشکیل بلورهای درشت با ساختار مناسب می‌شود.

ناخالصیها علیرغم اثر مثبت بر تشکیل هسته‌ها، در مورد رشد بلورها مضر بوده، مانع رشد عادی آنها می‌شوند.

## بررسیهای تجربی

### تولید آزمایشگاهی پنتااریتریتول

در این قسمت پس از معرفی تجهیزات بکاررفته و مواد شیمیایی، روش تولید شرح داده می‌شود.

### تجهیزات آزمایشگاهی

به منظور تولید پنتااریتریتول، دستگاهی مطابق شکل (۴) متشکل از قسمتهای زیر طراحی شد.

راکتور شیشه ای یک لیتری دوجداره مجهز به همزن، مخازن تزریق واکنشگرها به راکتور، مخازن آب گرم و سرد و کندانسور.

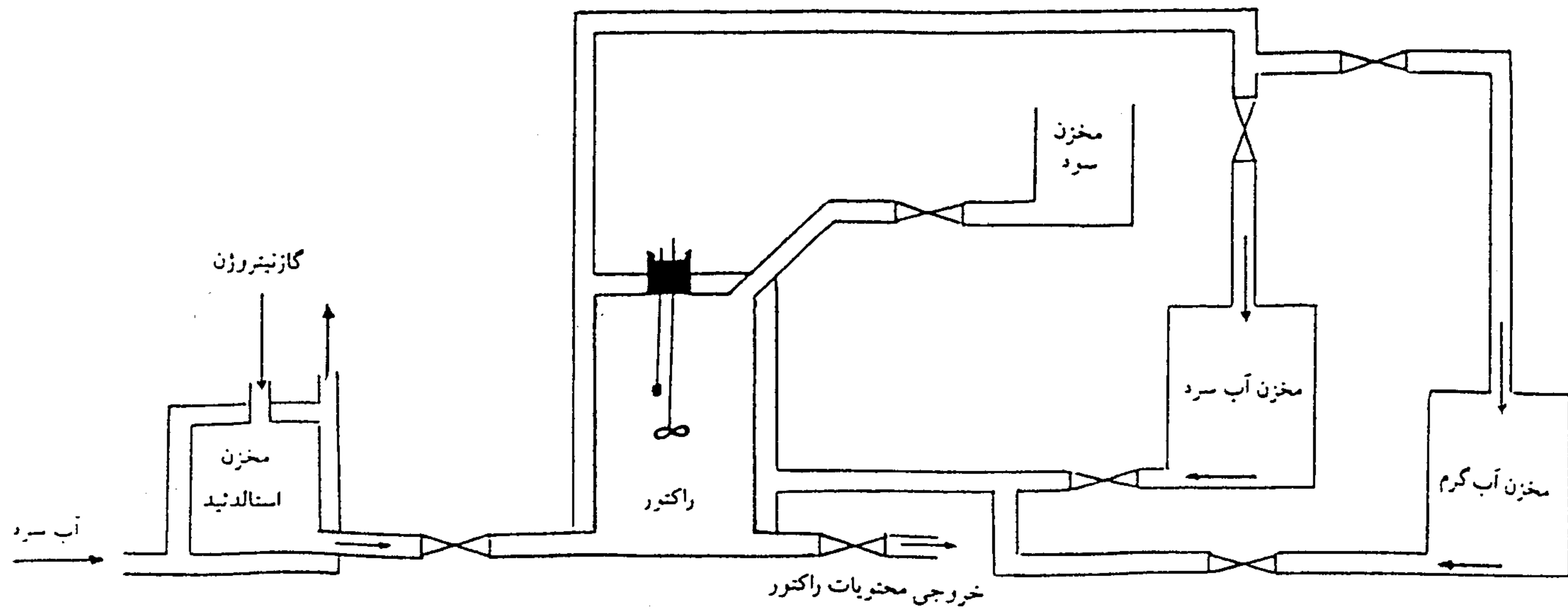
سایر تجهیزاتی که مورد استفاده قرار گرفتند عبارت بودند از: کریستالیزر شیشه ای، پمپ خلاء، فیلتر، کپسول نیتروژن، اتو با کنترل اتوماتیک دما، ترازو با دقت  $10^{-4}$  گرم و ترمومترها.

### مواد شیمیایی

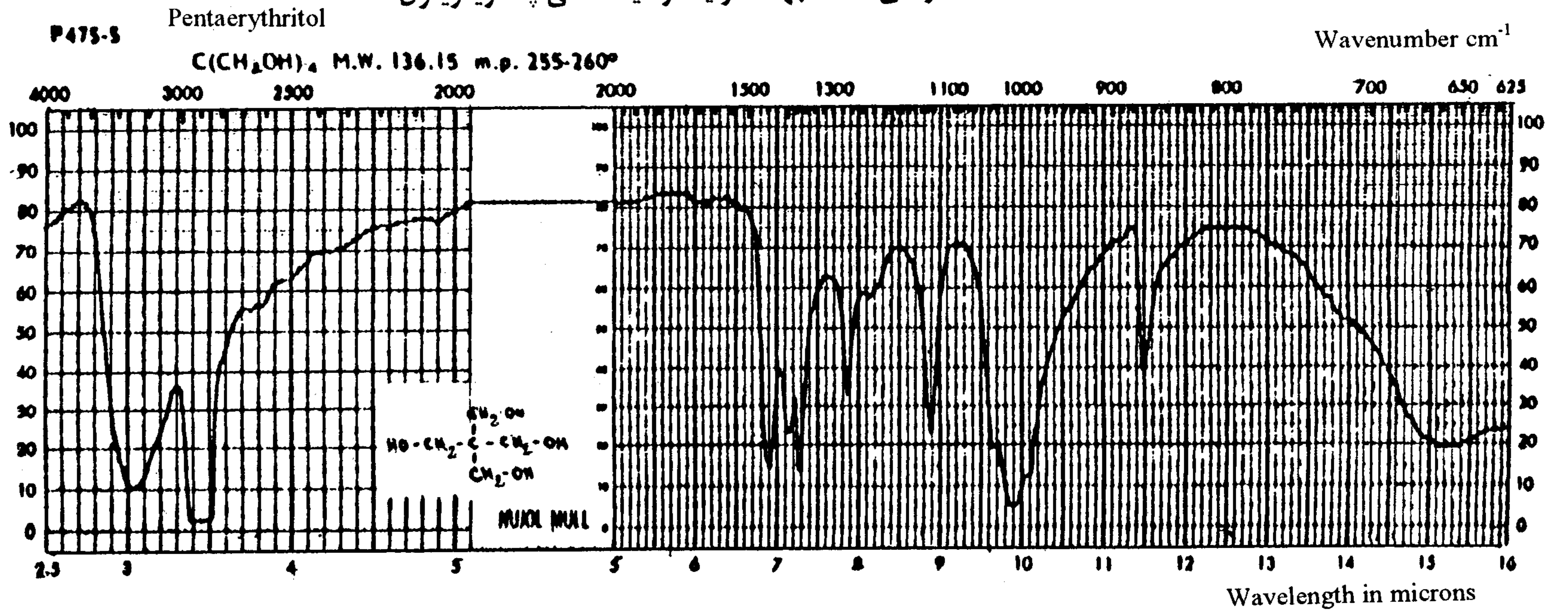
مواد شیمیایی بکار رفته عبارت بودند از فرمالدئید ۳۷٪ وزنی، استالدئید ۹۹٪ وزنی، هیدروکسید سدیم، اسید فرمیک و متانول. به علت سمی بودن برخی از این مواد نظیر فرمالدئید و متانول، آزمایشها در زیر هود و با رعایت نکات ایمنی انجام شدند.

