



UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică

ȘCOALA DOCTORALĂ CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

Nr. Decizie Senat din

TEZĂ DE DOCTORAT

**Studii comparate de distilare reactivă în procese
de esterificare și eterificare**

(Rezumatul tezei de doctorat)

Autor: ing. Olga Valerica ȚAGA (SĂPUNARU)

Conducător de doctorat: Prof. Univ. Emerit Dr. Ing. Gheorghița JINESCU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Univ. Dr. Ing. Vasile LAVRIC	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof. Univ. Emerit Dr. Ing. Gheorghița JINESCU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. univ. dr. ing. Claudia Irina MUNTEAN (KONCSAG)	de la	Universitatea „Ovidius” din Constanța
Referent	Prof. univ. Dr. Ing. Tănase DOBRE	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. univ. dr. ing. Denisa – Ileana NISTOR	de la	Universitatea „Vasile Alexandri” din Bacău

București

-2019-

CUPRINS:

INTRODUCERE.....	6
A) CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ	
CAPITOLUL 1	8
PROGRESE ÎN DISTILAREA REACTIVĂ. CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ	8
1.1.UTILIZAREA INDUSTRIALĂ A DISTILĂRII REACTIVĂ	9
1.1.1. Procedeul conventional de esterificare	10
1.1.2. Distilarea reactivă discontinuă	11
1.1.3. Distilarea reactivă convențională	12
1.1.4. Distilarea reactivă cu presiune oscilantă (RD-PS).....	12
1.1.5. Coloană cu perete despărțitor și reținer-bător-reactor	13
1.1.6. Distilarea cu coloană reactivă cu perete despărțitor (RDWC)	14
1.1.7. Distilarea reactivă cuplată cu pervaporarea	16
1.2.MODELAREA ȘI SIMULAREA PROCESELOR DE DISTILARE REACTIVĂ.....	19
1.3.CONCLUZII PARȚIALE	24
B) CONTRIBUȚII ORIGINALE – CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ	
CAPITOLUL 2	26
STUDIUL EXPERIMENTAL AL ESTERIFICĂRII ȘI TRANSESTERIFICĂRII ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ	26
2.1. ESTERIFICAREA ACIDULUI LACTIC	28
2.1.1. Stoichiometrie și selectivitate	28
2.1.2. Mecanismul, cinetica și termodinamica reacțiilor de esterificare	29
2.1.3. Factorii procesului	33
2.1.3.1. Catalizatorul	33
2.1.3.2. Raportul molar inițial al reactanților	35
2.1.3.3. Temperatura	36
2.1.3.4. Echilibrul lichid-vapori (formarea sau evitarea formării azeotropilor)	37
2.2. STUDIUL ESTERIFICĂRII ACIDULUI LACTIC CU METANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ.....	38
2.2.1. Partea experimentală	39
2.2.1.1. Reactivi	39
2.2.1.2. Aparatură și mod de lucru	39
2.2.1.3. Metode de analiză	40
2.2.1.4. Rezultate și discuții	42
2.2.1.5. Model matematic pentru prezicerea randamentului de obținere a lactatului de metil	44
2.3. STUDIUL ESTERIFICĂRII ACIDULUI LACTIC CU IZOPROPANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ	45
2.3.1. Partea experimentală	46
2.3.1.1. Schema instalației experimentale și modul de lucru.....	46
2.3.1.2. . Metode de analiză	47
2.3.1.3. Rezultate și discuții	48
2.3.1.4. Model matematic pentru calculul conversiei acidului lactic în izopropil lactat.....	49
2.4. STUDIUL TRANSESTERIFICĂRII METIL LACTATULUI CU IZOPROPANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ	51
2.4.1. TRANSESTERIFICAREA. ASPECTE TEORETICE	52
2.4.1.1. Stoichiometrie	52

2.4.1.2. Mecanismul reacției de transesterificare	52
2.4.1.3. Transesterificarea în sistem de distilare reactivă	55
2.4.2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL TRANSESTERIFICĂRII METIL LACTATULUI CU ALCOOL IZOPROPILIC ÎN PROCES DE DISTILARE REACTIVĂ.....	56
2.4.2.1. Programarea studiului experimental	56
2.4.2.2. Materiale și metodă de lucru	58
2.4.2.3. Model matematic de prezicere a conversiei metil lactatului în izopropil lactat	60
2.5. CONCLUZII PARȚIALE	61
CAPITOLUL 3	64
STUDIUL ETERIFICĂRII <i>IN SITU</i> A OLEFINELOR DIN BENZINA DE CRACARE CATALITICĂ ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ	64
3.1. ETERIFICAREA OLEFINELOR	64
3.1.1. Chimism, mecanism, termodinamica și cinetica reacțiilor	64
3.2. CERCETĂRI ANTERIOARE PRIVIND SINTEZA ETERILOR PRIN ADIȚIA ALCOOLILOR LA OLEFINE	67
3.3. STUDIUL EXPERIMENTAL AL ETERIFICĂRII <i>IN SITU</i> A OLEFINELOR DIN BENZINA DE CRACARE CATALITICĂ CU IZOPROPANOL	69
3.3.1. Aparatură și mod de lucru	69
3.3.2. Reactivi	70
3.3.3. Analize	72
3.3.4. Rezultate și discuții	72
3.5. CONCLUZII PARȚIALE	77
CAPITOLUL 4	78
SIMULAREA ÎN CHEMCAD A PROCESELOR DE ESTERIFICARE ȘI TRANSESTERIFICARE, ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ	78
4.1. SIMULAREA PROCESULUI DE OBȚINERE A METIL LACTATULUI PRIN ESTERIFICAREA DIRECTĂ A ACIDULUI LACTIC CU METANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ	78
4.1.1. Simularea secvenței de distilare reactivă.....	79
4.1.2. Simularea schemei de proces la obținerea metil lactatului.....	83
4.2. SIMULAREA PROCESULUI DE OBȚINERE A IZOPROPIL LACTATULUI PRIN ESTERIFICAREA DIRECTĂ A ACIDULUI LACTIC CU IZOPROPANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ.....	84
4.2.1. Simularea secțiunii de distilare reactivă.....	85
4.2.2. Simularea schemei tehnologice la obținerea izopropil lactatului prin esterificarea directă a acidului lactic.....	88
4.3. SIMULAREA PROCESULUI DE OBȚINERE A IZOPROPIL LACTATULUI (IPL) PRIN TRANSESTERIFICAREA METIL LACTULUI CU IZOPROPANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ.....	89
4.3.1. Simularea secțiunii de distilare reactivă.....	90
4.3.2 Simularea schemei de proces pentru fabricarea izopropil lactatului prin transesterificare, în sistem de distilarea reactivă.....	93
4.4. CONCLUZII PARȚIALE.....	95
CONCLUZII GENERALE	97
CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU ȘI PERSPECTIVE.....	103
BIBLIOGRAFIE.....	106

MULȚUMIRI

La final de stagiul doctoral, doresc să adresez cuvinte de mulțumire și să-mi arăt profunda considerație persoanelor minunate care au contribuit la activitatea mea profesională și la definitivarea studiilor mele doctorale, care mi-au acordat sprijin și ajutor la nevoie.

Mulțumiri doamnei **Prof. Univ. Emerit Dr. Ing. Gheorghița JINESCU**, în calitate de coordonator științific pentru consultanța științifică acordată de-a lungul activității mele doctorale, pentru suportul moral, înțelegerea și răbdarea dvs.,

Deosebită recunoștință domnilor profesori, membri ai comisiei doctorale de îndrumare: **Prof. Univ. Dr. Ing. Claudia Irina Muntean (Koncsag)**, **Prof. Univ. Dr. Ing. Oana Pârvulescu** și **Prof. Univ. Dr. Ing. Alexandru Woinaroski** pentru participarea și îndrumarea permanentă de-a lungul susținerii referatelor și care au contribuit la îmbunătățirea lucrării de doctorat prin propuneri și soluții competente.

Mulțumesc de asemenea colectivelor Procese Hidrodinamice și Transfer de masă și Procese Unitare din cadrul Departamentului Inginerie Chimică și Biochimică a Universității Politehnica din București pentru consultanța științifică oferită și pentru sprijinul acordat.

Mulțumesc colectivului de la Departamentul de Chimie și Inginerie Chimică a Universității Ovidius din Constanța pentru sprijinul acordat la realizarea studiului experimental în Laboratorul de Procese și Aparate al Facultății de Științe Aplicate și Inginerie. De asemenea, calde mulțumiri domnului chimist Pascu Silviu pentru ajutorul dat la determinarea cifrelor octanice ale benzinelor și Laboratorului Rompetrol Quality Control pentru analizele cromatografice speciale.

Mulțumesc oamenilor dragi sufletului meu, familiei, care mi-au fost alături necondiționat și m-au sprijinit în această demers.

Fără sprijinul acestor oameni minunați nu aș fi realizat această lucrare de doctorat.

Vă mulțumesc!

Drd. Ing. Olguța Țaga (Săpunaru)

În memoria scumpilor mei părinți, Ioana și Florin.

INTRODUCERE

Esterii acidului lactic sunt biodegradabili și pot fi utilizați ca solvenți cu puncte de fierbere ridicate pentru lacuri, vopsele, nitroceluloză și etilceluloză, cauciucuri, uleiuri, coloranți, etc. De asemenea sunt utilizați ca aditivi alimentari, în biochimie, industria farmaceutică, detergenți, cosmetice și altele [58-59]. Esterii de metil, etil, izopropil și n-butil ai acidului lactic sunt de obicei obținuți prin esterificări convenționale cu alcoolul corespunzător.

Doi dintre aceștia, **esterii metilic și izopropilic al acidului lactic** fac obiectul lucrării de față. Cunoașterea proprietăților lor fizice este importantă, atât pentru punerea în practică a sistemului de reacție, cât și pentru alegerea metodelor de separare a efluentului.

Distilarea reactivă este un exemplu de proces inovator. Ea poate fi definită ca o integrare termică a reactorului chimic cu coloana de separare într-un singur utilaj, o coloană cu rol multifuncțional.

Distilarea reactivă oferă unele avantaje comparativ cu procesul convențional în care reacția și separarea reprezintă procese separate

Informații detaliate privind aplicațiile industriale importante ale distilării reactive au fost prezentate de Sharma și Mahajani [17] și de Luyben și Yu [7]. Procesele industriale de distilare reactivă acoperă o gamă largă de reacții, printre cele mai importante fiind: hidrogenări, hidrosulfurări, esterificări și eterificări.

În acest context, **obiectivul principal** al lucrării este de a contribui la îmbunătățirea procesului de distilare reactivă în unele aplicații industriale, prin urmărirea următoarelor **obiective secundare**:

- aprofundarea cunoașterii teoretice a unor procese în care poate fi aplicată distilarea reactivă, precum esterificările și eterificările;
- experimentarea în laborator a unor procese de esterificare în sistem de distilare reactivă, cu observarea influenței factorilor de proces și modelarea matematică a acestor procese;
- experimentarea reacțiilor de eterificare cu diferiți alcooli a olefinelor prezente în benzina de cracare, *in situ*, într-un proces de distilare reactivă;
- optimizarea unor procese la scară industrială care includ o secvență de distilare reactivă, prin utilizarea unui mediu de simulare adecvat.

Teza de doctorat este structurată în două părți, astfel:

A) CERCETAREA BIBLIOGRAFICĂ

Studiul de literatură cuprinde primul capitol în care este prezentată importanța distilării reactive.

Se evidențiază principalele avantaje ale aplicării distilării reactive:

- conversia ridicată;
- selectivitatea crescută;
- consumul redus de energie;
- evitarea formării azeotropilor;
- simplificarea separării componentelor cu puncte de fierbere apropiate;
- reducerea costurilor de investiție;
- reducerea costurilor cu recircularea reactantului în exces;

și dezavantajele observate:

- constrângeri de volatilitate;
- constrângeri de operare;
- viața catalizatorului;
- perioada de proiectare și testare.

