

بازیافت بنزوئیک اسید از پسماند حاصل از فرآیند تولید ترفتالیک اسید خام با استفاده

از روش تبلور مجدد

وحید رضایی و سید علی اکبر سجادی*

مرکز تحقیقات آب و انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۳/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۳/۰۳/۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۱/۲۶

چکیده:

هدف ما در این مقاله بازیافت بنزوئیک اسید از پسماند حاصل از فرآیند تولید ترفتالیک اسید خام پتروشیمی می‌باشد. در این فرآیند علاوه بر ترفتالیک اسید خام، مقدار زیادی پسماند جامد نیز تولید می‌شود. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که این پسماند شامل بنزوئیک اسید، ترفتالیک اسید خام، پاراتولوئیک اسید و مقدار ناچیزی کاتالیزور می‌باشد. با توجه به این مطلب که بنزوئیک اسید در آب گرم دارای حلالیت زیاد اما در آب سرد حلالیت اندکی دارد از فرآیند تبلور مجدد در آب برای بازیافت محتوای بنزوئیک اسید پسماند استفاده گردید. پارامترهای مؤثر بر فرآیند تبلور مجدد بنزوئیک اسید شامل نسبت رقیق‌سازی آب به پسماند، دمای انحلال و تبلور بنزوئیک اسید در آب می‌باشند. شرایط بهینه هر کدام از این پارامترها در فرآیند تبلور مجدد بنزوئیک اسید به صورت نسبت رقیق‌سازی آب به پسماند برابر با ۴ به ۱، دمای انحلال و تبلور به ترتیب برابر با 95°C و 25°C تعیین گردید. راندمان بازیافت بنزوئیک اسید تحت شرایط بهینه فوق برابر با ۸۵ درصد حاصل گردید. درصد خلوص بلورهای بنزوئیک اسید بازیافتی برابر با ۹۷/۷۹ به دست آمد. با توجه به درصد خلوص بالای بنزوئیک اسید بازیافت شده امکان استفاده از این ماده در صنایع مختلف وجود دارد.

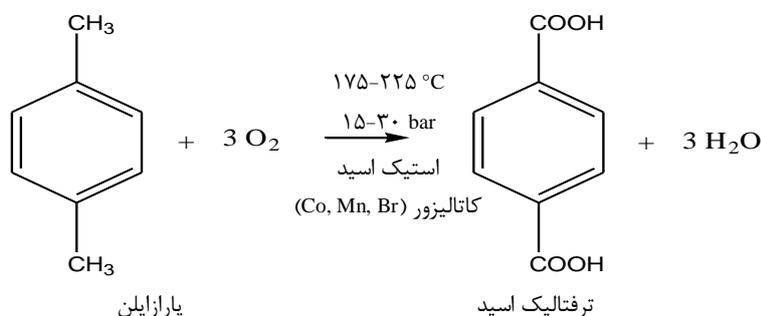
واژگان کلیدی: بنزوئیک اسید، ترفتالیک اسید، بازیافت، تبلور مجدد

۱- مقدمه:

ترفتالیک اسید، ترکیب سفید رنگ جامد با فرمول مولکولی $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ می‌باشد. فشار بخار این ترکیب، ناچیز و در دمای 250°C برابر با ۰/۰۹۷ kPa است. ترفتالیک اسید در فشار اتمسفری در دمای 427°C ذوب می‌شود. ترفتالیک اسید ترکیبی پایدار با انحلال‌پذیری اندک در اغلب حلال‌ها است. این ماده در آلکان‌ها محلول، در الکل‌ها کمی محلول و در آب، کلروفرم، اتر و استیک اسید نامحلول است.

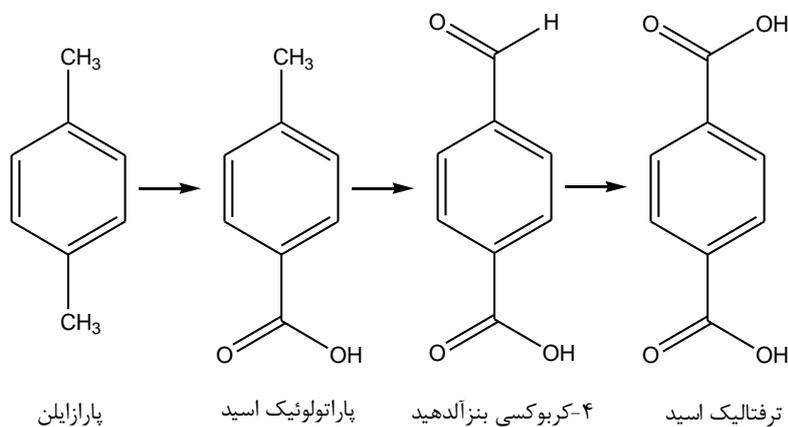
این ترکیب تجاری اساساً به عنوان ماده اولیه برای تولید پلی‌اتیلن ترفتالات استفاده می‌شود. پلی‌اتیلن ترفتالات نیز خود برای تولید انواع منسوجات پارچه‌ای، الیاف صنعتی، بطری‌های پلاستیکی و ... بکار می‌رود [۱، ۲]. تولید جهانی ترفتالیک اسید در حدود چندین میلیون تن در سال می‌باشد که حدود ۷۰ درصد آن از طریق سیستم کاتالیزوری کشف‌شده توسط شرکت‌های Scientific Design Co و Amoco Chemical تولید می‌گردد [۳-۸]. امروزه تقریباً تمام کارخانه‌های تازه تأسیس جهان از جمله شرکت پتروشیمی ایران از فرآیند آموکو برای تولید ترفتالیک اسید استفاده می‌کنند. در این فرآیند،

ترفتالیک اسید از طریق اکسایش گروه‌های متیل پارازایلن توسط اکسیژن هوا در حضور حلال استیک اسید و کاتالیزورهای کبالت، منگنز و برم تولید می‌گردد (شکل ۱).