### شرح روش تولید

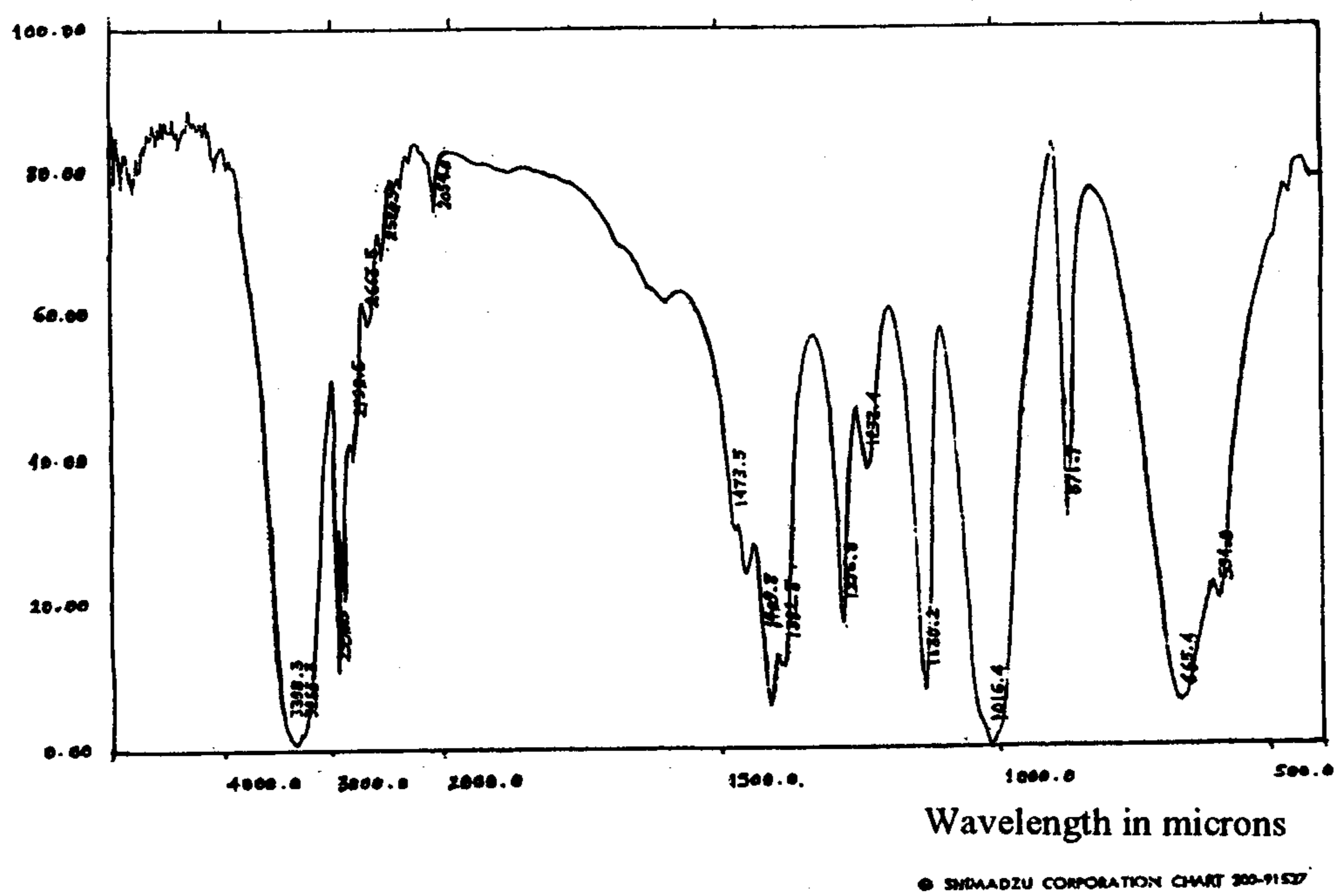
به منظور تولید پنتااریتریتول، ابتدا واکنشگرها و کاتالیزور (فرمالدئید، استالدئید و سود) در راکتور مخلوط شدند. در آغاز، آزمایشها با در نظر گرفتن استوکیومتری واکنش و اطلاعات کسب شده از مراجع [۱، ۲، ۲۵] انجام شدند. دمای راکتور در حد مورد نظر تنظیم گشت و در طول واکنش ثابت نگهداشته شد. پس از گذشت زمان لازم



شکل ۴ : دستگاه طراحی شده جهت تولید آزمایشگاهی پنتاریتریول.



الف - پنتاریتریول خالص (نوع Aldrich)



ب - نمونه پنتاریتریول تولیدی

شکل ۵ : طیف IR پنتاریتریول .

## تخلیص پنتاریتریتول

همانگونه که قبلا ذکر شد ناخالصیهای عمده موجود در پنتاریتریتول عبارتند از: فرمالدئید، فرمیات سدیم، دی، تری و پلی پنتاریتریتول، بیس پنتا اریتریتول منو فرمال و ماده شکر.

جهت تخلیص پنتا اریتریتول، باید این ناخالصیها تا حد امکان کاهش داده شوند. بدین منظور پس از انجام واکنش و خنثی سازی، با استفاده از تقطیر، فرمالدئید از سیستم خارج می شود. در اولین مرحله تبلور نیز فرمیات سدیم در محلول مادر باقی می ماند در حالیکه بلورهای پنتاریتریتول با استفاده از صافی جدا می شوند. در این مرحله درجه خلوص پنتاریتریتول ۹۰-۸۶ درصد می باشد که با یک بار انحلال محصول در آب و تبلور مجدد آن، درجه خلوص تا ۹۶-۹۷ درصد افزایش می یابد [۳]. این درجه خلوص برای برخی کاربردهای صنعتی مناسب می باشد. از این مرحله به بعد، تخلیص پنتاریتریتول دشوارتر می گردد. در مراجع روشهای مختلفی برای افزایش درجه خلوص پنتاریتریتول ارائه شده اند که اهم آنها عبارتند از:

- تخلیص با استفاده از حلالهایی نظیر سیکلو هگزانون و ترت بوتانول [۱]

- هیدرولیز همراه با رفلاکس اسید کلریدریک که طی آن ناخالصی فرمال به پنتاریتریتول و فرمالدئید تبدیل می شود [۱۹]

- جذب توسط کربن فعال که توسط "کوزنتسوا" مطرح شده است [۲۰]

- حرارت دادن پنتاریتریتول در محدوده دمایی ۱۶۰°C تا ۲۰۰°C جهت جداسازی بیس پنتاریتریتول منو فرمال [۱۶].

در این تحقیق نیز با توجه به اطلاعات کسب شده از مراجع مختلف و نتایجی که طی آزمایشهای متعدد بدست آمد، پنتاریتریتول تولیدی با استفاده از روشهای زیر مورد تخلیص قرار گرفت:

- تبلور مجدد

- هیدرولیز همراه با رفلاکس اسید کلریدریک

- جذب توسط کربن فعال

- جداسازی ناخالصیها براساس اختلاف حلالیت  
نتایج این عملیات در مبحث بعدی ارائه شده اند.

## نتایج و بحث

همانگونه که قبلا ذکر شد، اثر پارامترهای عملیاتی بر بازده تولید پنتاریتریتول مورد بررسی قرار گرفت و نهایتا شرایط بهینه تولید و همچنین تخلیص تعیین شدند که در دنباله ارائه می شوند.

## بررسی اثر دما بر بازده

واکنش تشکیل پنتاریتریتول در دماهای مختلف انجام شد که نتایج آن به صورت منحنی بازده تولید بر حسب دما در شکل (۶) ارائه شده اند. در این آزمایشها زمان یک ساعت و نسبت مولی مواد به صورت زیر در نظر گرفته شد.

۱ : ۱/۲ : ۵ = استالدئید : سود : فرمالدئید

همانگونه که از نمودار مشهود است، افزایش دما تا ۳۸°C موجب افزایش بازده پنتاریتریتول می شود ولی بالاتر از آن افزایش دما تاثیر منفی بر بازده دارد که علت آن می تواند افزایش سرعت واکنشهای جانبی در دماهای بالاتر باشد.