De asemenea sunt prezentate progresele înregistrate în domeniul distilării reactive precum și scheme tehnologice de utilizare industrială a distilării reactive, exemplificându-se la obținerea industrială a acetatului de etil.

- Procedul convențional de esterificare;
- Distilarea reactivă discontinuă;
- Distilarea reactivă convențională;
- Distilarea reactivă cu presiune oscilantă (RD-PS);
- Coloană cu perete despărțitor și rețineră- reactor;
- Distilarea cu coloană reactivă cu perete despărțitor (RDWC);
- Distilarea reactivă cuplată cu pervaporarea.

Sunt prezentate date de literatură privind modelarea și simularea proceselor pentru proiectarea proceselor chimice industriale.

B) CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ

În capitolul 2, este prezentat studiul experimental de distilare reactivă, privind esterificarea acidului lactic cu metanol și izopropanol, și transesterificarea metil lactatului cu

izopropanol, fiind prezentate rezultatele experimentale obținute, precum și interpretarea și prelucrarea statistică a acestor date.

În capitolul 3 este prezentat studiul experimental al eterificării *in situ* a olefinelor din benzina de cracare catalitică cu izopropanol în sistem de distilare reactivă, precum și rezultatele cromatografice ale produselor de eterificare rezultate de la eterificările anterioare cu diferiți alcooli, fapt ce a permis o analiză mai detaliată a produselor după eterificare și a făcut posibil calculul conversiei olefinelor, pe componenți și analiza comparativă a rezultatelor obținute.

Capitolul 4 prezintă simulările efectuate în ChemCad pentru a determina valorile optime ale parametrilor de operare ai distilării reactive în procesele de esterificare a acidului lactic cu metanol și izopropanol, precum și în cazul transesterificării metil lactatului cu izopropanol în sistem de distilare reactivă și schemele tehnologice propuse pentru procesele studiate.

CAPITOLUL 2

STUDIUL EXPERIMENTAL AL ESTERIFICĂRII ȘI TRANSESTERIFICĂRII ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

Este descris studiul experimental de obținere a esterilor acidului lactic în procese de esterificare directă sau transesterificare, în care:

- s-au făcut observații directe asupra influenței factorilor de proces;
- au fost elaborate modele matematice privind influența factorilor de proces asupra randamentelor de produse,

extinzându-se studiul într-un mediu de simulare (CHEMCAD), pentru optimizarea parametrilor procesului.

2.1. ESTERIFICAREA ACIDULUI LACTIC

Sunt prezentate aspecte privind reacția de esterificare a acidului lactic cu diferiți alcooli:

- chimismul reacției de esterificare;
- termodinamica;
- mecanismul;
- cinetica reacției de esterificare a acidului lactic cu alcoolii inferiori

asa cum apar în studii din literatura de specialitate.

Sunt prezentați factorii care ar putea influența esterificarea acidului lactic cu diferiți alcooli:

- efectul catalizatorilor;
- efectul temperaturii;
- efectul raportului molar inițial al reactanților.

2.2. STUDIUL ESTERIFICĂRII ACIDULUI LACTIC CU METANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

Esterificarea acidului lactic cu metanol este catalizată de acidul sulfuric.

Din datele de literatură s-au selectat ca parametri importanți pentru studiul esterificarea acidului lactic cu metanol, prin distilare reactivă:

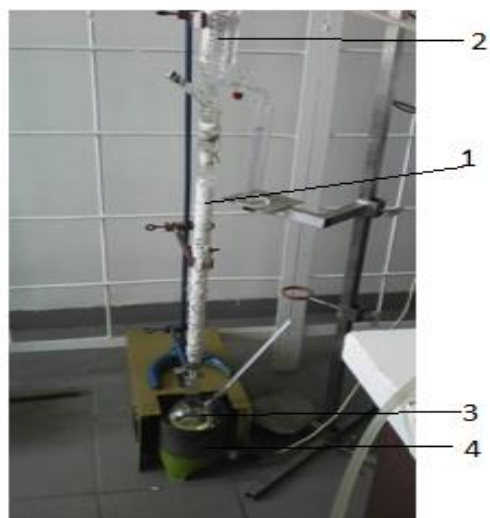
- catalizatorul;
- temperatura;
- raport molar al reactanților;
- echilibrul lichid-vapori.

2.2.1. Partea experimentală

2.2.1.2. Aparatură și mod de lucru

Esterificările au fost efectuate printr-un proces de distilare reactivă în șarjă, într-o coloană de laborator confecționată din sticlă, cu diametrul interior de 20 mm, echipată cu umplutură inele Rashig din sticlă, de dimensiuni 6x10x1 mm, înălțimea stratului de umplutură variind de la 400 mm la 100 mm. Blazul instalației de distilare îl reprezintă un balon cu capacitatea de 500 ml, din sticlă, încălzit electric, în care sunt introduși reactanții. Coloana de distilare este izolată termic. Catalizatorul este acidul sulfuric, reacția fiind catalizată omogen, acesta se introduce în masa de reacție de la început (figura 2.11.).

Procesul de esterificare dintre acidul lactic și metanol a fost efectuat la diferite rapoarte molare: 1:1, 2:1 și 3:1, alcool/acid lactic. Temperatura în blaz nu a depășit 135°C pe toată durata reacției, pentru a evita descompunerea termică a compusului format. Separarea a fost condusă în șarjă, obținându-se succesiv două fracții la vârf; prima fracție de vârf o reprezintă metanolul recuperat, iar cea de-a doua fracție este formată dintr-un amestec metanol, apa și urme de esteri, în blaz obținându-se esterul metilic al acidului lactic cu acidul lactic nereacționat. Temperatura la vârful coloanei a fost de 62 - 66°C, iar pe măsură ce continuă distilarea, temperatura a urcat până la 96°C. A fost asigurat un timp de reacție suficient de lung pentru ca reacția să atingă o conversie cât mai mare (40-60 minute) [6, 91].



Legendă:
1.coloană de fracționare cu umplutură;
2.condensator;
3.balon de blaz din sticlă;
4.încălzire electrică.

Figura 2.11. Instalația de esterificare prin distilare reactivă

2.2.1.3. Metode de analiză

1. **Conversia acidului lactic** pe parcursul unei experiențe, a fost inițial determinată indirect, din concentrația acidului în masa de reacție, prin titrare volumetrică cu soluție de hidroxid de sodiu 1N, în prezență de fenolftaleină, din probe luate la intervale de 15 minute. Metoda a fost utilizată și în lucrarea [92]. În masa de reacție, în afară de acidul lactic, mai este prezent și acidul sulfuric (catalizator), dar consumul de soluție de hidroxid de sodiu pentru neutralizarea acestuia este constant pe parcursul reacției, astfel că s-a putut calcula conversia acidului lactic, la momentul t al reacției cu formula (2.12):

$$conversia, \% = \frac{v_0 - v_t}{v_0} * 100 \quad (2.12)$$

unde: v_0 – volumul soluției de NaOH la titrare, la momentul inițial al reacției;

v_t – volumul soluției de NaOH la titrare, la momentul t al reacției;

Conversia acidului lactic a fost verificată prin bilanț de metanol. Cantitatea de metanol a fost determinată cu ajutorul curbei de etalonare pentru sistemul metanol-apă.

Diferența dintre cantitatea de metanol introdusă în reacție și cantitatea de metanol nereacționată reprezintă cantitatea reacționată; printr-un simplu calcul stoichiometric, se poate afla cantitatea de acid lactic reacționată și din aceasta, se poate calcula conversia acidului lactic.

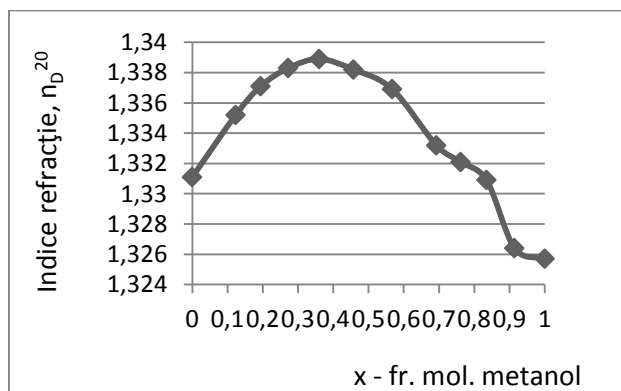


Figura 2.12. Curba de etalonare pentru amestecul binar metanol – apă

1. **Numărul de talere teoretice (NTT)** din coloană a fost determinat, la fiecare înălțime a umpluturii, pentru amestecul binar metanol-apă. Determinarea au fost efectuate atât analitic, cu ajutorul relației lui Fenske (ecuația 2.13), cât și grafic, prin metoda simplificată McCabe-Thiele [93], rezultatele fiind foarte apropiate (diferența de o zecimală).

Relația lui Fenske este următoarea:

$$N_{min} = \frac{\log \frac{x_d}{1-x_d} - \log \frac{x_b}{1-x_b}}{\log \alpha_m} \quad (2.13)$$

unde:

- x_d și x_b - reprezintă fracția molară a componentului mai ușor volatil (metanolul) în fracția de vârf, respectiv în fracția de blaz, determinate pe baza analizei cu refractometru;
- α_m - reprezintă volatilitatea relativă a celor doi componenți în condițiile medii de temperatură și presiune din coloană.

Tabel 2.2. Numărul minim de talere teoretice pentru diferite înălțimi ale umpluturii coloanei de distilare

Nr. proba	I_u [mm]	$t_{vârf}$ [°C]	t_{blaz} [°C]	N_{min}
1	400	62	88	4,9
2	200	64	88	2,4
3	100	66	88	1,8

2.2.1.4. Rezultate și discuții

a) Efectul raportului molar al reactanților asupra reacției de esterificare

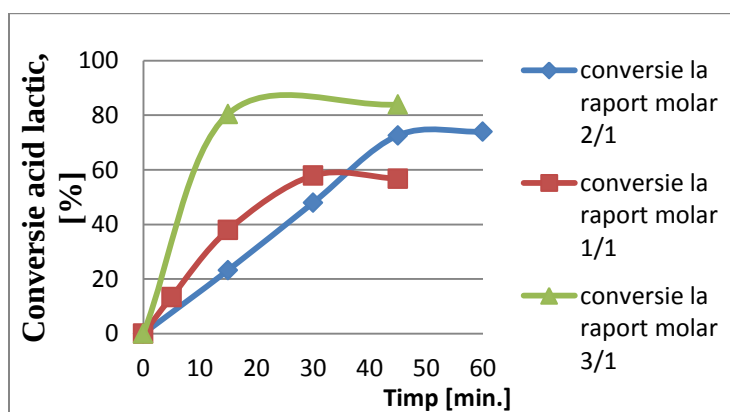


Figura 2.13. Efectul raportului molar metanol:acid lactic asupra conversiei acidului lactic la esterificarea acidului lactic cu alcoolul metilic ($H_{\text{umplutură}} = 400 \text{ mm}$)

Se observă că, odată cu creșterea raportului molar inițial dintre metanol și acidul lactic, conversia acidului lactic crește. Pentru esterificarea cu metanol, conversia acidului lactic crește de la 57% la 80% când raportul molar alcool:acid crește de la 1:1 la 3:1.

b) Influența numărului de talere teoretice asupra randamentului de obținere a metil lactatului

Au fost efectuate determinări la 3 înălțimi ale stratului de umplutură Raschig, la 3 rapoarte molare inițiale de metanol:acid lactic, respectiv 1:1 ; 2:1 și 3:1. Proporția de catalizator (acid sulfuric concentrat) a fost de 3% masă în masa de reacție pentru toate determinările.