شکل ۱. واکنش کلی فرآیند اکسایش آموکو

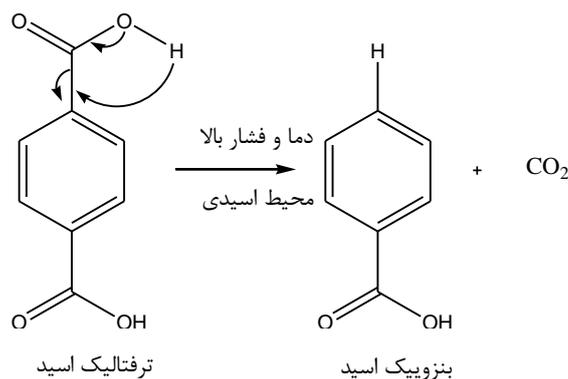
در فرآیند اکسایش آموکو علاوه بر ترفتالیک اسید چندین محصول جانبی دیگر از قبیل پاراتولوئیک اسید، ۴-کربوکسی بنزآلدهید و بنزآلدهید و بنزوییک اسید نیز تولید می‌شود. همانطور که شکل ۲ نشان می‌دهد پاراتولوئیک اسید و ۴-کربوکسی بنزآلدهید در اثر اکسایش مرحله‌ای گروه‌های متیل پارازایلن تشکیل می‌شوند [۹]. در این میان ترکیب ۴-کربوکسی بنزآلدهید مزاحم اصلی در فرآیند آموکو محسوب می‌شود زیرا این ترکیب به دلیل تشابه ساختاری همراه با ترفتالیک اسید متبلور می‌شود. بنابراین ترفتالیک اسید تولیدشده در این مرحله ناخالص بوده و آن را اصطلاحاً ترفتالیک اسید خام می‌نامند.



حضور ناخالصی ۴-کربوکسی بنزآلدهید در ترفتالیک اسید باعث زرد شدن و کاهش وزن مولکولی میانگین پلی‌اتیلن-ترفتالات تولیدی و در نتیجه کاهش کیفیت آن می‌گردد بنابراین یک مرحله خالص‌سازی نهایی الزامیست [۱۰]. برای این منظور از فرآیند خالص‌سازی توسعه‌یافته توسط شرکت شیمیایی آموکو استفاده می‌شود که بیش از ۶۰ درصد ترفتالات مورد نیاز در جهان برای تولید پلی‌اتیلن ترفتالات را تأمین می‌نماید [۱۱، ۱۲]. در این فرآیند هیدروژناسیون گروه آلدهیدی ترکیب

۴- کربوکسی بنزآلدئید در حضور کاتالیزور پالادیوم تثبیت شده بر پایه کربن و حلال آب صورت می‌گیرد. تحت این شرایط ۴- کربوکسی بنزآلدئید به پاراتولوئیک اسید تبدیل شده که حلالیت بیشتری در آب دارد و می‌توان آن را به راحتی از ترفتالیک اسید خام جدا کرد.

یکی دیگر از محصولات جانبی اکسایش آموکو، بنزوئیک اسید می‌باشد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است ترفتالیک اسید تحت شرایط اسیدی داخل راکتور و فشار و دمای بالا، واکنش کربوکسیل زدایی انجام داده و به بنزوئیک اسید تبدیل می‌شود [۱۳]. این واکنش باعث تخریب ترفتالیک اسید و تولید گاز CO_2 علاوه بر بنزوئیک اسید می‌گردد.



شکل ۳. ساز و کار واکنش کربوکسیل زدایی ترفتالیک اسید

در مجتمع پتروشیمی با توجه به شرایط عملیاتی بکار رفته در مرحله اکسایش پارازایلین علاوه بر تولید ترفتالیک اسید خام، مقدار زیادی پسماند جامد نیز تولید می‌شود که حاوی کاتالیزورهای کبالت، منگنز و برم مورد استفاده در فرآیند اکسایش، محصولات جانبی واکنش از قبیل بنزوئیک اسید و پاراتولوئیک اسید و مقداری از محصول یعنی ترفتالیک اسید خام می‌باشد. محتوای کاتالیزور پسماند توسط فرآیند استخراج با آب بازیافت شده و به راکتور اکسایش برگشت داده می‌شود. پسماند خروجی از واحد بازیافت کاتالیزور که حاوی کل ترکیبات آلی موجود در پسماند اولیه است در کوره سوزانده می‌شود تا از دست ترکیبات آلی موجود در آن رها گردند.

سوزاندن ترکیبات آلی پسماند از یک طرف باعث هدر رفتن ترکیبات با ارزش پسماند از قبیل بنزوئیک اسید و ترفتالیک اسید می‌گردد و از طرف دیگر باعث آلودگی محیط زیست از طریق انتشار گازهای حاصل از سوزاندن ترکیبات آلی و دفع خاکستر می‌گردد. بنابراین باید تا آنجایی که ممکن است توسط فرآیندهای سازگار با محیط زیست بازیافت شوند.