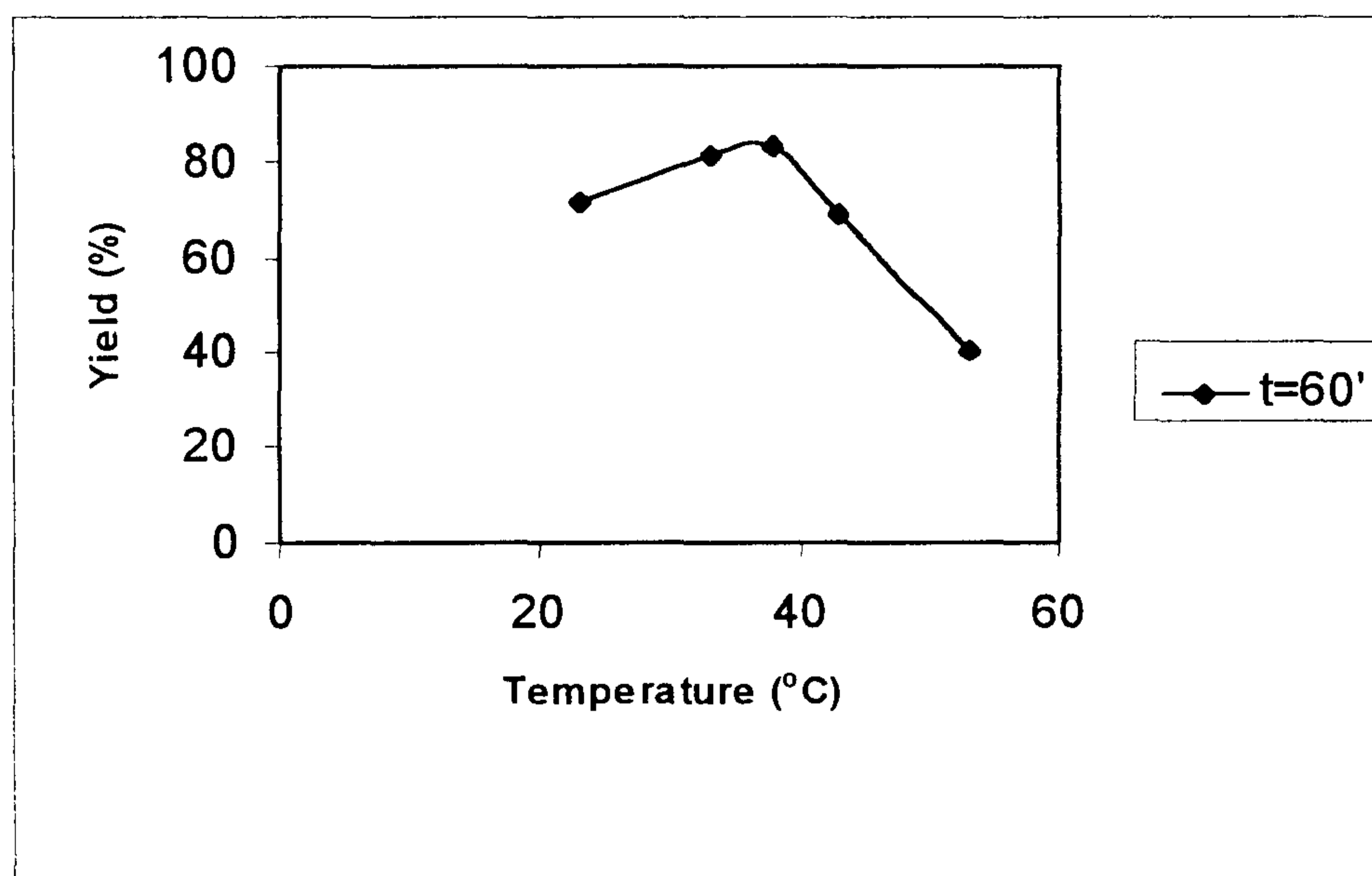
در هنگام آزمایش نیز تشکیل مواد نامطلوب در دماهای بالاتر محسوس بود (زرد شدن محلول داخل راکتور در نتیجه تشکیل ماده شکر ناشی از افزایش ملکولهای فرمالدئید). همچنین واکنش بین دو ملکول فرمالدئید و سود که منجر به تولید فرمیات سدیم و متانول می شود، در دماهای بالاتر از ۴۰°C تسریع می شود.

## بررسی اثر زمان بر بازده

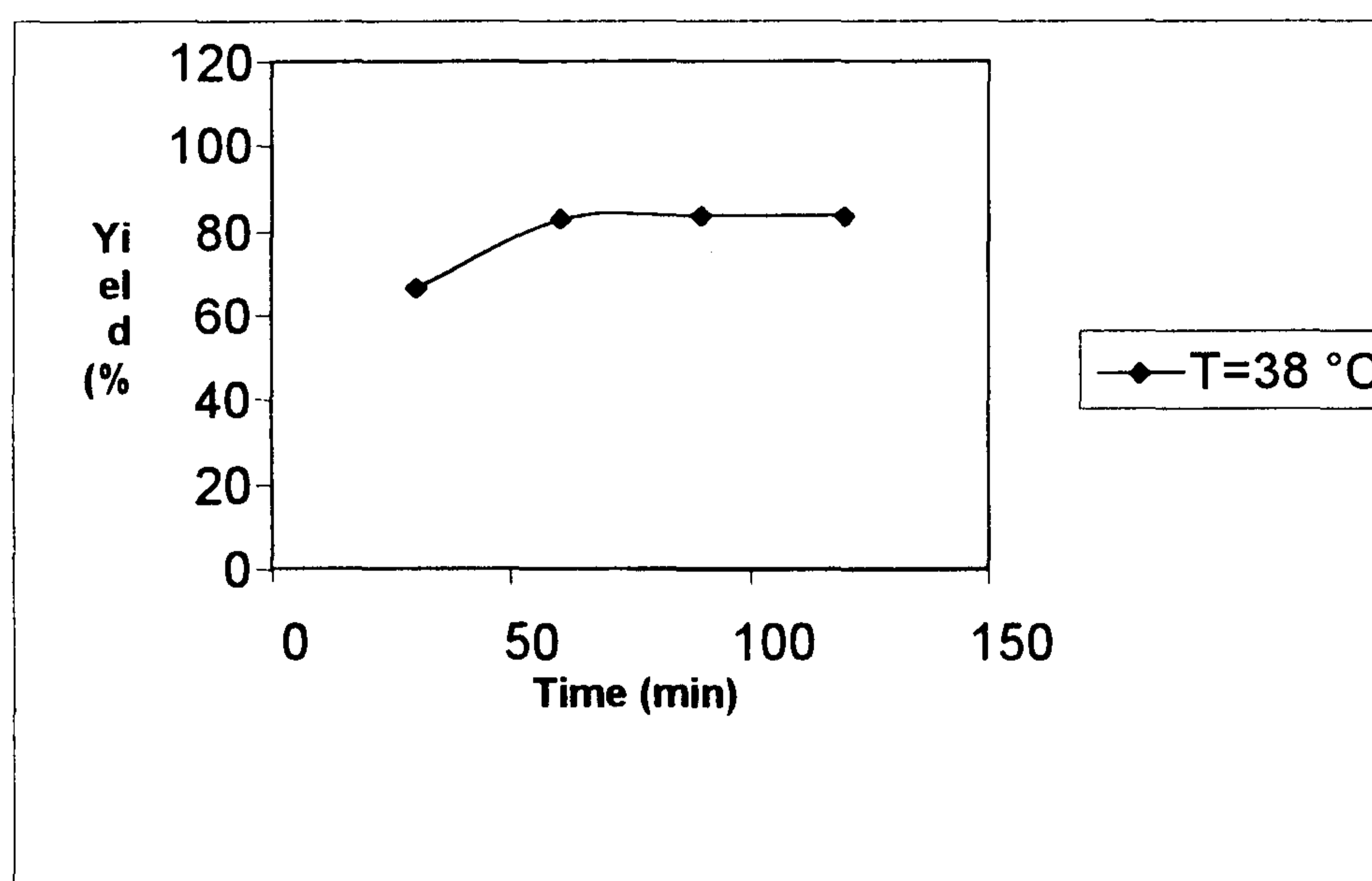
اثر تغییرات زمان در محدوده (۱۲۰-۳۰) دقیقه بر بازده پنتاریتریتول در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. شکلهای (۷ و ۸) معرف اثر تغییرات زمان بر بازده در دمای ۳۸°C (دمای بهینه) و نیز محدوده دمایی ۳۳-۵۳°C می باشند. در این آزمایشها نسبت مولی مواد ۱ : ۱/۲ : ۵ = استالدئید : سود : فرمالدئید بوده است.