În lucrarea de față, randamentul în metil lactat a fost calculat cu ecuația (2.14), pe baza acidului lactic consumat în reacție, considerând că reacția de esterificare este singulară, o ipoteză acceptabilă la concentrații mici de acid în masa de reacție:

$$y = \frac{\text{moli de acid lactic transformați în metil lactat}}{\text{moli de acid lactic introduși în alimentare}} * 100 \quad (2.14)$$

Tabel 2.3. Randamente de obținere a metil lactatului în funcție de numărul de talere teoretice și raportul molar inițial de reactanți [6, 91]

Nr. crt.	Număr de talere teoretice	Raport molar metanol:acid lactic	Randament de metil lactat [%]
1	4,9	3:1	76,7
2	4,9	2:1	70,1
3	4,9	1:1	57,0
4	2,4	3:1	75,3
5	2,4	2:1	63
6	2,4	1:1	48,7
7	1,8	3:1	72
8	1,8	2:1	60,8
9	1,8	1:1	50,0

Rezultatele prezentate în tabelul 2.3 arată că, pentru un anumit număr de talere teoretice, randamentul de metil lactat crește odată cu creșterea raportului molar metanol:acid lactic. **Din datele obținute se observă că, cel mai mare randament de metil lactat (ML) de 76,7% s-a obținut la un raport molar inițial alcool metilic:acid lactic de 3:1, utilizând o coloană cu umplutură echivalentă cu 4,9 talere teoretice.**

2.2.1.5. Model matematic pentru prezicerea randamentului de obținere a metil lactatului

Se propune un model matematic pentru prezicerea randamentului de obținere a metil lactatului ML, de forma polinomului de gradul I.

Din analiza stastică a rezultat următorul model (ecuația 2.16):

$$y = 34,22 + 2,36 x_1 + 11,23 x_2 \quad (2.16)$$

Din analiza de regresie, au rezultat:

- ✓ coeficientul de corelație $r = 0,9876$;
- ✓ coeficientul de determinare $r^2 = 0,9754$;
- ✓ eroarea medie standard 1,88 (%)

valorile randamentelor fiind prezise cu o toleranță acceptabilă, modelul este concludent. Analiza de varianță ANOVA a demonstrat că toți coeficienții modelului sunt semnificativi din punct de vedere statistic.

2.3. STUDIUL ESTERIFICĂRII ACIDULUI LACTIC CU IZOPROPANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

2.3.1. Partea experimentală

2.3.1. 1. Schema instalației experimentale și modul de lucru

Instalația experimentală pentru procesul de distilare reactivă în șarjă a fost prezentată în figura (2.11) și în lucrarea [91]; ea constă într-o coloană de laborator confecționată din sticlă, cu diametrul interior de 20 mm cu umplutură inele Rashig din sticlă, de dimensiuni 6x10x1 mm, înălțimea stratului de umplutură variind de la 400 mm la 100 mm. A fost determinat experimental numărul de talere teoretice pentru sistemul amestecului binar izopropanol-apă, rezultând 2,9 talere teoretice (la 400 mm) și respectiv 1,9 talere teoretice (la 100 mm), și o înălțime echivalentă a unui taler teoretic de (IETT) de 138 mm și respectiv 52 mm.

Separarea a fost condusă în șarjă, obținându-se o fracție la vârf și una de blaz; fracția de vârf fiind un amestec format din izopropanol și apă, iar în blaz obținându-se esterul izopropilic al acidului lactic și acidul lactic nereacționat, precum și catalizatorul. Temperatura la vârful coloanei a atins 79 - 82°C până la sfârșitul unei experiențe, ea diferind de la o experiență la alta, în funcție de excesul de izopropanol. A fost asigurat un timp de reacție suficient de lung pentru ca reacția să atingă o conversie cât mai mare (40-60 minute), așa cum este prezentat și în lucrarea [98].

2.3.1.2. Metode de analiză

1. La fel ca la studiul experimental pentru obținerea metil lactatului, și în acest caz, pentru a determina **conversia acidului lactic**, pe parcursul unei experiențe, concentrația acidului în masa de reacție a fost analizată prin titrare volumetrică cu soluție de hidroxid de sodiu 1N, în prezență de fenolftaleină, din probe luate la intervale de 15 minute, conversia fiind verificată cu ajutorul bilanțului de materiale pe izopropanol, considerând că singura reacție din sistem este cea de esterificare.

2. Frației colectate la vârf ce conține izopropanol și apă i s-a determinat **concentrația de izopropanol** prin indicele de refracție, din curba de etalonare n_D^{20} în funcție de x (fracția molară de izopropanol în amestecul cu apă).

3. **Numărul de talere teoretice** din coloană a fost determinat, la fiecare înălțime a umpluturii, pentru amestecul binar izopropanol-apă.

Tabel 2.5. Numărul minim de talere teoretice pentru diferite înălțimi ale umpluturii coloanei de distilare, pentru amestecul binar izopropanol-apă

Nr. proba	I_u [mm]	$t_{vârf}$ [°C]	t_{blaz} [°C]	N_{min}
1	400	80,5	87	2,9
2	200	80,5	86,5	2,1
3	100	80,5	86	1,9

2.3.1.3. Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului, a fost efectuat un experiment factorial 2^3 , unde cei 3 factori au fost variați la două nivele (minim și maxim).

Rezultatele experimentale prezentate în tabelul 2.8. arată că toți cei trei factori luați în calcul (raportul molar al reactanților, numărul de talere teoretice și concentrația de catalizator în masa de reacție) influențează conversia acidului lactic. Tendința este de creștere a conversiei odată cu creșterea valorii fiecărui factor în parte. De asemenea, s-a observat că în cazul cuplării reacției cu distilarea, conversia a atins 63,6%, valoarea obținută fiind superioară celor obținute în cazul procesului convențional de esterificare și anume: max. 51% valoare prezentată în [42] sau de max. 42% așa cum este raportat în [92].

Tabelul 2.8. Rezultatele experimentale ale esterificării acidului lactic cu izopropanol

<i>Experiență</i>	<i>Cod Experiență</i>	<i>Conversie acid lactic (%)</i>
1	0.	27,8
2	1.	50,2
3	2.	39
4	1.2.	62,3
5	3.	29
6	1.3.	54,1
7	2.3.	41,5
8	1.2.3.	63,6

2.3.1.4. Model matematic pentru prezicerea conversiei acidului lactic în izopropil lactat

Astfel, se propune un model matematic pentru prezicerea conversiei acidului lactic în izopropil lactat IPL, o ecuație polinomială de ordinul I.

Din analiza statistică a rezultat ecuația (2.18):

$$y = -8,917 + 11,612 x_1 + 11,325 x_2 + 1,113 x_3 \quad (2.18)$$

Cele mai importante variabile ale procesului sunt: raportul molar al reactanților x_1 și numărul de talere teoretice x_2 , acest lucru fiind observat prin valoarea mare a coeficienților de

regresie asociați acestor factori: $A_1 = 11,612$ și $A_2 = 11,325$. *Valoarea pozitivă a coeficienților arată că odată cu creșterea valorii fiecărui factor în parte, conversia acidului lactic crește, ceea ce a fost confirmat experimental.*

Comparând datele experimentale pentru conversia acidului lactic în izopropil lactat cu cele prezise de modelul matematic (ecuația 2.18), din tabelul 2.11, arată o toleranță acceptabilă între datele experimentale și cele prezise, valorile randamentelor fiind prezise cu o toleranță acceptabilă, fapt care demonstrează corectitudinea modelului propus.

2.4. STUDIUL TRANSESTERIFICĂRII METIL LACTATULUI CU IZOPROPANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

Transesterificarea este una dintre sintezele organice clasice cu numeroase utilizări atât în laborator cât și în aplicațiile industriale.

Transesterificarea este o reacție în care un ester este transformat în altul, prin schimbul de radicali alcoxi. Reacția se petrece cu reactanții în stare lichidă și este limitată de echilibrul termodinamic; transformarea poate avea loc uneori la simpla amestecare a reactanților, la temperatura de reacție.

2.4.2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL TRANSESTERIFICĂRII METIL LACTATULUI CU ALCOOL IZOPROPILIC ÎN PROCES DE DISTILARE REACTIVĂ

2.4.2.1. Programarea studiului experimental

Pentru obținerea izopropil lactatului, studiul experimental a fost realizat prin transesterificarea metil lactatului cu alcool izopropilic în exces, într-o coloană de distilare reactivă, în cataliză acidă omogenă, catalizator fiind acidul sulfuric concentrat.

La proiectarea matricei experimentale a procesului de transesterificare prin distilare reactivă, a fost descris un experiment factorial 2^3 , adică trei factori la două nivele de variație și au fost propuse următoarele nivelurile de variație

- raportului molar al reactanților (alcool izopropilic: metil lactat), minim = 2:1 și maxim = 4:1;
- înălțimea stratului de umplutura echivalent în număr de talere teoretice: minim = 100 mm și maxim = 400 mm, respectiv 1,7 și 2,4 talere teoretice;
- raportul de reflux în coloana de distilare reactivă: minim 2:1 și maxim 7:1.

2.4.2.2. Materiale și metodă de lucru

Studiul experimental al transesterificării, prin distilare reactivă, a metil lactatului cu alcool izopropilic în mediul acid a fost efectuat în instalația de laborator prezentată în figura (2.11.) și în lucrarea [91].

Modul de lucru

Procesul de transesterificare dintre alcoolul izopropilic și metil lactat a fost efectuat la diferite rapoarte molare propuse. Temperatura în blaz nu a depășit 130°C pe toată durata reacției, pentru a evita descompunerea termică a compusului format. Separarea a fost condusă în șarjă, obținându-se o fracție la vârf și una de blaz; fracția de vârf este alcătuită din metanolul rezultat în urma reacției și alcoolul izopropilic nereacționat, iar în blaz se obține esterul izopropil lactat împreună cu metil lactatul rămas nereacționat. Cei doi esteri nu formează azerotrop. Temperatura la vârful coloanei a fost la începutul distilării de $78-81^{\circ}\text{C}$ (depinzând de excesul de alcool

utilizat), iar pe măsură ce continuă distilarea, temperatura a urcat până la 84°C. A fost asigurat un timp de reacție suficient de lung pentru ca reacția să se atingă o conversie cât mai mare (50-60 minute).

Fracției colectate la vârf i s-a determinat concentrația de metanol prin indicele de refracție, cu ajutorul curbei de etalonare a amestecului binar metanol-izopropanol prezentată în figura 2.16. S-a putut întocmi astfel bilanțul de izopropanol și de aici, prin calculul stoichiometric, cantitatea de metil lactat reacționat.

Se calculează conversia cu ajutorul relației (2.19):

$$\text{conversia, \%} = \frac{\text{cantitate de metil lactat reacționat}}{\text{cantitatea inițială de metil lactat}} \times 100 \quad (2.19)$$

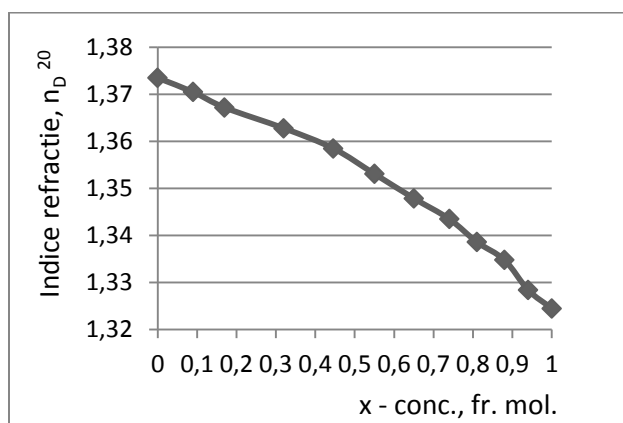


Figura 2.16. Curba de etalonare a amestecului binar metanol-izopropanol

În vederea stabilirii condițiilor optime ale sistemului de distilare reactivă pentru reacția de transesterificare în mediu acid cu obținere de izopropil lactat, s-a determinat experimental conversia metil lactatului în izopropil lactat, în experiențele cod nr. 0. - 1.2.3., rezultatele fiind prezentate în tabelul 2.13.