هدف ما در این مقاله بازیافت محتوای بنزوئیک اسید پسماند با استفاده از فرآیند تبلور مجدد در آب می‌باشد. انتخاب روش تبلور مجدد به علت حلالیت بالای بنزوئیک اسید در آب گرم و حلالیت اندک این ترکیب در آب سرد است (جدول ۱).

جدول ۱. حلالیت بنزوئیک اسید در ۱۰۰ گرم آب به صورت تابعی از دما [۵]												
دما (°C)	۰	۱۰	۲۰	۲۵	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰	۹۵
جرم (g)	۰/۱۷	۰/۲۱	۰/۲۹	۰/۳۴	۰/۴۲	۰/۶۰	۰/۸۵	۱/۲۰	۱/۷۷	۲/۷۵	۴/۵۵	۶/۸۵

البته باید توجه کرد که با افزایش دما حلالیت سایر ترکیبات آلی موجود در پسماند از قبیل ترفتالیک اسید خام و پاراتولوئیک اسید نیز در آب بصورت نمایی افزایش می‌یابد اما خوشبختانه گستره دمایی آنها با هم متفاوت است. بنابراین با انتخاب گستره دمایی مناسب در فرآیند تبلور مجدد می‌توان بنزوئیک اسید را به گونه‌ای کاملاً اقتصادی و سازگار با محیط زیست بازیافت نمود. بنزوئیک اسید بازیافت شده را با توجه به کاربردهای فراوان آن می‌توان در سایر صنایع مختلف استفاده نمود.

در ادامه ابتدا آنالیز کاملی بر روی نمونه پسماند انجام داده و سپس پارامترهای مؤثر بر فرآیند تبلور مجدد بنزوئیک اسید در آب را مورد بررسی قرار داده و شرایط بهینه هر کدام از این پارامترها تعیین می‌نماییم. سپس محتوای بنزوئیک اسید پسماند را تحت شرایط بهینه تبلور مجدد بازیافت می‌کنیم و محصولات بدست آمده را مورد آنالیز قرار می‌دهیم. در پایان نیز نتایج حاصل از آزمایش‌ها مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

۲-بخش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی و معرفها:

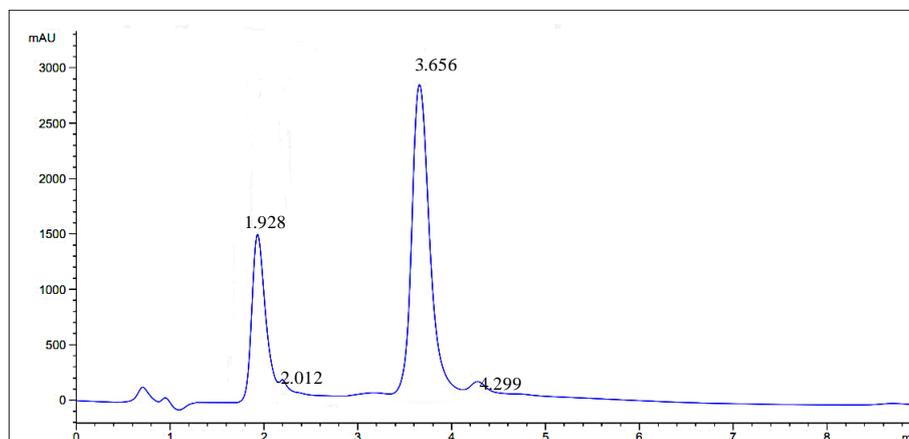
مواد شیمیایی مورد استفاده شامل بنزوئیک اسید، ترفتالیک اسید، ۴- کربوکسی بنزآلدئید، پاراتولوئیک اسید، استونیتریل و آب مقطر گرید HPLC، استیک اسید گلاسیال، تترا اتیل آمونیوم، دی متیل سولفوکسید و پتاسیم برمید می‌باشد که همگی محصول شرکت مرک آلمان هستند.

۲-۲- دستگاه‌ها:

برای آنالیز ترکیبات آلی پسماند از روش کروماتوگرافی فاز مایع با عملکرد بالا استفاده گردید [۱۴]. برای این منظور دستگاه کروماتوگرافی مدل Agilent Technologies 1200 series ساخت شرکت سانتا کلارا آمریکا استفاده گردید. ستون کروماتوگرافی بکار رفته Waters μ -Bondapak در ابعاد $10 \mu\text{m} \times 3/9 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ می‌باشد. برای اندازه‌گیری درصد خلوص بنزوئیک اسید بازیافتی از روش گرماسنجی پویش تفاضلی (DSC) استفاده شد [۱۵]. دستگاه مورد استفاده برای این منظور دستگاه TGA/DSC ساخت شرکت Mettler Toledo کشور سوئیس می‌باشد.