همانگونه که از این نمودارها مشاهده می شود، در دماهای کمتر از ۳۸°C افزایش زمان تا ۶۰ دقیقه موجب افزایش

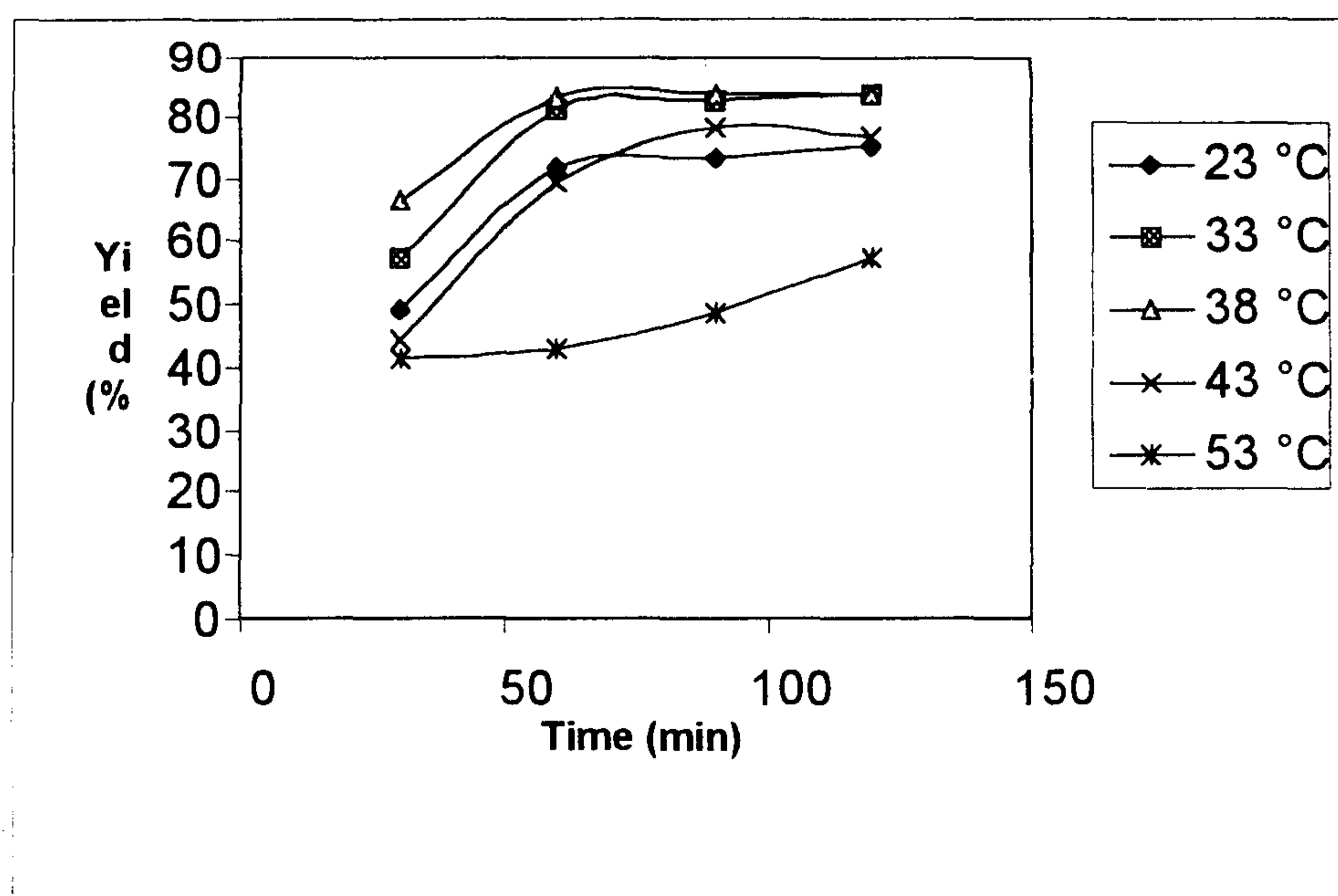




شکل ۶: اثر تغییرات دما بر بازده پنتااریتریتول.



شکل ۷: اثر تغییرات زمان بر بازده پنتااریتریتول.



شکل ۸: اثر تغییرات زمان (در دماهای مختلف) بر بازده پنتااریتریتول.

می‌شوند) در غلظت‌های بالای کاتالیزور، باشد. بدین ترتیب نسبت بهینه کاتالیزور به استالدئید ۱/۲ می‌باشد.

### اثر نسبت مولی فرمالدئید بر بازده

از نظر استوکیومتری به ازاء هر مول استالدئید، چهار مول فرمالدئید لازم است ولی با توجه به اینکه در نسبت‌های پایین استالدئید/ فرمالدئید، واکنش‌های جانبی از جمله تشکیل دی پنتاریتریتول تسریع می‌شود (در هنگام آزمایش، تشکیل دی پنتاریتریتول با کدر شدن شدید محلول قابل مشاهده بود) لذا برای افزایش بازده پنتاریتریتول، باید از نسبت‌های بالاتر از ۱ : ۴ استفاده شود.

نتایج این بررسی در شکل (۱۰) ارائه شده اند که در آن نسبت ۱ : ۵/۴ نسبت مناسبی بنظر می‌رسد. بالاتر از این نسبت، امکان تسریع واکنش جانبی دیگری (افزایش ملکولهای فرمالدئید) بوجود می‌آید.

### نتایج تخلیص پنتا اریتریتول با روش‌های مختلف

#### تبلور مجدد

در این روش نمونه در حلال حل شد و پس از تغلیظ، در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات تبلور قرار گرفت. نتایج نشان داد که در این شرایط می‌توان حداکثر به درجه خلوص ۹۷ درصد دست یافت.

بر طبق اطلاعات یکی از مراجع [۱۳]، با انجام تبلور در دمای بالا ( $90^{\circ}\text{C}$ ) که منجر به جدا شدن فرمالها می‌گردد، می‌توان درجه خلوص را افزایش بیشتری داد که بر این اساس تبلور در  $70^{\circ}\text{C}$  انجام شد (بعلت محدودیت‌های تجهیزاتی، عملیات در  $90^{\circ}\text{C}$  میسر نشد). در این شرایط درجه خلوص پنتا اریتریتول به ۹۸ درصد رسید.

به نظر می‌رسد که با افزایش بیشتر دمای تبلور، بتوان به درصد خلوص بالاتری دست یافت.