Tabelul 2.14. Rezultatele experimentale ale transesterificării metil lactatului cu alcool izopropilic

<i>Experiență</i>	Cod experiență	Conversia ML în izopropil lactat [%]
1	0.	57,0
2	1.	71,6
3	2.	69,3
4	1.2.	85,0
5	3.	63,8
6	1.3.	76,7
7	2.3.	74,3
8	1.2.3.	89,8

2.4.2.3. Model matematic pentru prezicerea conversiei metil lactatului în izopropil lactat

Se propune un model matematic liniar pentru prezicerea conversiei metil lactatului în izopropil lactat prin transesterificarea metil lactatului cu alcool izopropilic în sistem de distilare reactivă, de forma polinom de grad I.

În urma analizei de regresie a rezultat următorul model:

$$y = 10,448 + 7,338x_1 + 17,607x_2 + 1,085x_3 \quad (2.21)$$

Coeficienții de regresie ai modelului (ecuația 2.21) sunt:

- coeficientul de corelație $r=0,9981$, acest coeficient arătând o corelație liniară bună între variabila dependentă Y și variabilele independente X .
- coeficientul de determinare $r^2 = 0,9963$.

Analizând erorile absolute ale valorilor prezise ale conversiei, se observă că acestea sunt acceptabile (între -0,62% și 1,15%). Analiza ANOVA a arătat că toți coeficienții modelului sunt semnificativi din punct de vedere statistic ($p<0.05$).

În concluzie, modelul matematic propus este bun.

CAPITOLUL 3

STUDIUL ETERIFICĂRII *IN SITU* A OLEFINELOR DIN BENZINA DE CRACARE CATALITICĂ ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

Eterii, cum ar fi terț-amil metil eterul (TAME), terț-amil etil eterul (TAEE) și etil-terț-butil eterul (ETBE), sunt componenți utilizați în compoziția benzinelor ca aditivi pentru creșterea performanțelor motoarelor cu aprindere prin scânteie (pentru mărirea cifrei octanice) și scăderea impactului asupra mediului înconjurător [123].

În cele mai noi tehnologii, zona de reacție și coloana pentru separarea eterului sunt combinate într-o coloană de distilare reactivă, în acest fel integrând termic procesul de reacție cu cel de distilare, în scopul de a micșora consumurile energetice și costurile cu echipamentele și utilajele.

3.2. CERCETĂRI ANTERIOARE PRIVIND SINTEZA ETERILOR PRIN ADIȚIA ALCOOLILOR LA OLEFINE

Studiile experimentale ale reacțiilor de eterificare a isoolefinelor C_4 - C_5 cu metanol au condus la dezvoltarea procedeele industriale moderne de fabricare ale MTBE și TAME [137-138] precum și ale ETBE și TAEE [15, 130, 139], sau izopropil terț-butil eterului [135].

Studii preliminare de eterificare *in situ* a olefinelor din benzina de cracare catalitică, în sistem de distilare reactivă, au fost efectuate la Universitatea Ovidius din Constanța, în perioada 2014-2016 [150, 151], urmărindu-se efectul eterificării cu diferiți alcooli asupra cifrei octanice a benzinei.

S-a utilizat o instalație experimentală de distilare reactivă asemănătoare cu cea descrisă la capitolul 2, cu umplutură și un strat de rășini schimbătoare de ioni cu funcțiuni acide.

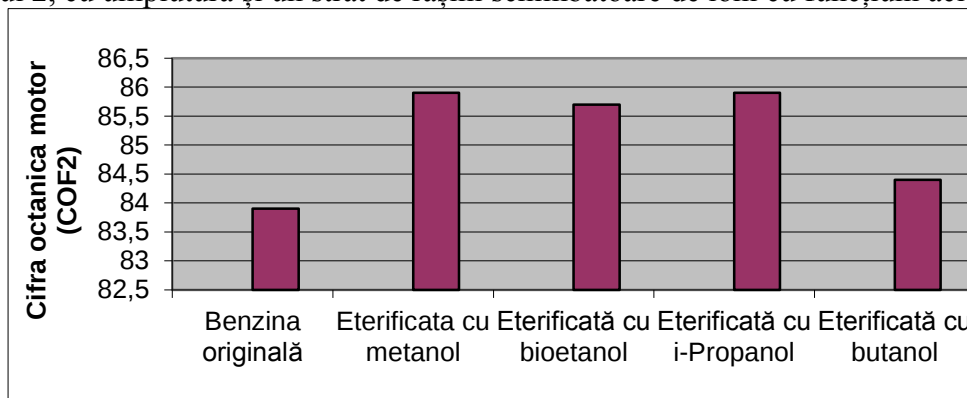


Figura 3.2. Cifra Octanică Motor (COM) a benzinei eterificate *in situ* cu diferiți alcooli, la raport molar de 1,5:1 alcool/olefine [150]

În urma acestor experimente preliminare, s-a considerat necesar să se continue studiul eterificării cu izopropanol (care dădea rezultate preliminare încurajatoare) și mai ales, să se studieze mai profund procesul, pentru a găsi explicația acestor transformări.

3.3. STUDIUL EXPERIMENTAL AL ETERIFICĂRII *IN SITU* A OLEFINELOR DIN BENZINA DE CRACARE CATALITICĂ CU IZOPROPANOL

3.3.1. Aparatură și mod de lucru

Instalația experimentală constă dintr-o coloană de distilare de laborator, cu diametrul interior de 8 cm și o înălțime de 1 m, echipată cu un strat de 70 cm umplutură Rashig din sticlă, de dimensiuni 6x10x1 mm, catalizatorul fiind introdus într-un săculeț textil amplasat în coloană, între blaz și vârful acesteia, astfel situat în coloană, încât temperatura în zona de reacție să fie în domeniul 60-70°C, deoarece aceasta este temperatura optimă pentru reacțiile de eterificare. Blazul coloanei este un balon de 2L, încălzit electric pentru a realiza o viteză de distilare de cca. 0.5 mL/sec și o operare lină ce asigură o bună separare a componentelor între vârful și blazul coloanei. (figura 3.4.).

Au fost efectuate experiențe la raportul molar dorit pentru alcool/olefine. Temperatura în blaz, la sfârșitul distilării, a fost cuprinsă între 100 și 140°C, ea depinzând de:

- ✓ alcoolul utilizat;
- ✓ raportul molar al reactanților;
- ✓ de cantitatea de distilat care s-a colectat.

Temperatura în vârful coloanei de fracționare, la începutul distilării, este cuprinsă între 22- 25°C, depinzând de temperatura apei de răcire la condensator, dar nu s-a depășit temperatura de 35°C, căutând să se recupereze majoritatea benzinei în blaz, pentru a asigura cantitatea necesară pentru determinarea cifrei octanice.



Figura 3.4. Instalația experimentală pentru eterificarea *in situ* a olefinelor din benzina de cracare catalitică

Conținutul balonului este analizat cromatografic pentru determinarea compoziției, iar benzinei i se mai determină cifra octanică. Dacă se efectuează analiza cromatografică pentru

benzina-materie primă și pentru produsul din blaz, se poate întocmi bilanțul pe componente, pentru a determina conversia olefinelor în eteri.

Tabel 3.4. Analiza PONA a benzinei de cracare catalitică - materia primă (metoda standard SR EN ISO 22854)

Caracteristica	U.M.	Valoare
Parafine+ i-Parafine	%	26,04
Olefine	%	14,40
Naftene	%	11,04
Aromate	%	48,52

Pentru eterificare, s-au utilizat alcool cu conținut cât mai mic de apă: izopropanol de la SC SILAL TRADING SRL. cu conținut maxim de apă de 0,1% masă.

3.3.3. Analize

Pentru determinarea cifrei octanice, s-a utilizat motorul standard experimental cu carbu-rație CFR ASTM –Waukesha F1/F2, USA. Fiecare probă a fost analizată de 3 ori, iar rezultatul analizei este media aritmetică a celor 3 determinări, în conformitate cu metoda standard (ASTM D-2700).

Pentru analiza materiei prime și a produselor de reacție a fost utilizat un cromatograf de gaze cu un analizor special AC Reformulyzer® M3 Analyzer care realizează concomitent determinarea compoziției pe clase de hidrocarburi (PONA) și determinarea concentrațiilor unor compuși oxigenați- metoda standard SR EN ISO 22854.

3.3.4. Rezultate și discuții

Deoarece efectul raportului molar al reactanților la eterificarea cu metanol și etanol a mai fost studiat [150-152], în această lucrare, au fost efectuate experiențe de eterificare *in situ* cu izopropanol la diferite rapoarte molare alcool izopropilic/olefine: 1/1, 1,5/1 și 2/1, în vederea determinării raportului molar optim.

Rezultatele prezentate în figura 3.5., arată că raportul molar alcool izopropilic/olefine optim este de 1,5/1. La acest raport molar, se obține cifră octanică (CO) maximă a benzinei după eterificare (două unități CO), în comparație cu o creștere de doar 1,1 unități de cifră octanică pentru un raport molar 2/1, respectiv o creștere de numai 0,1 unități de cifră octanică la un raport molar de 1/1 [153].

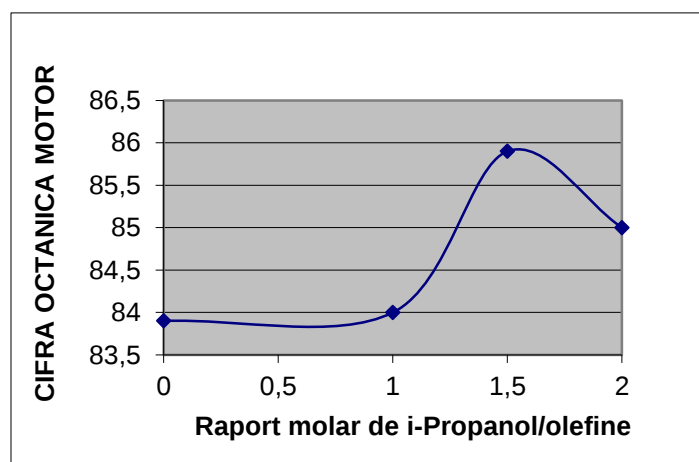


Figura 3.5. Influența raportului molar izopropanol/olefine asupra cifrei octanice a benzinei după eterificarea olefinelor cu izopropanol

Au fost realizate bilanțurile pe ciclo-olefine C5-C9 și pe olefine C5-C9, în conformitate cu cantitățile de produse obținute și cromatograme, pentru toți cei 4 alcooli utilizați la eterificare. Apoi s-a calculat conversia olefinelor cu formula:

$$\text{conversia} = \frac{\text{Cantitate olefine în materia primă} - \text{Cantitate olefine în produs}}{\text{Cantitate olefine în materia primă}} \cdot 100 \quad \%, \quad (3.1)$$

rezultatele fiind prezentate în tabelele 3.6.-3.9.

În continuare, se exemplifică cu datele experimentale de la eterificarea cu izopropanol și concluziile principale ce rezultă din prelucrarea acestor date. Concluziile de la prelucrarea datelor pentru eterificarea cu ceilalți alcooli sunt prezentate la „Concluzii generale”.