۲-۳- آنالیز نمونه پسماند:

نمونه پسماند ارسالی توسط مجتمع پتروشیمی برای شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات موجود در پسماند مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج اولیه آنالیز نشان داد که نمونه پسماند حاوی ۶۳/۶۳ درصد آب، ۳۶/۱۶ درصد ترکیبات آلی و ۰/۲۱ درصد کاتالیزورهای کبالت، منگنز و برم می‌باشد. برای آنالیز محتوای ترکیبات آلی پسماند از روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا استفاده گردید که نتایج این آنالیز در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۴. کروماتوگرام نمونه پسماند

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود کروماتوگرام نمونه پسماند دارای چندین پیک می‌باشد. برای آنالیز کمی و کیفی هر کدام از این پیک‌ها محلول استاندارد از ترکیبات آلی احتمالی موجود در پسماند تهیه شد و از هر کدام از آن‌ها به صورت جداگانه کروماتوگرام گرفته شد. با مقایسه کروماتوگرام نمونه پسماند با کروماتوگرام هر کدام از ترکیبات احتمالی استاندارد، اجزاء آلی موجود در نمونه پسماند به صورت زیر شناسایی گردیدند:

- ۱ - پیک‌های مشاهده شده در حدود زمان بازداری یک دقیقه مربوط به فاز متحرک می‌باشد.
 - ۲ - پیک موجود در زمان بازداری ۱/۹۲۸ دقیقه مربوط به ترکیب ترفتالیک اسید می‌باشد.
 - ۳ - پیک موجود در زمان بازداری ۲/۰۱۲ دقیقه مربوط به ترکیب ۴- کربوکسی بنزآلدهید می‌باشد.
 - ۴ - پیک موجود در زمان بازداری ۳/۶۵۶ دقیقه مربوط به ترکیب بنزویک اسید می‌باشد.
 - ۵ - پیک موجود در زمان بازداری ۴/۲۹۹ دقیقه مربوط به ترکیب پاراتولوئیک اسید می‌باشد.
- نتایج آنالیز کمی انجام شده برحسب کروماتوگرام‌های نمونه پسماند و ترکیبات استاندارد در جدول (۲) خلاصه شده است. باید توجه داشت که با توجه به هم پوشانی پیک‌های مربوط به ترفتالیک اسید و ۴-کربوکسی بنزآلدهید در کروماتوگرام نمونه پسماند آنالیز هر یک از این ترکیبات بصورت جداگانه امکان‌پذیر نمی‌باشد، لذا آنالیز کمی این دو ترکیب بصورت مجموع و تحت عنوان ترفتالیک اسید خام صورت گرفت.

جدول ۱. نتایج آنالیز ترکیبات آلی پسماند

اجزاء پسماند	درصد وزنی
بنزوئیک اسید	۲۳/۸۳
ترفتالیک اسید خام	۱۱/۷۲
پاراتولوئیک اسید	۰/۶۱

همان طور که نتایج آنالیز نشان می‌دهد پسماند دارای مقدار نسبتاً بالایی بنزوئیک اسید می‌باشد. حضور این میزان بنزوئیک اسید در پسماند لزوم بازیافت این ترکیب را هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ زیست محیطی با توجه به کاربردهای این ماده در صنایع مختلف کاملاً ضروری می‌سازد.

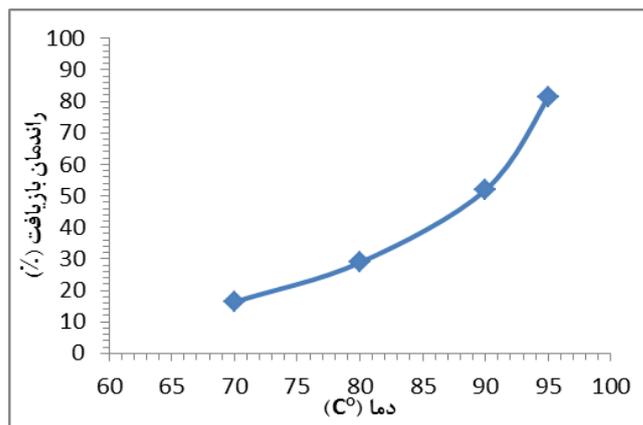
۳- نتایج و بحث:

۳-۱- تعیین شرایط بهینه بازیافت محتوای بنزوئیک اسید پسماند با استفاده از فرآیند تبلور مجدد در آب:

در این بخش محتوای بنزوئیک اسید پسماند با استفاده از روش تبلور مجدد در آب بازیافت می‌گردد. مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر این فرآیند شامل دمای انحلال بنزوئیک اسید، دمای تبلور بنزوئیک اسید و نسبت رقیق‌سازی آب به پسماند می‌باشد. در ادامه تأثیر هر کدام از این پارامترها را بر راندمان بازیافت بنزوئیک اسید مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه هر کدام از این پارامترها را با توجه به مسائل فنی و اقتصادی تعیین گردید.

۳-۲- بررسی اثر دمای انحلال بنزوئیک اسید در آب:

برای بررسی اثر دمای انحلال بنزوئیک اسید در آب بر راندمان بازیافت، مقدار معینی پسماند دقیقاً وزن گردید و مقدار ۱۰ میلی‌لیتر آب به عنوان حلال به آن اضافه شد. سپس محتوای سل بر روی هیتر-هم زن قرار گرفت و در دماهای مختلف به مدت ۳۰ دقیقه خوب هم زده شد تا محتوای بنزوئیک اسید آن به خوبی در آب حل شود. دوغاب بدست آمده برای جداسازی ترکیبات آلی نامحلول به صورت داغ صاف گردید. ماده جامد روی کاغذ صافی با ۵ میلی‌لیتر آب جوش اضافی شستشو گردید. محلول زیر صافی در درون کریستالیزور جمع گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط (۲۵ °C) در شرایط سکون قرار گرفت. بلورهای بنزوئیک اسید تشکیل شده با استفاده از کاغذ صافی جدا شده و با ۵ میلی‌لیتر آب یخ شستشو گردید. بلورهای بنزوئیک اسید تشکیل شده به مدت ۳ ساعت درون کوره با دمای ۸۰ °C قرار گرفت و بعد از خنک شدن بلورها در خشک‌کن و اندازه‌گیری وزن آنها، راندمان بازیافت بنزوئیک اسید محاسبه گردید. نتایج به دست آمده از آزمایش در شکل (۵) آورده شده است.