#### هیدرولیز

در اثر هیدرولیز بیس پنتاریتریتول منوفرمال

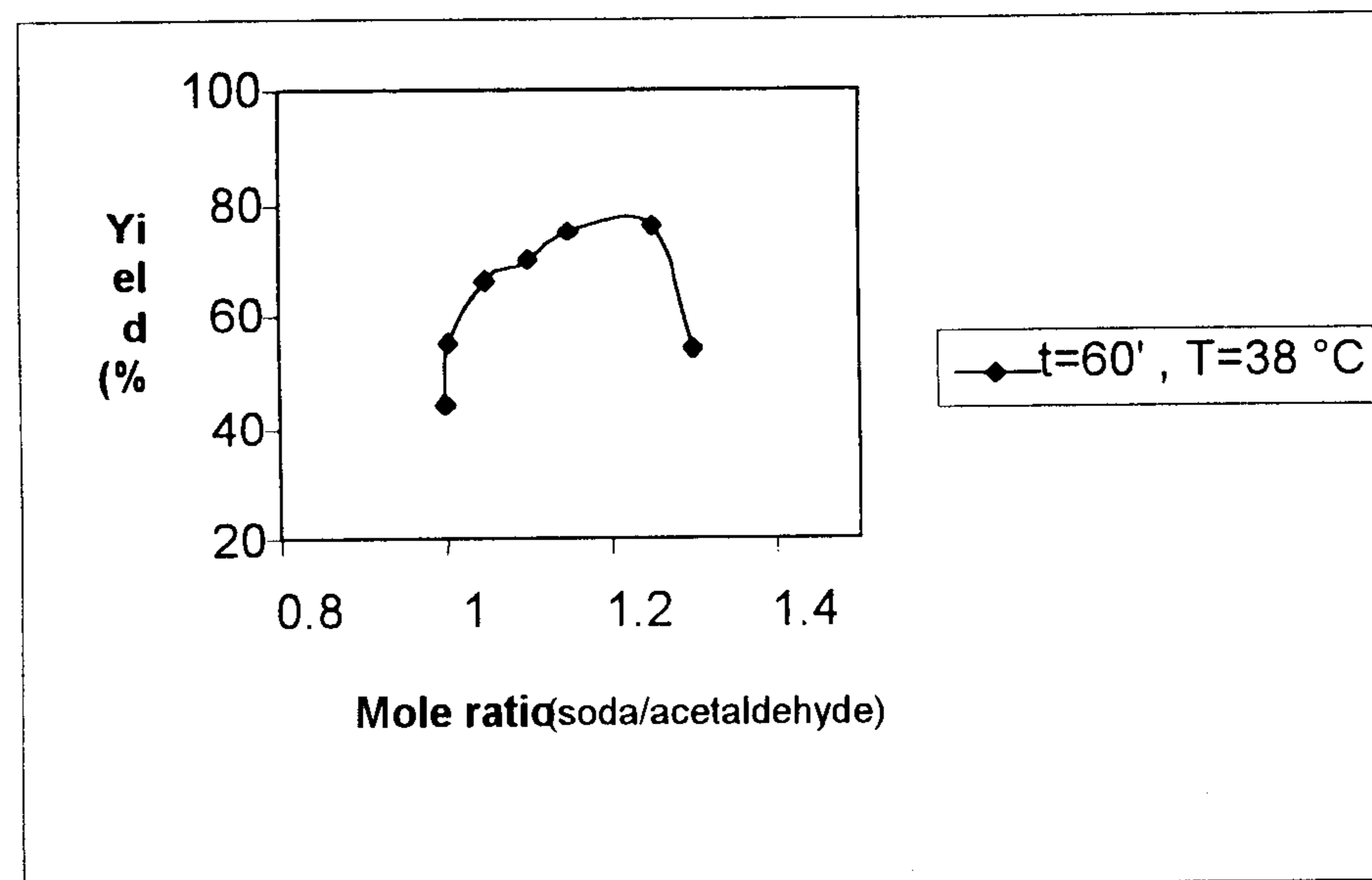
قابل ملاحظه بازده می‌شود ولی زمان بیش از ۶۰ دقیقه تاثیر چندانی بر بازده ندارد. بدین ترتیب زمان ۶۰ دقیقه برای انجام واکنش با بازده مناسب کافی بنظر می‌رسد. در دماهای بالاتر از  $38^{\circ}\text{C}$  که بازده پنتاریتریتول پایین‌تر است، افزایش زمان (تا حدود ۱۲۰ دقیقه که مورد آزمایش قرار گرفت) همواره موجب افزایش بازده می‌شود که علت آن می‌تواند مربوط به تغییر و تحول فرآورده‌های نامطلوب و نیز مواد تبدیل نشده ای باشد که فرصت بیشتری برای تبدیل (به پنتاریتریتول) بدست آورده اند.

### بررسی اثر نوع و نسبت مولی کاتالیزور بر بازده

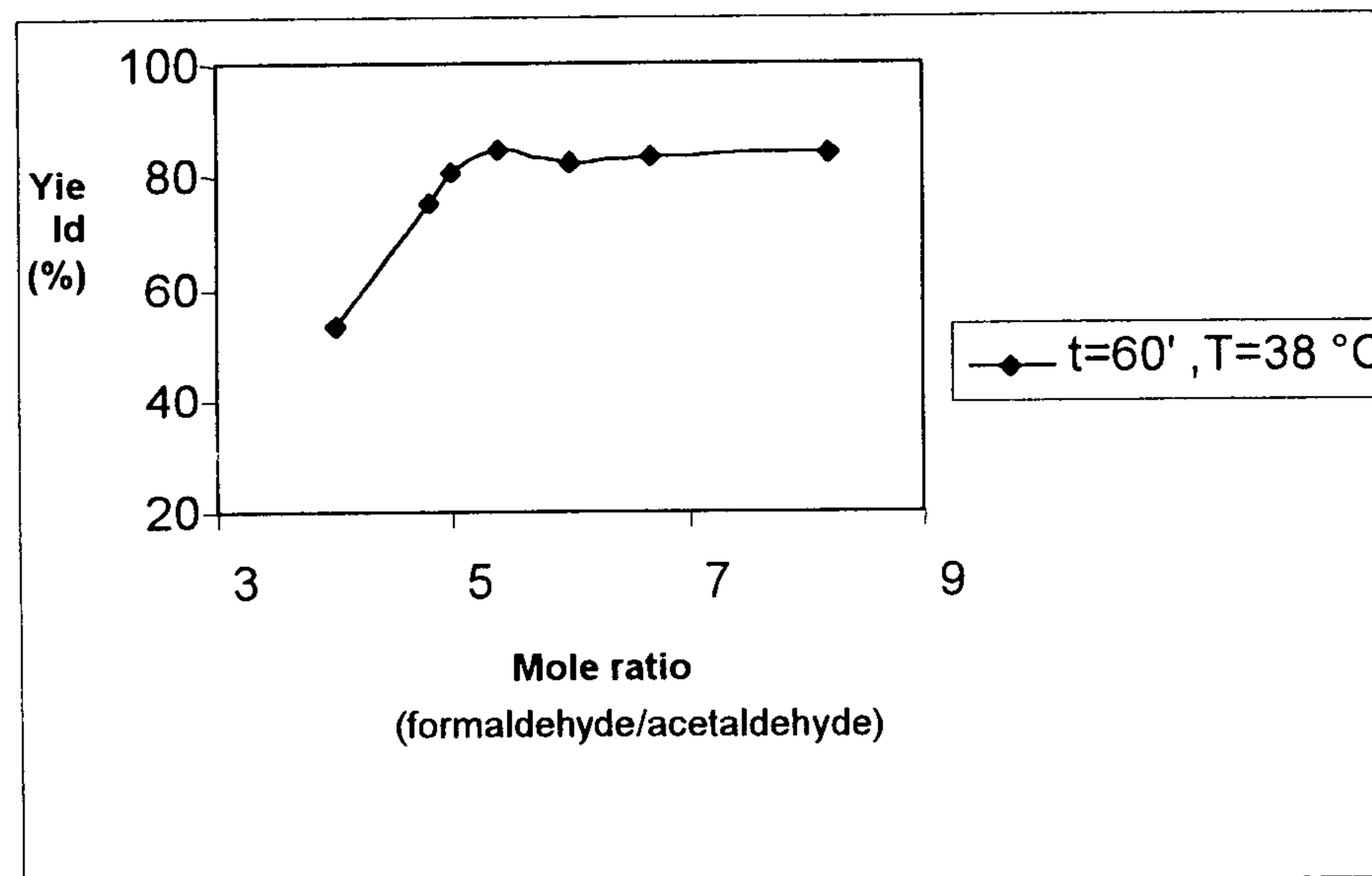
در واکنش تولید پنتاریتریتول، کاتالیزور متداول هیدروکسید سدیم می‌باشد ولی با توجه به اینکه برخی مراجع [۱، ۳] هیدروکسید کلسیم را نیز مطرح نموده اند، آزمایش با هر دو نوع کاتالیزور تحت شرایط عملیاتی یکسان (دمای  $33^{\circ}\text{C}$  و زمان ۶۰ دقیقه) انجام شد. در مورد کاتالیزور هیدروکسید کلسیم، بازده پنتاریتریتول ۴۴/۱ درصد بدست آمد در حالیکه با کاتالیزور هیدروکسید سدیم این بازده به ۸۰ درصد رسید که بدین ترتیب استفاده از هیدروکسید کلسیم منتفی می‌شود مضافاً اینکه کاربرد هیدروکسید کلسیم نیاز به تجهیزات بیشتر و یک مرحله صاف کردن اضافی نیز دارد.