Tabel 3.8. Bilanțul pe olefine și conversia acestora la eterificarea *in situ* cu izopropanol a benzinei de cracare catalitică

Cantitatea de materie primă, g		502,71			
Cantitate de izopropanol, g		60,52			
Cantitate produs eterificat, g		343,25			
Cantitate distilat + pierderi, g		219,98			
Component	% masă în materia primă (cromatogramă)	Cantitate olefine în m.p, g	% masă în produsul eterificat (cromatogramă)	Cantitate olefine în produs, g	Conversia, %
Ciclo C5	0,13	0,65	0,00	0,00	100
Ciclo C6	0,66	3,32	0,07	0,24	92,8
Ciclo C7	0,95	4,78	0,60	2,06	56,9
Ciclo C8	0,51	2,56	0,61	2,09	18,3
Ciclo C9	0,22	1,11	0,30	1,03	6,9
Olefine C4 (n+i)	3,61	8,75	0,02	0,07	100
Olefine C5	3,34	18,15	0,07	0,24	99,2
Olefine C6	1,44	16,79	0,17	0,58	98,7
Olefine C7	0,76	7,24	0,53	1,82	74,9
Olefine C8	0,39	3,82	0,83	2,85	25,4
Olefine C9	3,61	1,96	0,57	1,96	0

Eterificarea cu izopropanol (tabelul 3.8.) dă rezultate foarte bune la olefinele (n+i) și cicloolefinelor C5-C6 (conversia peste 90%) și C7 (conversia 74,9%); conversia olefinelor C8-C9 este însă slabă (sub 25%), ea fiind nulă la olefinele C9. Sunt cele mai mari conversii la eterificarea cu izopropanol, în comparație cu ceilalți alcooli, astfel explicându-se și cea mai mare creștere a cifrei octanice (2 unități) dintre toate produsele de eterificare.

CAPITOLUL 4

SIMULAREA ÎN CHEMCAD A PROCESELOR DE ESTERIFICARE ȘI TRANSESTERIFICARE, ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

Obiectivele simulării secvenței de distilare reactivă, au fost: **confirmarea / infirmarea necesității utilizării procesului de distilare reactivă și determinarea valorilor parametrilor optimi de operare**, și anume:

- *raportul molar optim al reactanților;*
- *numărul de echilibre teoretice în coloana de distilare reactivă;*
- *raportul optim de reflux pentru coloana de distilare reactivă.*

Schemele proceselor tehnologice au fost întocmite în funcție de proprietățile fizice ale sistemelor și rezultatele dorite (randamente, puritate). Pe parcursul simulărilor, schemele proceselor au suferit modificări, pentru a atinge aceste obiective.

4.1. SIMULAREA PROCESULUI DE OBTINERE A METIL LACTATULUI PRIN ESTERIFICAREA DIRECTĂ A ACIDULUI LACTIC CU METANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

În realizarea simulărilor s-a ținut cont de constrângerile termodinamice.

4.1.1. Simularea secvenței de distilare reactivă

1. Zona de reacție este simulată cu ajutorul „reactorului cinetic continuu” din paleta de reactoare a programului CHEMCAD, întrucât se cunoaște cinetica reacției de esterificare a acidului lactic cu metanol [155], respectiv factorul preexponențial și energia de activare din ecuația lui Arrhenius, la:
 - ✓ raportul molar alcool: acid lactic : 1:1 – 10:1;
 - ✓ temperatura de lucru de 96- 77°C, în funcție de raportul molar al reactanților;
 - ✓ presiunea - 1,2 bar.
2. Zona de distilare a RD a fost simulată la:
 - ✓ presiunea stabilită la valoarea de ieșire din reactor – 1,2 bar;
 - ✓ număr variabil de talere, între 4-14 talere reale, cu alimentarea pe talerul de jos, având în vedere că zona de reacție se află în blazul coloanei;
 - ✓ raport de reflux a fost variată între 0,5:1 și 7:1.

Simulările au fost efectuate astfel:

a) Pentru **stabilirea raportului molar optim** al reactanților alcool: acid lactic, s-a urmărit conversia acidului lactic în metil lactat, variind raportul molar al reactanților metanol:acid lactic de la 1:1 la 10:1.

Conversia acidului lactic în metil lactat crește de la 57,13% la 88,87% odată cu creșterea raportului molar metanol:acid lactic de la 1:1 la 10:1, dar peste 4:1 creșterea este mică.

Tabel 4.1. Conversia acidului lactic în metil lactat, la diferite rapoarte molare ale reactanților

Raport molar Alcool : Acid lactic	Conversie Acid Lactic în Metil Lactat [%]	Necesar energetic la refierbător [kcal/h]
1:1	57,13	244263
2:1	74,65	429200
3:1	81,15	614405
4:1	84,88	794697
5:1	86,08	956679
10:1	88,87	1793800

În urma simulărilor în CHEMCAD și a prelucrărilor datelor obținute, a fost **stabilit un raport molar optim metanol : acid lactic de 4:1 la care conversia acidului lactic în metil lactat este de cca. 84,8%.**

b) Simulări pentru **stabilirea numărului optim de** talere teoretice

Aceste simulări s-au efectuat la raportul optim al reactanților determinat anterior. Numărul de talere al coloanei de distilare reactivă a variat între 4 și 14 talere, urmărindu-se gradul de recuperare a metanolului și minimizarea sarcinii termice la rețierbător.

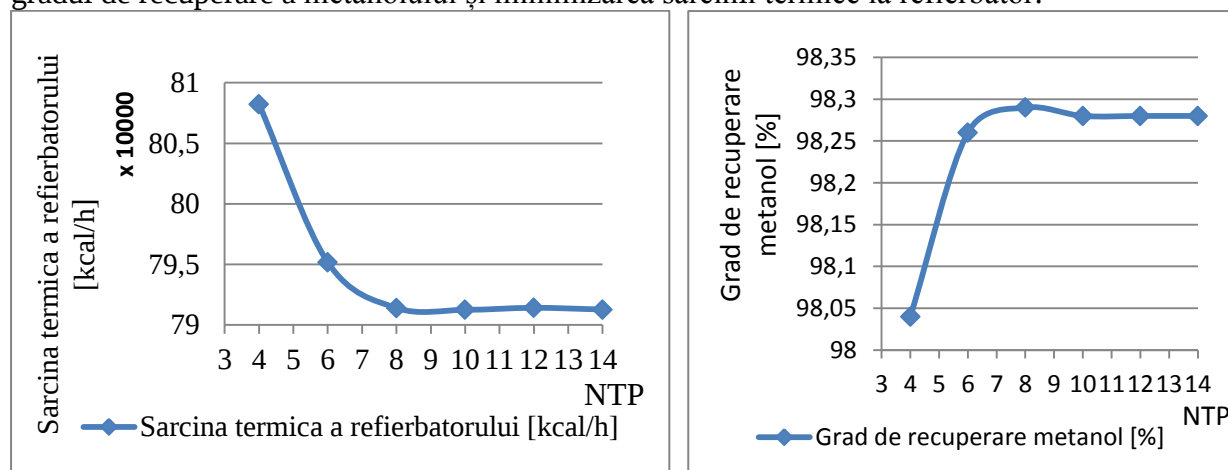


Figura 4.3. Gradul de recuperare a metanolului la vârful coloanei (2), în funcție de numărul de talere al coloanei

Astfel, s-a stabilit că pentru coloana de distilare reactivă, **numărul optim de talere este 8 la raportul molar metanol : acid lactic de 4:1.** La această valoare, gradul de recuperare a metanolului la vârful coloanei este de cca 98,3%, cu o puritate (a metanolului) de 98,2% masă.

c) Simulări pentru **stabilirea raportului optim de reflux** al coloanei de distilare reactivă

Odată stabilit numărul de talere teoretice ale coloanelor de distilare, s-a trecut la simulări pentru stabilirea raportului optim de reflux al coloanei de distilare reactivă, simulările efectuate urmărind drept criterii: gradul de recuperare al alcoolului la vârful coloanei și minimizarea sarcinii termice la rețierbătorul coloanei RD, variind raportul de reflux de la 0,5/1 la 7/1.

Tabel 4.3. Gradul de recuperare a metanolului în fracția de vârf a coloanei RD în funcție de raportul de reflux al coloanei RD

Raport de reflux	Sarcina termică a rețierbătorului [kcal/h]	Grad de recuperare alcool [%]
0,5	604370	97,88
1	794697	98,3
2	1171600	98,84
3	1547200	99,12
4	1927500	99,3
5	2301300	99,41
6	2681400	99,5
7	3053900	99,55

Simulările au arătat că se obține un grad de recuperare a alcoolului de 99,12% la un raport de reflux de 3:1. La rapoarte de reflux mai mari, creșterea gradului de recuperare a metanolului este nesemnificativă, în schimb necesarul de energie la rețierbător se dublează la un raport de reflux de 7:1. Din acest motiv, **raportul de reflux de 3:1 este considerat optim.**

4.1.2. Simularea schemei de proces la obținerea metil lactatului

Distilarea reactivă este miezul procesului tehnologic dar, pentru a obține produsul pur, ea funcționează numai împreună cu o schemă de separare a compuşilor din masa de reacție.

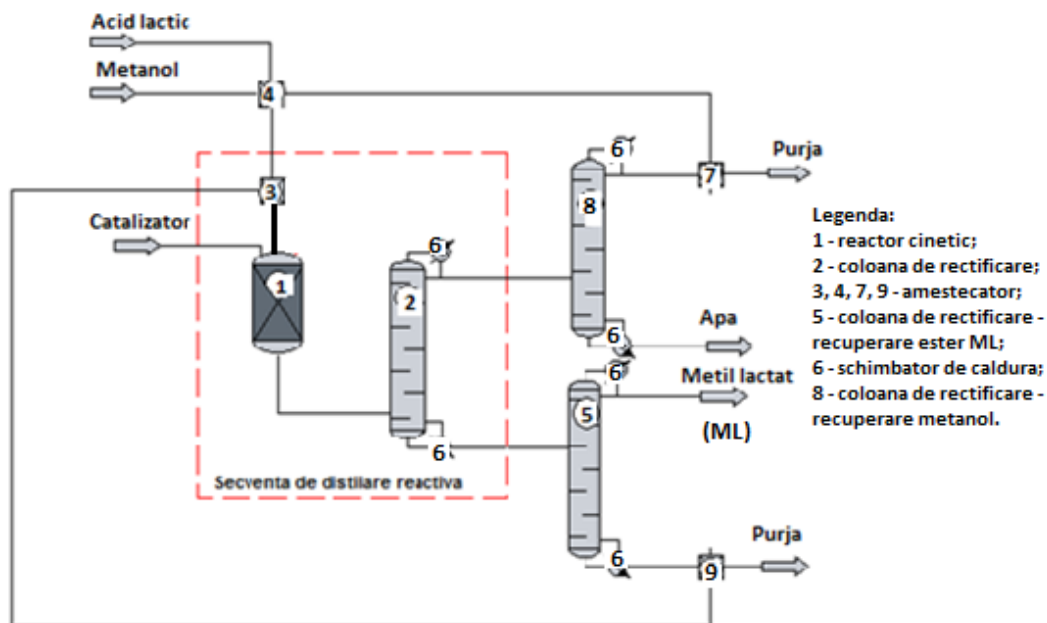


Figura 4.5. Schema tehnologică a instalației de obținere a metil lactatului

Așa cum s-a arătat la pct.4.1.1, secvența de distilare reactivă a fost simulată ca o succesiune reactor-coloană de distilare, cu alimentarea coloanei pe ultimul taler de jos, coloana având numai zonă de rectificare.

Reactorul este alimentat cu reactanți în raportul molar stabilit ca fiind optim.

La vârful coloanei (2), se obține o fracție ușoară formată din alcoolul nereacționat și apa care se formează în urma reacției de esterificare, iar fracția din blaz conține esterul format împreună cu acidul lactic nereacționat. Produsul de blaz al coloanei (2) trece într-o coloană de fracționare pentru recuperarea esterului (5) care funcționează la vid din cauza constrângerilor de temperatură, pentru a evita descompunerea esterului.

Schema este concepută cu un traseu de recirculare a acidului lactic și a catalizatorului din blazul coloanei (5), în zona de reacție a coloanei de distilare reactivă. Fracția de vârf a coloanei (2) este supusă rectificării în coloana (8) pentru separarea metanolului de apă și recircularea alcoolului.