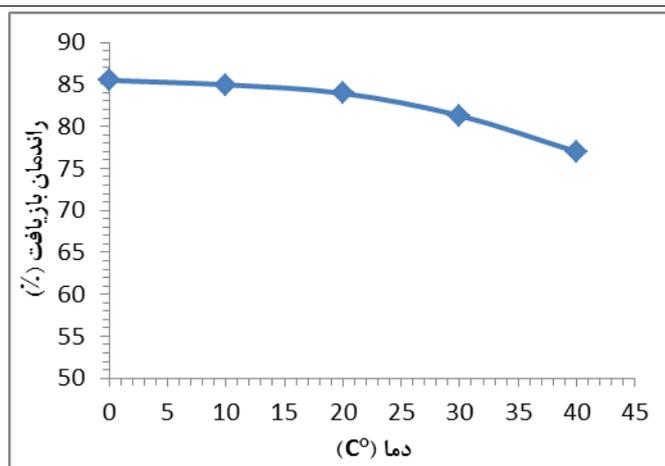


شکل ۵. اثر دمای انحلال بنزوئیک اسید در آب بر راندمان بازیافت.

همان طور که شکل (۵) نشان می‌دهد با افزایش دما راندمان بازیافت بنزوئیک اسید در نتیجه افزایش حلالیت آن افزایش یافته است. اما افزایش دما باعث افزایش حلالیت سایر ترکیبات آلی پسماند نیز می‌گردد بنابراین خلوص بنزوئیک اسید کاهش می‌یابد. از آنجایی که روند افزایش راندمان بسیار بیشتر از روند کاهش خلوص بنزوئیک اسید است بنابراین دماهای بالا ارجحیت دارد. اما برای تهیه آب با دماهای بالا باید از تجهیزات تحت فشار استفاده نمود تا از جوشیدن آب جلوگیری شود که این خود باعث بالا رفتن هزینه‌های عملیاتی می‌گردد. بنابراین دمای 95°C مناسب‌ترین دما برای انحلال کل محتوای بنزوئیک اسید پسماند انتخاب می‌گردد.

۳-۳- بررسی اثر دمای تبلور بنزوئیک اسید در آب:

برای بررسی اثر دمای تبلور بنزوئیک اسید بر راندمان بازیافت، مقدار معینی پسماند دقیقاً وزن گردید و مقدار ۱۰ میلی‌لیتر آب به عنوان حلال به آن اضافه شد. سپس محتویات سل بر روی هیتز-هم زن قرار گرفت و در دمای 95°C به مدت ۳۰ دقیقه خوب به هم زده شد تا کل محتوای بنزوئیک اسید به خوبی در آب حل شود. دوغاب بدست آمده به صورت داغ صاف گردید و محتویات روی کاغذ صافی با ۵ میلی‌لیتر آب جوش اضافی شستشو داده شد. محلول زیر صافی در درون کریستالیزور به مدت ۳۰ دقیقه در دماهای مختلف به حالت سکون قرار گرفت. بلورهای بنزوئیک اسید تشکیل شده در دماهای مختلف با استفاده از کاغذ صافی جدا شده و با ۵ میلی‌لیتر آب یخ شستشو داده شد. بلورهای بنزوئیک اسید تشکیل شده به مدت ۳ ساعت درون کوره با دمای 80°C قرار گرفت. بعد از خنک شدن بلورهای بنزوئیک اسید در خشک‌کن و توزین آن راندمان بازیافت محاسبه گردید. نتایج به دست آمده در شکل (۶) نشان داده شده است.

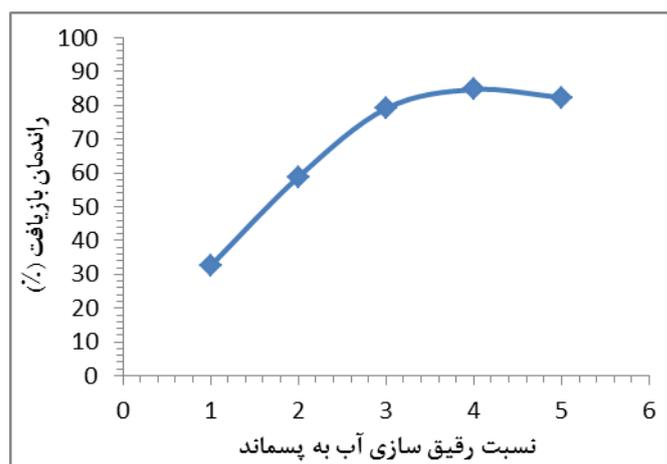


شکل ۶ اثر دمای تبلور بنزوییک اسید در آب بر راندمان بازیافت.