در ادامه، با استفاده از کاتالیزور هیدروکسید سدیم، اثر تغییرات نسبت مولی (استالدئید / کاتالیزور) بر بازده پنتاریتریتول مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۹) ارائه شده اند.

زمان واکنش یک ساعت و دما  $38^{\circ}\text{C}$  بوده است. همانگونه که از نمودار مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت مولی کاتالیزور تا ۱/۲، بازده افزایش می‌یابد که قابل انتظار است زیرا تماس بین واکنشگرها و کاتالیزور افزایش می‌یابد ولی بالاتر از نسبت ۱/۲ بازده کاهش می‌یابد. علت آن می‌تواند افزایش سرعت واکنش‌های جانبی (بویژه واکنش‌های بین ملکولهای فرمالدئید و نیز بین ملکولهای استالدئید که موجب تغییر رنگ محتویات راکتور نیز



شکل ۹: اثر تغییرات نسبت مولی کاتالیزور بر بازده پنتااریتریتول.



شکل ۱۰: اثر تغییرات نسبت مولی فرمالدئید بر بازده پنتااریتریتول.

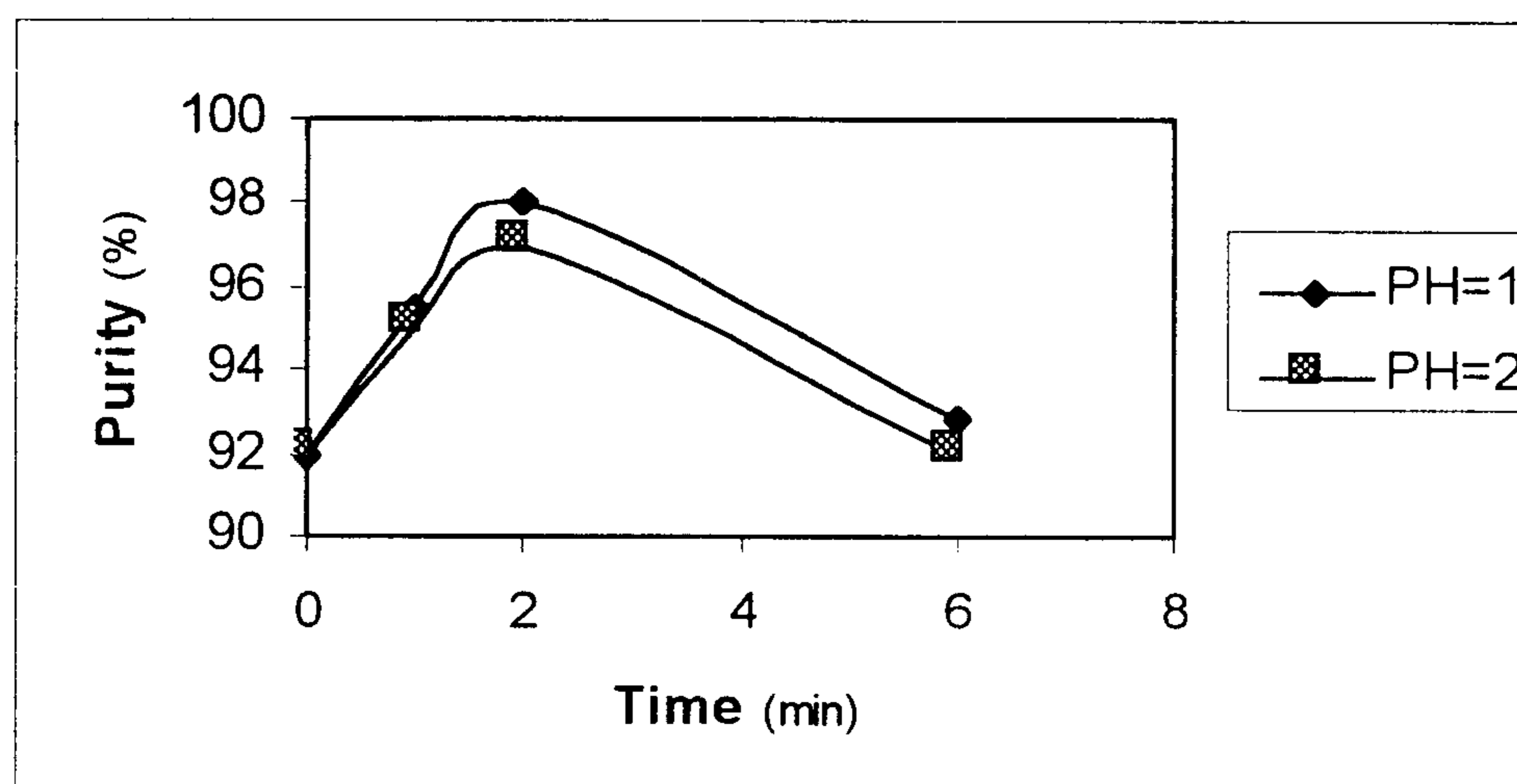
pH به ۱ برسد. سپس محلول به مدت دو ساعت تحت حرارت دهی ( $100^{\circ}\text{C}$ ) و رفلکس قرار گرفت. در انتها مشخص شد که درجه خلوص از ۹۷ به ۹۸/۱۱ افزایش یافته است.