Cu această schemă, se recuperează 96% din esterul conținut în efluent, la o puritate de 94,5 % masă.

4.2. SIMULAREA PROCESULUI DE OBȚINERE A IZOPROPIL LACTATULUI PRIN ESTERIFICAREA DIRECTĂ A ACIDULUI LACTIC CU IZOPROPANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

În curba reziduală trasată în CHEMCAD cu ajutorul metodei UNIFAC pentru sistemul ternar izopropanol-apă-izopropil lactat, se observă că sistemul studiat formează, la presiune atmosferică, trei azeotropi binari:

- izopropanol-apă la 80,32°C cu concentrația 68,5% mol izopropanol, 31,5% mol apă;
- izopropanol-izopropil lactat la 167,93°C cu concentrația 19,2% mol izopropanol, 80,8% mol izopropil lactat;

- apă-izopropil lactat la 167,93°C cu concentrația 22,2% mol apă, 77,8% mol izopropil lactat.

Această azeotropie complexă va induce dificultăți de separare a componentilor din efluent și se va reflecta asupra schemei propuse de obținere a izopropil lactatului.

4.2.1. Simularea secțiunii de distilare reactivă

1. Zona de reacție este simulată cu modelul reactorului „cinetic continuu” din paleta de reactoare a programului CHEMCAD, întrucât se cunoaște cinetica reacției de esterificare a acidului lactic cu izopropanol din literatură [92], respectiv factorul preexponențial și energia de activare din ecuația lui Arrhenius, la:
 - ✓ raportul molar alcool izopropilic: acid lactic : 1:1 – 10:1;
 - ✓ temperatura de lucru de 90- 80°C, în funcție de raportul molar al reactanților;
 - ✓ presiunea - 1,2 bar.
2. Zona de distilare a RD a fost simulată cu datele următoare:
 - ✓ presiunea de ieseire din reactor – 1,2 bar;
 - ✓ număr variabil de talere, între 4 -12 talere reale, cu alimentarea pe talerul de jos, deoarece zona de reacție se află în blaz;
 - ✓ raport de reflux între 0,5:1 și 5:1.

Simulările au fost efectuate astfel:

a) Pentru stabilirea raportului molar optim al reactanților, a fost variat raportul molar izopropanol:acid lactic de la 1:1 la 10:1 și s-a urmărit modul cum variază conversia acidului lactic în funcție de acesta.

Așa cum se observă și din datele obținute, conversia acidului lactic în izopropil lactat crește de la 49,8% la 73,2% cu creșterea raportului molar izopropanol:acid lactic de la 1:1 la 10:1. În urma simulărilor în CHEMCAD și a prelucrărilor datelor obținute, a fost **stabilit un raport molar optim izopropanol: acid lactic de 3:1, raport molar al reactanților la care conversia acidului lactic în izopropil lactat este de cca. 73%**, iar peste acest raport molar nu mai crește semnificativ.

Tabel 4.4. Conversia acidului lactic în izopropil lactat în funcție de raportul molar al reactanților

Raport molar Alcool izopropilic: Acid lactic	Conversie Acid Lactic în Izopropil Lactat [%]	Necesar energetic la refierbător [kcal/h]
1:1	49,8	229854
2:1	63,4	446702
3:1	73,03	651040
4:1	73,22	843935
5:1	73,22	1042300
10:1	73,22	1153800

b) Simulările pentru stabilirea numărului optim de talere s-au efectuat la raportul optim al reactanților determinat la pct.a. Numărul de talere al coloanei de distilare reactivă a fost variat de la 4 la 12 talere reale, urmărindu-se gradul de recuperare al alcoolului izopropilic și minimizarea sarcinii termice la refierbător.

Numărul optim de talere a fost stabilit la 8 pentru un raport molar izopropanol : acid lactic de 3:1. Sarcina termică a rețierbătorului (și în mod corespunzător, și a condensatorului) este minimă la această valoare a numărului de talere. La această valoare, gradul de recuperare a izopropanolului este de cca 90,53%, cu o puritate (a izopropanolului) de 98,2% masă; cu creșterea numărului de talere, gradul de recuperare al alcoolului la vârful coloanei nu se modifică semnificativ.

Tabel 4.5. Gradul de recuperare a izopropanolului în fracția de vârf a coloanei (2) în funcție de numărul de talere al coloanei de RD

Număr de talere	Sarcina termică a rețierbătorului [kcal/h]	Grad de recuperare izopropanol [%]
4	653154	90,13
6	651264	90,28
8	651040	90,53
10	651537	90,65
12	651941	90,79

c) Odată stabilit și numărul de talere teoretice ale coloanelor de distilare, s-a trecut la simulări pentru *stabilirea raportului optim de reflux al coloanei de distilare reactivă*, urmărindu-se obținerea unui grad de recuperare a alcoolului la vârful coloanei cât mai mare, la o sarcină termică a rețierbătorului mică.

Tabel 4.6. Gradul de recuperare al izopropanolului în fracția de vârf a coloanei RD în funcție de raportul de reflux

Raport de reflux	Sarcina termică a rețierbătorului [kcal/h]	Grad de recuperare izopropanol [%]
0,5	498328	90,1
1	651040	90,53
2	958340	91,25
3	1264700	91,73
4	1571600	92,01
5	1878800	92,21

Simulările au arătat că se obține un grad de recuperare a alcoolului de 91,73% la un raport de reflux de 3:1. La rapoarte de reflux mai mari, creșterea gradului de recuperare a izopropanolului este nesemnificativă, în schimb necesarul de energie la rețierbător crește liniar cu creșterea raportului de reflux. Din acest motiv, raportul optim de reflux a fost stabilit la 3:1.

4.2.2. Simularea schemei de proces la obținerea izopropil lactatului prin esterificarea directă a acidului lactic

Schema propusă pentru simularea procesului de esterificare a acidului lactic cu izopropanol este mai complexă.

Pe la vârful coloanei (2), se obține o fracție ușoară formată din amestecul azeotrop alcool izopropilic – apa, iar fracția din blaz conține un amestec constituit din esterul acidului lactic

format, acidul lactic nereacționat, urme de alcool și apă. Distilatul coloanei RD (azeotrop alcool izopropilic-apă) poate fi separat prin pervaporare (membrana 8), alcoolul izopropilic obținut fiind recirculat în alimentarea reactorului.

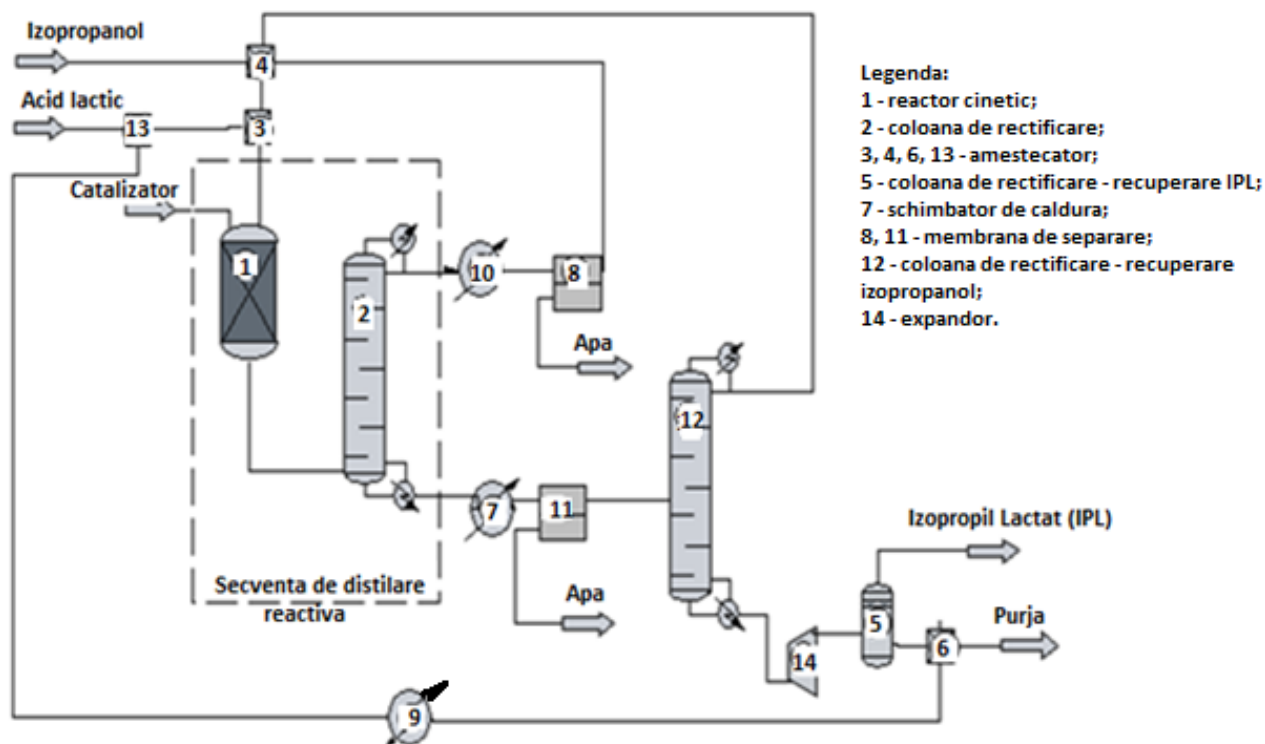


Figura 4.10. Schema tehnologică a instalației de obținere a izopropil lactatului prin esterificare directă

Produsul de blaz al coloanei (2) conține acid lactic și izopropil lactat; amestecul este răcit, iar apa și acidul s-ar putea separa printr-o membrană selectivă (11), după care alcoolul se separă pe la vârful unei coloane de rectificare (12) care funcționează la presiune atmosferică; în urma simulării a rezultat că această coloană trebuie să fie echipată cu 20 talere, iar alimentarea ei să se facă pe talerul 10. Alcoolul izopropilic recuperat la vârful coloanei (12) este recirculat în alimentarea reactorului, iar produsul de blaz al coloanei (12) trece într-o coloană de purificare a esterului care operează la vid, pentru a evita descompunerea esterului, presiunea absolută optimă care a rezultat în urma simulării fiind de 0,013 bar.

Gradul de recuperare a esterului, realizat în această schemă concepută cu recirculare de acid lactic, catalizator și izopropanol, este de 98,9%.

4.3. SIMULAREA PROCESULUI DE OBȚINERE A IZOPROPIL LACTATULUI (IPL) PRIN TRANSESTERIFICAREA METIL LACTULUI CU IZOPROPANOL ÎN SISTEM DE DISTILARE REACTIVĂ

Curba reziduală trasată în CHEMCAD pentru sistemul ternar izopropanol-metil lactat-izopropil lactat (figura 4.11.) arată că sistemul studiat nu formează azeotrop.

4.3.1. Simularea secțiunii de distilare reactivă

Ca și în cazurile anterioare, au fost făcute mai întâi simulări pentru optimizarea procesului de distilare reactivă, pentru determinarea parametrilor optimi.

Simulările au fost efectuate astfel:

1. Zona de reacție (1) a fost simulată cu ajutorul „reactorului stoichiometric” din paleta de reactoare a programului CHEMCAD, întrucât nu se cunoaște cinetica reacției de transesterificare a metil lactatului cu izopropanol. În prealabil, conversiile au fost calculate cu ajutorul ecuației 2.21. la:

- ✓ raportul molar alcool: metil lactat care a variat în domeniul: 1:1 – 5:1;
- ✓ temperatura de lucru de 80-90°C;
- ✓ presiunea - 1,2 bar.