با توجه به شکل (۶) مشاهده می‌شود دماهای تبلور پایین منجر به افزایش راندمان بازیافت بنزوییک اسید می‌شود. دماهای تبلور بالا نیز باعث تلف شدن مقداری از بنزوییک اسید و در نتیجه کاهش راندمان بازیافت می‌شود. با توجه به اینکه تأمین دماهای پایین تر از 25°C منجر به افزایش اندک راندمان بازیافت بنزوییک اسید شده و در مقابل هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی را خیلی بالا می‌برد بنابراین دمای تبلور 25°C بعنوان دمای بهینه تعیین گردید.

۳-۴- بررسی اثر نسبت رقیق سازی آب به پسماند:

برای بررسی اثر این پارامتر بر راندمان بازیافت بنزوییک اسید، مقدار معینی پسماند را دقیقاً وزن گردید سپس نسبت‌های وزنی مختلفی آب به آن اضافه شد. سپس محتویات سل بر روی هیتر هم‌زن قرار گرفت و در دمای 95°C به مدت ۳۰ دقیقه خوب به هم زده شد تا محتوای بنزوییک اسید به خوبی در آب حل شود. دوغاب بدست آمده به صورت داغ صاف گردید و محتویات روی کاغذ صافی با ۵ میلی‌لیتر آب جوش شستشو داده شد. محلول زیر صافی در درون کریستالیزور جمع گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 25°C (دمای محیط) به حالت سکون قرار گرفت. بلورهای بنزوییک اسید تشکیل شده با استفاده از کاغذ صافی جدا گردید و با ۵ میلی‌لیتر آب یخ شستشو داده شد. بلورهای بنزوییک اسید تشکیل شده به مدت ۳ ساعت درون کوره با دمای 80°C قرار گرفت. بعد از خنک شدن بلورهای بنزوییک اسید در خشک‌کن، راندمان بازیافت با اندازه‌گیری وزن بلورهای بنزوییک اسید محاسبه شد. نتایج به دست آمده از آزمایش در شکل (۷) خلاصه شده است.



شکل ۷. اثر نسبت رقیق سازی آب به پسماند بر راندمان بازیافت.

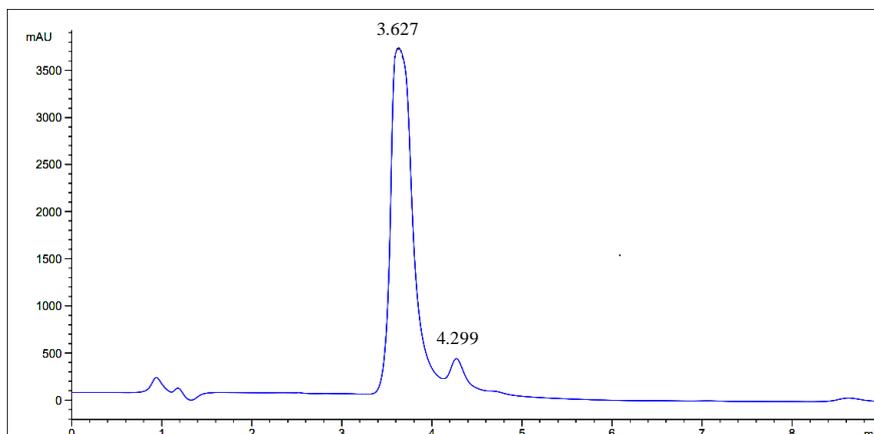
با توجه به شکل (۷) مشاهده می‌شود که در نسبت‌های رقیق سازی کوچکتر از ۴ راندمان بازیافت پایین است و در نتیجه برای بازیافت کل محتوی بنزوییک اسید پسماند دماهای بالاتری نیاز است. نسبت‌های رقیق سازی بالاتر از ۴ نیز، که منجر به افزایش اندک راندمان بازیافت بنزوییک اسید و بزرگ شدن اندازه تجهیزات و در نتیجه افزایش مصرف انرژی می‌گردد. بنابراین نسبت رقیق سازی برابر با ۴ به عنوان نسبت بهینه تعیین گردید.

۳-۵- بازیافت بنزوییک اسید در شرایط بهینه فرآیند تبلور مجدد:

در این بخش محتوای بنزوییک اسید پسماند حاصل از فرآیند تولید ترفتالیک اسید در شرایط بهینه روش تبلور مجدد بازیافت گردید. برای این منظور مقدار مشخصی پسماند جامد دقیقاً وزن گردید و مقدار ۴ برابر آب به عنوان حلال به آن اضافه شد. سپس محتویات سل بر روی هیتر-هم زن قرار گرفت و در دمای 95°C به مدت ۳۰ دقیقه خوب به هم زده شد تا کل محتوای بنزوییک اسید آن به خوبی در آب حل شود. دوغاب بدست آمده به صورت داغ صاف گردید و محتویات روی کاغذ صافی با ۵ میلی‌لیتر آب جوش شستشو داده شد. محلول زیر صافی جمع شده در کریستالیزور به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 25°C (دمای محیط) قرار گرفت. بلورهای بنزوییک اسید تشکیل شده سپس با استفاده از کاغذ صافی جدا گردید و با ۵ میلی‌لیتر آب یخ شستشو داده شد. بلورهای حاصله به مدت ۳ ساعت درون کوره با دمای 80°C قرار گرفت. بعد از خنک شدن بلورهای بنزوییک اسید در خشک‌کن، راندمان بازیافت با اندازه‌گیری وزن این بلورها محاسبه شد. نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که محتوای بنزوییک اسید پسماند را می‌توان با استفاده از فرآیند تبلور مجدد در شرایط بهینه به گونه‌ای کاملاً اقتصادی و سازگار با محیط زیست با راندمانی در حدود ۸۵ درصد بازیافت نمود.