### تخلیص با کربن فعال

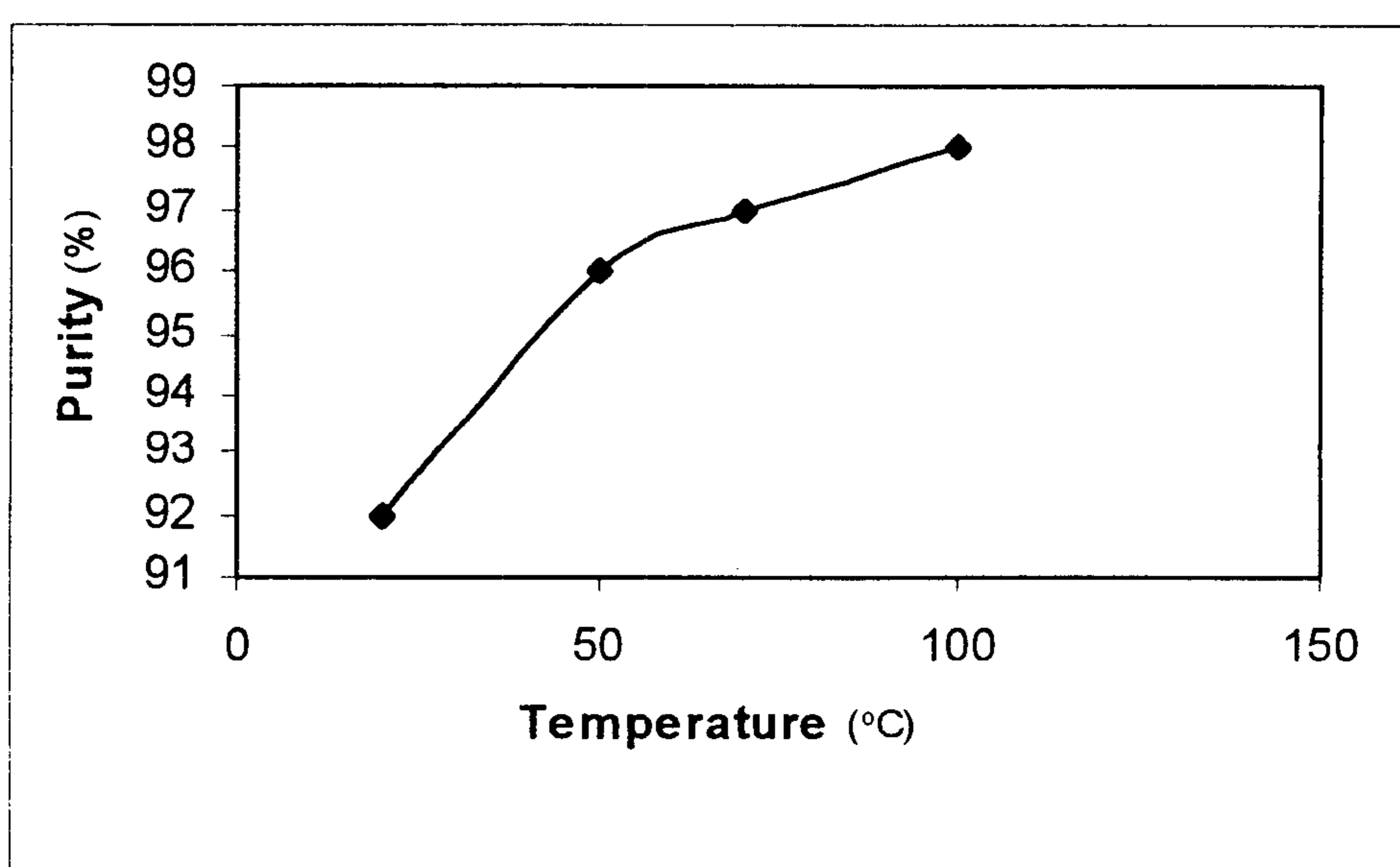
استفاده از کربن فعال در ارتباط با خاصیت جذب انتخابی ناخالصیهای همراه پنتااریتریتول است. جهت انجام آزمایش، پس از انحلال نمونه در حلال، کربن فعال به آن اضافه شد. ضمن بهم زدن، مخلوط تا دمای  $80-90^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد. سپس مخلوط صاف شد و مورد عملیات تغلیظ و تبلور قرار گرفت. درجه خلوص از

(ناخالصی همراه پنتااریتریتول) فرمالدئید و پنتااریتریتول تولید می‌شود. سرعت این واکنش در حضور کاتالیزور اسیدی (اسید کلریدریک) افزایش می‌یابد. حضور مقدار زیاد آب در محلول واکنشی و خارج نمودن فرمالدئید از سیستم می‌تواند واکنش را در جهت هیدرولیز پیش ببرد. تعدادی آزمایش جهت تعیین شرایط عملیاتی بهینه انجام شد [۹] که نتایج آن در شکل‌های (۱۱ و ۱۲) ارائه شده اند. نمودارها نشان می‌دهند که تحت شرایط عملیاتی  $\text{pH}=1$ ، زمان دو ساعت و دمای  $100^{\circ}\text{C}$  نتیجه مناسبی بدست می‌آید.

بر این اساس در آزمایش انجام شده، پس از انحلال نمونه در حلال، به محلول حاصل اسید کلریدریک اضافه شد تا



شکل ۱۱: اثر زمان هیدرولیز و pH بر درصد خلوص پنتااریتریتول.



شکل ۱۲: اثر دمای هیدرولیز بر درصد خلوص پنتااریتریتول.

سپس محلول بدست آمده تغلیظ شد و عمل تبلور در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  صورت گرفت. در این عملیات، درجه خلوص محصول نهایی از ۹۷ به ۹۹/۴ افزایش یافت که در مقایسه با سایر روشها نتیجه بهتری بوده است همانگونه که از جدول (۳) مشخص می شود.

### بررسی رشد بلورهای پنتااریتریتول

با توجه به اینکه معمولا هدف فرآیندهای تبلور، تولید محصول درشت تر می باشد، مبحث رشد بلورها مورد بررسی زیادی قرار گرفته است [۱۰، ۲۱، ۲۷]. در این رابطه عوامل موثر بر رشد بلورهای پنتااریتریتول مورد مطالعه قرار گرفت.

۹۷ به ۹۷/۵ درصد افزایش یافت که چندان قابل توجه نبود.

### جداسازی ناخالصیها با استفاده از اختلاف حلالیت

ناخالصیهای عمده پنتااریتریتول قبلا معرفی شده اند. بر اساس اطلاعات مرجع [۲۶] و جدول (۲)، حلالیت پنتااریتریتول در  $100^{\circ}\text{C}$  گرم آب برابر  $7/1$  گرم است در صورتی که حلالیت دی پنتااریتریتول برابر  $0/67$  گرم و بیس پنتااریتریتول منوformal  $0/5$  گرم است. تری پنتاویلی پنتااریتریتول نیز در آب نامحلولند. بر این اساس نمونه اولیه در آب  $20^{\circ}\text{C}$  حل و سپس صاف شد. ناخالصیها به صورت رسوب روی سطح صافی باقی ماندند.

جدول ۲: حلالیت پنتاریتول و ناخالصیهای همراه آن در دماهای مختلف [۲۶].

حلالیت بر حسب (۱۰۰ کیلوگرم آب / کیلوگرم)				دما (°C)
فرمات سدیم	بیس پنتا اریتریتول منو فرمال	دی پنتا اریتریتول	پنتاریتول	
۵۱	۰/۴	۰/۶۱	۶/۸	۱۰
۹۴	۰/۵	۰/۶۷	۷/۱	۲۰
۱۰۴	۰/۶	۰/۸۵	۹/۲	۳۰
۱۰۸	۰/۸	۱/۱۲	۱۱/۶	۴۰
۱۱۴	۱/۱	۱/۶۲	۱۶/۷	۵۰
۱۱۹	۱/۸	۳/۰۰	۲۳/۹	۶۰
۱۲۵	۲/۷	۴/۳۰	۳۲/۱	۷۰
۱۳۴	۳/۹	۵/۶۰	۴۴/۵	۸۰
۱۴۲	۵/۴	۷/۸۰	۶۴/۵	۹۰
۱۵۴	۶/۶	۱۰/۵۰	۸۵/۳	۱۰۰

جدول ۳: نتایج تخلیص پنتاریتول با استفاده از روشهای مختلف.

درصد خلوص نهایی پنتاریتول	روش مورد استفاده
۹۷	تبلور مجدد (در دمای ۳۰°C)
۹۸	تبلور مجدد (در دمای ۷۰°C)
۹۸/۱۱	هیدرولیز توأم با رفلکس اسید کلریدریک
۹۷/۵	جذب بوسیله کربن فعال
۹۹/۴	جداسازی ناخالصیها براساس اختلاف حلالیت

$$k = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$$

(۱۴)

“چیانیز” [۱۰] ضمن تأیید تاثیر منفی ناخالصیها بر سرعت رشد بلورهای پنتاریتول، مشخص نمود که افزایش دما می تواند سرعت رشد را افزایش دهد زیرا مانع جذب ناخالصیها بر روی سطح بلورها می گردد.