2. Zona de distilare a RD a fost simulată cu datele următoare:

- ✓ presiunea– 1,2 bar;
- ✓ număr variabil de talere, între 4-16 talere reale;
- ✓ raportul de reflux a variat între 0,5:1 și 6:1.

a) Pentru început a fost simulat procesul de distilare reactivă variind numărul de talere teoretice de la 4 la 16 talere, la un raport molar al reactanților de 4:1

Astfel, a fost investigată corelația dintre numărul de talere al coloanei și sarcina termică a rețierbătorului, respectiv condensatorului, și efectul asupra concentrației izopropil lactatului (IPL) în distilatul coloanei, ca expresie a gradului de recuperare a IPL în produsul de blaz.

Peste 6 talere teoretice toți acești parametrii descresc foarte puțin și din acest motiv, **numărul optim de talere reale este considerat 6.**

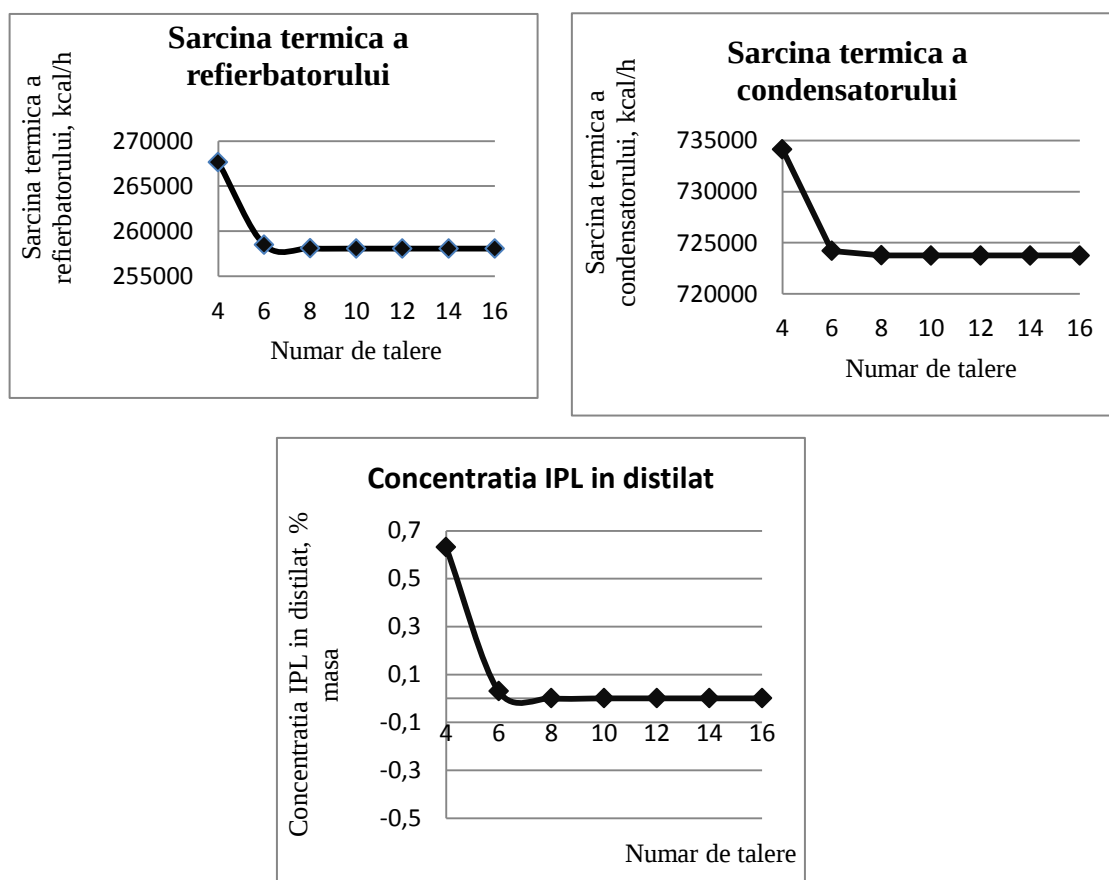


Figura 4.12. Influența numărului de talere în coloana RD asupra sarcinii termice a condensatorului și rețierbătorului și asupra concentrației de IPL în distilat

b) Apoi au fost efectuate simulări pentru stabilirea raportului optim de reflux prin varierea raportului de reflux RR de la 0,5:1 la 6:1, urmărind efectul acestuia asupra gradului de recuperare a metanolului și a alcoolului izopropilic în distilat.

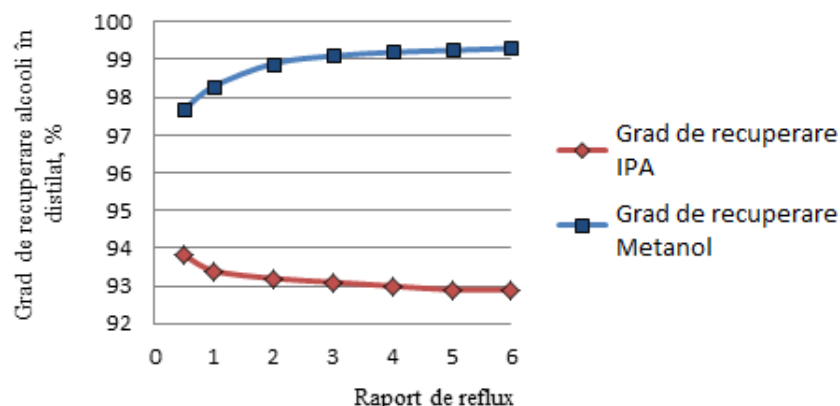


Figura 4.13. Influența raportului de reflux a coloanei RD în funcție de gradul de separare a Izopropanolului și a metanolului din masa de reacție

Raportul optim de reflux pentru coloana RD a fost stabilit la 2.

4.3.2 Simularea schemei de proces pentru fabricarea izopropil lactatului prin transesterificare, în sistem de distilare reactivă

Schema propusă pentru simularea procesului de transesterificare a metil lactatului cu izopropanol este relativ simplă și nu există separări dificil de realizat.

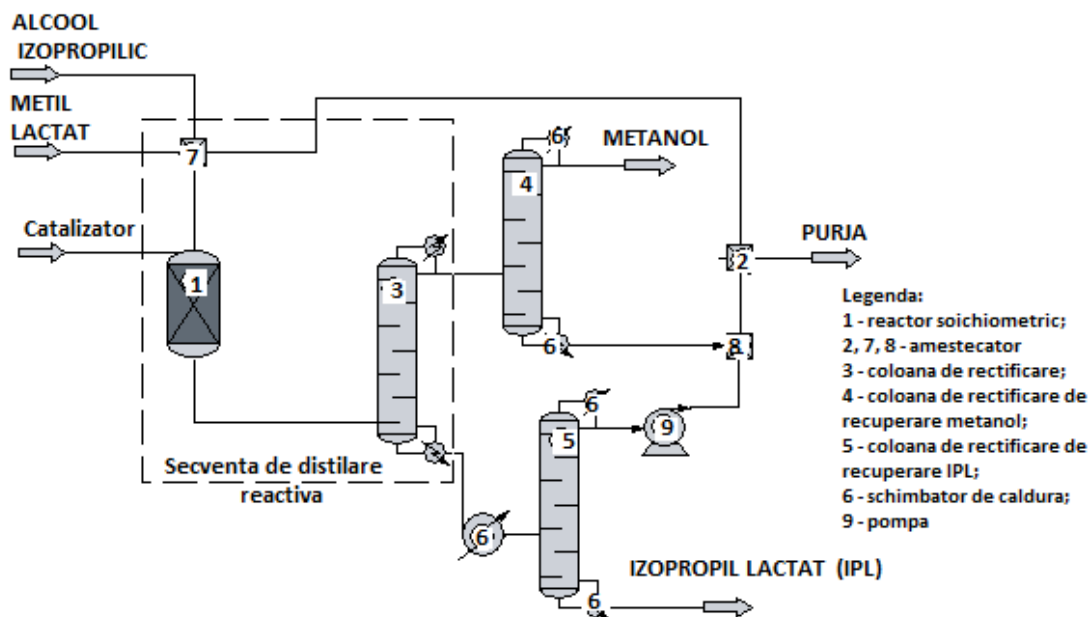


Figura 4.15. Schema tehnologică a instalației de obținere a Izopropil lactatului prin transesterificare în sistem de distilare reactivă

Pe baza datelor experimentale a fost propusă o schemă pentru obținerea izopropil lactatului prin transesterificare, în sistem de distilare reactivă.

Reactorul este alimentat cu reactanți în diferite rapoarte molare, iar masa de reacție alimentează coloana (3), sub ultimul taler jos, coloana având numai zonă de rectificare.

Pe la vârful coloanei (3), se obține un amestec de alcool izopropilic nereacționat și metanol format în urma reacției de transesterificare, iar fracția din blaz conține esterul format împreună cu metil lactatul nereacționat.

Fracția de vârf a coloanei (3) este introdusă în coloana (4) pentru separarea metanolului (ca produs secundar al procesului) și izopropanolului din distilat, care este ulterior recirculat.

Produsul de blaz al coloanei (3) este introdus într-o coloană de recuperare a esterilor (5) care funcționează la vid din cauza constrângerilor de temperatură, pentru a evita descompunerea esterilor, schema fiind concepută cu un traseu de recirculare a metil lactatului obținut în vârful coloanei (5).

Procesul a fost simulat pentru o producție de 1,3 t/h izopropil lactat.

După stabilirea parametrilor optimi în zona de rectificare a distilării reactive (6 talere teoretice și raport de reflux 2) au fost efectuate simulări ale procesului de transesterificare a metil lactatului cu izopropanol la următoarele rapoarte molare ale reactanților IPA/ML: 1,06:1; 2:1; 3:1 și 4:1.

Principalul obiectiv al simulării îl reprezintă minimizarea consumului de energie (kcal/t IPL) pentru obținerea unui IPL de puritate de min. 95% și un grad mare de recuperare a produșilor din masa de reacție.

Tabel 4.7. Rezultatele procesului de simulare pentru obținerea a 1,3 t/h izopropil lactat

Raport molar IPA:ML	Sarcina termică la refierbător pe tona de IPL, kcal/t	Sarcina termică la condensator pe tona de IPL, kcal/t	Puritate IPL, % masă	Grad de recuperare IPL, % masă	Puritate produs secundar Metanol, % masă
1,06:1	$1,26 \cdot 10^6$	$1,26 \cdot 10^6$	96,0	99,998	97,8
2:1	$1,34 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^6$	96,0	99,994	92,5
3:1	$1,45 \cdot 10^6$	$1,45 \cdot 10^6$	96,0	99,997	96,9
4:1	$1,36 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^6$	96,0	99,998	97,0

Din tabelul 4.7. se observă că puritatea și gradul de recuperare IPL, exprimată în % masă, au aproximativ aceleași valori în toate cazurile (aproape de 100%), în timp ce puritatea metanolului se situează între 92,5% - 97,8% masă, datorită compoziției efluentului.

Pentru schema propusă a instalației de obținere a izopropil lactatului prin transesterificarea metil lactatului cu izopropanol în sistem de distilare reactivă, pentru o producție de 1,3t/h IPL de puritate 96% masă, cel mai mic consum de energie a fost găsit la:

- ✓ un raport molar IPA:ML de 1,06:1;
- ✓ într-o coloană de distilare reactivă echipată cu 6 talere teoretice (echivalente a 2,4 talere reale);
- ✓ la un raport de reflux de 2.

Procesul de distilare reactivă se poate aplica cu succes la procesul de transesterificare a metil lactatului cu izopropanol cu obținere de izopropil lactat în sistem de distilare reactivă.

CONCLUZII GENERALE

În cadrul proiectului de cercetare din stagiul de doctorat, au fost abordate sisteme de reacție de esterificare și eterificare în configurația de distilare reactivă, ale căror produși au valoare comercială.

În acest context, **obiectivul principal al** lucrării este de a contribui la progresul cunoașterii în domeniu distilării reactive și de a recomanda procesul de distilare reactivă pentru unele aplicații industriale.