۳-۶- آنالیز بنزوییک اسید بازیافت شده توسط فرآیند تبلور مجدد:

بعد از بازیافت محتوای بنزوییک اسید پسماند با استفاده از فرآیند تبلور مجدد نوبت به آنالیز کمی و کیفی این بلورها می‌رسد. برای آنالیز کیفی بنزوییک اسید بازیافتی مجدداً از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا استفاده گردید (شکل ۸).



شکل ۸. کروماتوگرام بنزوییک اسید بازیافت شده.

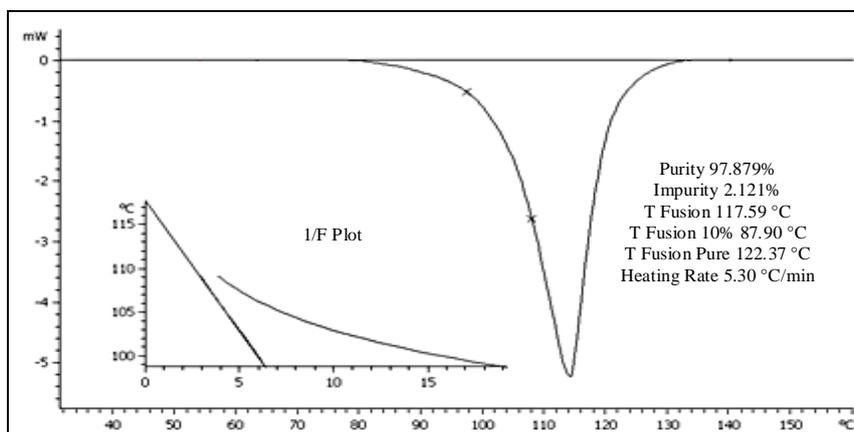
همان طور که در شکل (۸) نشان داده شده است دو پیک شاخص در کروماتوگرام بنزوییک اسید بازیافت شده وجود دارد. پیک اول در زمان بازداری ۳/۶۲۷ دقیقه با توجه به کروماتوگرام ترکیبات استاندارد مربوط به بنزوییک اسید است. پیک دوم در زمان بازداری ۴/۲۹۱ دقیقه مربوط به پاراتولویک اسید است. از این نتایج می‌توان دریافت که بنزوییک اسید بازیافت شده با روش تبلور مجدد فقط دارای ناخالصی پاراتولویک اسید است.

برای آنالیز کمی و تعیین درصد خلوص بنزوییک اسید بازیافتی از روش گرماسنجی پویش تفاضلی (DSC) استفاده گردید. گستره دمای ذوب یک ترکیب معین با افزایش میزان ناخالصی وسیع تر می‌شود که این پدیده را می‌توان با معادله وانتهف به صورت تقریباً کامل شرح داد (معادله ۱).

$$T_s = \frac{-RT_0^2 x}{H} \left(\frac{1}{F} \right) + T_0 \quad \text{معادله (۱)}$$

در رابطه فوق T_s , T_0 , R , x , H و F به ترتیب دمای نمونه (K)، دمای ذوب ماده خالص (K)، ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol.K)، کسر مولی ناخالصی، آنتالپی ذوب ترکیب مورد نظر (J/mol) و کسر ذوب شده می‌باشد. با توجه به داده‌های حاصل از ناحیه گرماگیر ذوب نمونه می‌توان آنتالپی ذوب (H) آن را محاسبه کرد. این ناحیه گرماگیر خود به یک سری نواحی کوچکتر تقسیم می‌شود. نسبت سطح هر کدام از این نواحی کوچکتر به سطح کل ناحیه گرماگیر در واقع کسر ذوب شده (F) را به ما می‌دهد. با رسم داده‌های T_s در مقابل $1/F$ خط راستی با شیب $-RT_0^2 x/H$ و عرض از مبدأ T_0 به دست می‌آید اما در عمل این نمودار به ندرت بصورت خطی در می‌آید. برای خطی کردن نمودار از سیستم نرم‌افزاری Star^e System نصب شده در دستگاه TGA/DSC استفاده می‌شود. بعد از خطی سازی نمودار، کسر مولی ناخالصی (x) و دمای ذوب (T_0) نمونه به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ خط به دست می‌آیند. نتایج آنالیز درصد خلوص بنزوییک اسید

بر اساس پیک ذوب در نمودار شکل (۹) خلاصه شده است. با توجه به این نتایج درصد خلوص بنزوییک اسید برابر با ۹۷/۷۸۹ درصد به دست آمد.