با توجه به اینکه اندازه بلورها به مقدار ماده موجود در محلول نیز بستگی دارد، آزمایش در چهار مقدار مختلف از نمونه پنتاریتول انجام شد که نتایج در جدول (۴) ارائه شده اند. این نتایج نشان میدهند که با افزایش کسر جرمی پنتاریتول در محلول، نسبت بلورهای ریز افزایش می یابد و این بدان معناست که در غلظتهای بالاتر پنتاریتول، سرعت هسته زایی بر سرعت رشد غلبه

مشخص شد که حضور بعضی ناخالصیها نظیر فرمالدئید (۱/۱٪) و اسید فرمیک سرعت رشد بلورها را به شدت کاهش می دهد (مدت تبلور بیش از ۱۰ ساعت و بلورها بسیار ریز) که با اطلاعات مراجع [۱۹ و ۲۰] مطابقت دارد. بررسیهای “راجرز” [۱۹] و “کلاتورتی” [۲۰] نشان داده است که حضور دی پنتاریتول و فرمال اثر قابل توجهی بر سرعت رشد بلورهای پنتاریتول ندارند در حالی که فرمالدئید حتی در غلظتهای کمتر از ۱۰ ppm می تواند سرعت رشد را بسیار کاهش دهد ( $10^{-9}$  m/s) که با حذف این ماده سرعت افزایش می یابد. رابطه ای که این محققین برای سرعت رشد بلورهای پنتاریتول ارائه داده اند نسبت به فوق اشباع از درجه ۲ می باشد:

$$G = k (C - C^*)^2$$

(۱۳)

واکنشی است که نتیجتاً از واکنشهای جانبی مربوطه که بسیار نیز سریع می باشند، ممانعت می کند.

بدین ترتیب در جمع بندی نهایی می توان شرایط بهینه تولید پنتاریتریتول را به صورت زیر ارائه نمود:

دمای واکنش:  $38^{\circ}\text{C}$

زمان واکنش: ۶۰ دقیقه

نوع کاتالیزور: هیدروکسید سدیم

نسبت مولی واکنشگرها و کاتالیزور:

۱ : ۱/۲ : ۵/۴ = استالدئید : سود : فرمالدئید

در زمینه تخلیص پنتاریتریتول نیز روشهای تبلور، هیدرولیز، جذب ناخالصیها توسط کربن فعال و جداسازی ناخالصیها بر اساس اختلاف حلالیت مورد بررسی قرار گرفتند و مشخص شد که روش جداسازی بر اساس اختلاف حلالیت در تلفیق با روش تبلور نتایج مناسبتری ارائه می دهد و قادر است درجه خلوص پنتاریتریتول را تا ۹۹/۴ درصد افزایش دهد.

دارد. همچنین در طول آزمایشها مشخص شد که سرد کردن ناگهانی محلول منجر به تشکیل بلورهای ریز می شود در حالیکه سرد کردن تدریجی، بلورهای درشت تولید می کند، همانگونه که مورد انتظار بود.

## نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر بازده تولید پنتاریتریتول مشخص نمود که: افزایش دما تا  $38^{\circ}\text{C}$  به علت افزایش سرعت واکنش اصلی موجب بالا رفتن بازده پنتاریتریتول می شود ولی بالاتر از این دما، با افزایش واکنشهای جانبی بویژه واکنشهای بین دو ملکول فرمالدئید، بازده کاهش می یابد. مدت لازم جهت تکمیل واکنش اصلی یک ساعت است و زمان بیش از آن تاثیر چندانی بر بازده ندارد. افزایش غلظت فرمالدئید اثر مثبتی بر بازده پنتاریتریتول دارد. علت آن کاهش نسبی غلظت استالدئید در مخلوط

جدول ۴: اثر کسر جرمی پنتاریتریتول در محلول بر توزیع اندازه بلورهای حاصل.

توزیع اندازه بلورها (درصد)				اندازه بلورها (میلی متر)
$w_1 = 0.13$	$w_2 = 0.17$	$w_3 = 0.20$	$w_4 = 0.23$	
۵۴/۰۵	۵۱/۰۶	۳۸/۶۸	۰	۰/۸۴
۲۷/۰۲	۲۷/۶۵	۳۴/۶۶	۸۰	۰/۵۹
۱۸/۹	۲۱/۲۸	۲۶/۶۵	۲۰	۰/۴۲
$w_i$ = کسر جرمی پنتاریتریتول در محلول				

## مراجع

- 1 - Kirk Othmer. (1978). Encyclopedia of Chem. Tech., Vol.1.
- 2 - Unido Pentaerythritol Offer, (1992). Korea Advanced Inst. of Sci. & Tech.
- 3 - Ahmadi, J. (1998). Production of pentaerythritol, M.Sc Thesis, University of Tehran.
- 4 - Uehama, H. and Hioki, K. (1976). "Process for producing Penta." , U.S. patent 3, 968, 176.
- 5 - Carazzolo, G. (1984). "Method for the recovery of penta from,..." U.S patent 4, 435, 604.
- 6 - Jan Eric Vic. (1974). "Studies on Intermediates involved in synthesis of Penta and related alcohols." *Acta chemica scandinavia*, B 28, PP. 325-332.

- 7 - Shahrokhi, M. and Farhadi, F. (1997). "Kinetic study of reaction of pentaerythritol." *Proc., 3rd Cong; of Chem. Eng. of Iran.*
- 8 - Ogata, Y. (1967). "Condensation of acetaldehyde with formaldehyde in aqueous alkaline solutions." *J. Chem. Soc.*, PP. 1013-1020.
- 9 - Hassan – Nia, H. (1999). *Study of pentaerythritol purification processes*. M.Sc. Thesis, University of Tehran.
- 10 - Chianese, A., Karel, M. and Mazzarota, B. (1995). "Nucleation kinetics of pentaerythritol." *The chem. Eng. J.*, Vol. 58, PP. 209-214.
- 11 - Sherwood, (1956). *Petroleum Refiner*, Vol. 35, No. 11, P. 171.
- 12 - Anal., (1965). *Analyt. Chem.*, Vol. 37. No. 11, P. 1361.
- 13 - Simons, T. J., Desilva, R. L. and Creasy, D. E. (1982). "Crystallization of pentaerythritol." *J. Chem. Tech. Biotechnol*, Vol. 32, PP. 518-524.
- 14 - British Patent 936082.
- 15 - JP. Patent 57026633.
- 16 - Werle, (1982). *U.S. patent 4*, Vol. 329, P. 519.
- 17 - Winslow, (1982). *U.S. patent 4*, Vol. 328, P. 966.
- 18 - Wyley, (1980). *U.S. patent 2*, Vol. 414, P. 576.
- 19 - Rogers, J. F. and Creasy, D. E. (1974). "Crystallization of pentaerythritol." *J. appl. Chem. Biotechnol*, Vol. 24, PP. 171-180.
- 20 - Clatworthy, B., Rehmatullah, S., Wahab. A. and Creasy, D. E. (1976). "Crystallization of Pentaerythritol." *J. appl. Chem. Biotechnol.*, Vol. 26, PP. 30-36.
- 21 - Chianese, A., Karel, M. and Mazzarota, B. (1995). "Crystal growth kinetics of pentaerythritol." *The Chem. Eng.J.*, Vol. 58, PP. 215-221.
- 22 - Treybal, R. E. (1980). *Mass transfer operations*, 3<sup>rd</sup> Ed.
- 23 - Manteghian, *Report on crystallization*, University of Tarbiat Modarress.
- 24 - Wuithier, J. P. (1972). *Raffinage et Genie Chimique*, Vol.1, Ed. Technip.
- 25 - Eek, (1998). *U.S. Patent 5*, Vol. 741, P. 956.
- 26 - Belkin, D. I. (1990). "Experimental data for selection of processes of purification of pentaerythritol." *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, Vol. 63, No. 11, PP. 2542-2548.
- 27 - Meadhra, R. O, Kramer, H. J. M. and Rosmalen, G. M. (1996). "Crystallization kinetics of pentaerythritol." *Journal of crystal Growth*, Vol. 166, PP. 1046-1052.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 – Aldrich
- 2 – Ausind
- 3 – Uehama
- 4 – Werle
- 5 – Eek
- 6 – Rogers
- 7 – Kuznetsova
- 8 – Brithish Patent
- 9 – Rehmatullah

- 
- 10 – Standard Sulphite
  - 11 – Repasova
  - 12 – Chianese
  - 13 – Cox
  - 14 – Wyler
  - 15 – Mertz
  - 16 – Keene
  - 17 – Wyley
  - 18 – Crystallization
  - 19 – Super Saturation
  - 20 – Nucleation
  - 21 – Growth
  - 22 – Miers
  - 23 – Metastable
  - 24 – Labile
  - 25 - Clatworthy
-