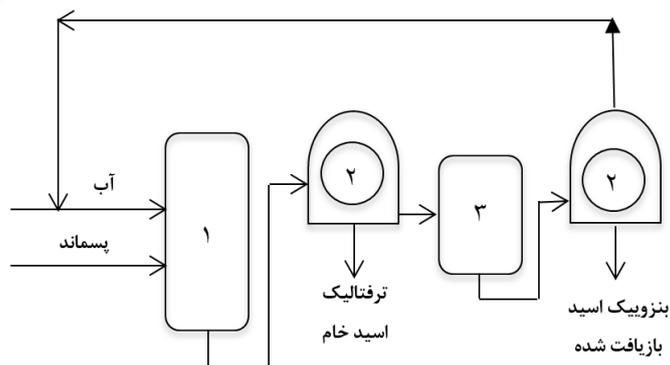


شکل ۹. کروماتوگرام بنزوییک اسید بازیافت شده

۴- نتیجه گیری:

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش مشاهده گردید که محتوای بنزوییک اسید پسماند حاصل از فرآیند تولید ترفتالیک اسید را می‌توان با استفاده از روش تبلور مجدد بنزوییک اسید در آب به صورت کاملاً اقتصادی و سازگار با محیط زیست با راندمان ۸۵٪ و درجه خلوص ۹۷/۷۹٪ بازیافت نمود. با توجه به درصد خلوص بالای بنزوییک اسید بازیافت شده، از این ترکیب می‌توان به عنوان ماده اولیه برای تولید حدواسط‌های رنگی، نگه‌دارنده‌ها، حشره‌کش‌ها، داروها، نرم‌کننده‌ها و ... در صنایع مختلف استفاده نمود.

طرح پیشنهادی ما برای بازیافت محتوای بنزوییک اسید پسماند با استفاده از فرآیند تبلور مجدد در آب در شکل (۱۰) نشان داده شده است. بر اساس این طرح پسماند جامد و آب را به نسبت ۱ به ۴ وارد تانک انحلال کرده و در دمای ۹۵ °C به مدت ۳۰ دقیقه خوب مخلوط می‌کنیم تا کل محتوای بنزوییک اسید پسماند در آب حل شود. سپس محلول دوغاب خروجی از تانک انحلال در همان دمای ۹۵ °C صاف می‌گردد تا دو فاز محلول و جامد از همدیگر جدا شوند. ماده جامد باقیمانده بر روی فیلتر را که همان ترفتالیک اسید خام می‌باشد را با آب ۹۵ °C شستشو داده تا محتوای بنزوییک اسید آن شسته شود. این ماده جامد را می‌توان به منظور بازیافت به واحد خالص سازی ترفتالیک اسید خام برگشت داد.



شکل ۱۰. طرح پیشنهادی برای بازیافت محتوای بنزوییک اسید پسماند (تجهیزات مورد استفاده: ۱- تانک انحلال، ۲- فیلتر، ۳- تانک تبلور)

محلول زیر فیلتر که حاوی بنزوییک اسید می‌باشد را وارد تانک تبلور می‌کنند. در این تانک محلول را تا دمای 25°C خنک کرده و به مدت ۳۰ دقیقه به حالت سکون قرار می‌دهند تا حداکثر محتوای بنزوییک اسید آن متبلور گردد. سپس محلول دوغاب خروجی از تانک تبلور را به منظور جداسازی بلورهای بنزوییک اسید فیلتر می‌کنند. محلول زیر صافی را می‌توان در اول فرآیند مجدداً مورد استفاده قرار داد.

بازیافت محتوای بنزوییک اسید پسماند با استفاده از فرآیند استخراج با آب دارای چندین دستاورد مهم می‌باشد که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- ۱- استفاده از بنزوییک اسید بازیافت شده در صنایع مختلف با توجه به کاربردهای فراوان این ترکیب.
- ۲- بازیافت محتوای ترفتالیک اسید پسماند و در نتیجه افزایش میزان تولید ترفتالیک اسید
- ۲- جلوگیری از سوزاندن ترکیبات آلی ارزشمند پسماند نظیر بنزوییک اسید و ترفتالیک اسید
- ۳- حل مشکلات زیست محیطی ناشی از سوزاندن ترکیبات آلی و انتقال فلزات سنگین به محیط زیست
- ۴- هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی اندک طرح پیشنهادی

۵- مراجع:

- [1] C. Park and J. R. Sheehan, Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York, 4th Ed. 18 (1996) 991.
- [2] D. R. Burri, K. W. Jun, J. S. Yoo, C. W. Lee and S. E. Park, *Catal. Lett.* **81** (2002) 169.
- [3] P. Raghavendrchar and S. Ramachandran, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31** (1992) 453.
- [4] W. Partenheimer, *Catal. Today*, **23** (1995) 69.
- [5] A. Cincotti, R. Orru and G. Cao, *Catal. Today*, **52** (1999) 331.
- [6] S. A. Chavan, S. B. Halligudi, D. Srinivas and P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal. A*, **161** (2000) 49.
- [7] B. Cornils and W. A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Wiley-VCH, Weinheim, 2th Ed. **1** (2002) 443.
- [8] B. Saha and J. H. Espenson, *J. Mol. Catal.* **271** (2007) 1.
- [9] f. Ullmann and M. Bohnet, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, **A26** (1995) 193.
- [10] N. S. Allen, M. Edge, J. Daniels and D. Royall, *Polym. Degrad. Stabil.* **62** (1998) 373.

-
- [11] J. R. Sheehan, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Organic Chemicals", Wiley-VCH, Weinheim, **8** (1999) 4573.
- [12] N. Pernicone, M. Cerboni, G. Prelazzi, F. Pinna and G. Fagherazzi, *Catal. Today*, **44** (1998) 129.
- [13] R. A. F. Tomas, J. C. M. Bordado and J. F. P. Gomes, *Chem. Rev.* **113** (2013) 7421.
- [14] P. Nunshi, S. P. Muthukumar and R. G. S. Srinivasa, *Anal. Methods*, **2** (2010) 382.
- [15] ASTM E928-08 Standard Test Method for Purity by Differential Scanning Calorimetry.