Acest obiectiv a fost urmărit prin îndeplinirea următoarelor **obiective secundare**:

- aprofundarea proceselor de esterificare (explicarea unor fenomene, interacțiuni, a influenței unor factori asupra eficienței lor), în special la esterificarea acidului lactic cu diferiți alcooli, cu obținere de metil lactat și respectiv, izopropil lactat, precum și la transesterificarea metil lactatului cu alcoolul izopropilic pentru obținerea izopropil lactatului;
- experimentarea în laborator a reacțiilor de esterificare a acidului lactic cu diferiți alcooli precum și a reacției de transesterificare a metil lactatului cu izopropanolul, în sisteme de distilare reactivă;
- aplicarea distilării reactive la eterificarea *in situ* a olefinelor din benzina de cracare catalitică, în scopul măririi cifrei octanice a acesteia;
- optimizarea proceselor de esterificare și transesterificare la scară industrială, prin utilizarea unui program de simulare a proceselor chimice (ChemCAD).

A. CONCLUZIILE CERCETĂRII BIBLIOGRAFICE

Pe baza studiului de literatură, s-a concluzionat:

- eforturile de îmbunătățire a proceselor tehnologice se concentrează pe găsirea unor procese hibride care includ distilarea reactivă și încă un proces (ex. pervaporarea, *pressure swing*, ș.a).
- minimizarea consumurilor energetice ale distilării reactive este în prezent un obiectiv în perfecționarea procesului.
- apariția de noi sinteze în care se poate aplica distilarea reactivă, mai ales dacă ea este inclusă într-un procedeu hibrid, de regulă cuplată cu pervaporarea;
- necesitatea elaborării unor modele mai exacte pentru proiectarea coloanelor de distilare reactivă este o altă direcție pe care se îndreaptă eforturile cercetătorilor;
- necesitatea simulării proceselor tehnologice care includ secvențe de distilare reactivă sau strict simularea procesului de distilare reactivă este o altă preocupare a inginerilor chimiști.

B. CONCLUZIILE CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE

I. Studiul experimental de esterificare și transesterificare prin sistem de distilare reactivă, pentru cuantificarea influenței factorilor de proces asupra rezultatelor proceselor (randamente, conversii), la obținerea esterilor acidului lactic.

Experimentele au fost efectuate în laborator, pe o coloană de distilare reactivă în șarjă, cu diametrul 20 mm, echipată cu umplutură inele Rashig din sticlă, cu dimensiuni de 6x10x1 mm, înălțimea stratului de umplutură variind de la 400 mm la 100 mm. Blazul este un balon cu capacitatea de 500 ml, din sticlă, cu încălzire electrică, realizată progresiv cu ajutorul unui reostat.

Reactivii au fost alimentați în blaz, la începutul fiecărei experiențe, reacția a avut loc în blaz, iar coloana a realizat separarea componentelor ușori din masa de reacție, astfel că a ea a avut o singură zonă, cea de rectificare.

În urma efectuării experimentelor de laborator au fost obținute următoarele rezultate:

1. **În studiul experimental privind esterificarea acidului lactic cu metanol** prin distilare reactivă.

Randamentul în metil lactat a fost calculat cu ecuația (2.14), pe baza acidului lactic consumat în reacție, considerând că reacția de esterificare este singulară, o ipoteză acceptabilă la concentrații mici de acid în masa de reacție:

$$y = \frac{\text{moli de acid lactic transformați în metil lactat}}{\text{moli de acid lactic introduși în alimentare}} * 100 \quad (2.14)$$

Rezultatele obținute arată că, randamentul de metil lactat crește odată cu creșterea raportului molar metanol:acid lactic, iar cel mai mare randament de metil lactat (ML) de 76,7%, s-a obținut la:

- un raport molar inițial alcool metilic:acid lactic de 3:1,
- utilizând o coloană cu umplutură echivalentă cu 4,9 talere teoretice.

S-a propus un model matematic pentru esterificarea acidului lactic cu metanol prin distilare reactivă, de tip polinom de gradul I. S-au determinat coeficienții modelului, prin regresie. Valorile randamentului prezise cu acest model sunt apropiate de valorile experimentale, iar modelul este valabil.

2. **În cadrul studiului experimental de obținere a izopropil lactatului** (un intermediar important în sinteza medicamentelor), **prin esterificarea directă a acidului lactic cu izopropanol**, în sistem de distilare reactivă, conversia acidului lactic se calculează:

$$\text{conversia, \%} = \frac{v_0 - v_t}{v_0} * 100 \quad (2.12)$$

unde: v_0 – volumul soluției de NaOH la titrare, la momentul inițial al reacției;
 v_t – volumul soluției de NaOH la titrare, la momentul t al reacției;

În urma rezultatelor experimentale obținute, s-a observat că toți cei trei factori influențează conversia, în sensul creșterii conversiei odată cu creșterea valorilor fiecărui factor în parte. Astfel, o conversie maximă de 63,6% a fost obținută la nivelurile maxime alese ale fiecărui factor care influențează procesul:

- raport molar al reactanților de 3:1 izopropanol:acid lactic,
- 2,9 talere teoretice;
- 5% masă concentrația de catalizator.

Modelul matematic propus pentru esterificarea acidului lactic cu izopropanol în sistem de distilare reactivă, de tip polinom de gradul I pentru prezicerea conversiei acidului lactic este valid pentru domeniile de variație alese pentru cei trei factori, verificat statistic și se observă că există o bună verificare a datelor experimentale cu cele prezise de model, iar toți coeficienții statistici sunt semnificativi, deci modelul este viabil, cu un coeficient de corelare $r = 0,9989$.

3. **Studiul experimental al transesterificării metil lactatului cu izopropanol**, în sistem de distilare reactivă.

În funcție de concentrația de metanol din distilat se calculează cantitatea de metanol rezultată din reacție, apoi cantitatea de ester metil lactat reacționat (stoichiometric) și apoi se calculează conversia cu ajutorul relației (2.19):

$$\text{conversia, \%} = \frac{\text{cantitate de metil lactat reacționat}}{\text{cantitatea inițială de metil lactat}} \times 100 \quad (2.19)$$

Performanța procesului a fost măsurată prin conversia metil lactatului care a avut valori semnificative pentru toate experiențele efectuate, încadrându-se între 57,2-89,7%.

Cea mai mare conversie a metilului lactat (ML) de 89,82% s-a obținut:

- la un raport molar inițial izopropanol:metil lactat de 4:1;
- utilizând o coloană cu umplutură echivalentă cu 2,4 talere teoretice;
- la un raport de reflux de 7:1.

S-a propus un model matematic pentru conversia metil lactatului în izopropil lactat prin transesterificarea metil lactatului cu izopropanol în sistem de distilare reactivă, de tip linear, validat statistic.

Randamentele și conversiile, în sistem de distilare reactivă sunt superioare celor obținute în sistemele convenționale de reacție, comparația făcându-se acolo unde au fost date disponibile în literatură, la esterificarea acidului lactic cu metanol [42, 92]. De aceea, se poate considera că, alegerea distilării reactive pentru realizarea acestor procese este o soluție bună.

Datele experimentale obținute în cadrul acestor studii și modelele matematice rezultate pot servi la proiectarea proceselor industriale.

II. Studiul experimental de eterificare in situ a benzinelor de cracare catalitică

Studiul experimental a fost efectuat în laborator, pe o instalație asemănătoare cu cea utilizată la esterificări, coloana de distilare având o capacitate mai mare, cu dimensiunile:

- diametru interior de 8 cm;
- înălțimea de 1 m;
- echipată cu un strat de 70 cm umplutură inele Rashig din sticlă, de dimensiuni 6x10x1 mm.

Catalizatorul este format din rășini schimbătoare de ioni cu funcțiuni acide, de tip ioni sulfatate, cu denumirea comercială Purolite.

Concluziile studiului sunt următoarele:

- ✓ prin eterificarea *in situ* a olefinelor și izoolefinelor din benzinele de cracare catalitică cu diferiți alcooli, cifra octanică a benzinelor COM crește cu până la două unitați de la 84 la 86;
- ✓ creșterea Cifrei octanice se explică prin formarea de compuși oxigenați în benzina supusă eterificării, conform analizelor cromatografice coroborate cu bilanțul de masă pe componenți;
- ✓ eterificarea *in situ* a benzinelor de cracare catalitică cu alcool izopropilic este optimă la raportul molar 1,5/1 alcool/olefine;
- ✓ ***pe baza rezultatelor experimentale în procesul de distilare reactivă cu obținere de compuși oxigenați, eterificarea in situ a benzinelor de cracare catalitică poate fi o variantă economică mai ieftină la eterificarea fracției izoamilenice, urmată de aditivarea benzinei cu aceasta [154]; experimentul de față a demonstrat că și olefinele mai grele se eterifică, cu efect pozitiv asupra cifrei octanice;***
- ✓ studiul cromatografic al produselor de eterificare a permis o analiză mai detaliată a acestora și a făcut posibil calculul conversiei olefinelor, pe componenți. De aici au rezultat unele concluzii interesante:
 - alcoolul izopropilic determină cele mai mari conversii la eterificarea *in situ* a benzinelor de cracare catalitică;

- se constată conversii neglijabile a cicloolefinelor C8-C9 în reacția de eterificarea *in situ* a benzinelor de cracare catalitică cu metanolul;
 - conversiile mai mici la eterificarea *in situ* a benzinelor de cracare catalitică cu n-butanol.
 - de asemenea, s-a observat legătura între conversia olefinelor în reacțiile de eterificare *in situ* a benzinelor de cracare catalitică și creșterea cifrei octanice a benzinei.
- ✓ distilatele care conțin alcool și hidrocarburi ușoare, pot fi valorificate prin separarea și recircularea excesului de alcool la zona de reacție, pe de o parte, și utilizarea fracției ușoare de hidrocarburi drept component la formularea benzinei, sau în alte scopuri comerciale (ex. solvent), pe de altă parte.

III. *Simularea în CHEMCAD a proceselor de esterificare și transesterificare*

Au fost realizate simulări în CHEMCAD ale proceselor de esterificare ale acidului lactic în cataliză omogenă acidă (catalizator acidul sulfuric concentrat 3% masă, raportat la masa de reacție):

- pentru obținerea metil lactatului prin esterificarea directă a acidului lactic cu metanol, în sistem de distilare reactivă,
- pentru obținerea izopropil lactatului prin esterificarea directă a acidului lactic cu izopropanol, în sistem de distilare reactivă,
- pentru obținerea izopropil lactatului prin transesterificarea metil lactatului cu izopropanol, în sistem de distilare reactivă.

Simulările realizate în ChemCad au utilizat date din experimentele proprii, alături de date din literatură.

Au fost efectuate simulări pentru a determina valorile optime ale parametrilor de operare ai distilării reactive, și anume:

- **raportul molar optim al reactanților**, alcool/acid lactic în cazul proceselor de esterificare, respectiv alcool/metil lactat, în cazul procesului de transesterificare, în sistem de distilare reactivă;
- **numărul de echilibre teoretice** în coloana de distilare reactivă;
- **raportul optim de reflux** în coloana de distilare reactivă,

pentru intervalele de variație alese a parametrilor.

Analizând datele obținute prin simulare, au rezultat următoarele concluzii:

- **raportul molar optim al reactanților** este:
 - de 4:1, metanol:acid lactic la obținerea metil lactatului prin esterificarea acidului lactic cu metanol;
 - de 3:1, izopropanol:acid lactic, la obținerea izopropil lactatului prin esterificarea directă a acidului lactic cu izopropanol;
 - de 1,06:1 izopropanol: metil lactat, pentru obținerea izopropil lactatului prin transesterificarea metil lactatului cu izopropanol, (stabilit după efectuarea simulărilor pe întreaga instalație);
- **numărul optim de talere reale** este:
 - 8 talere reale în cazul esterificării acidului lactic cu metanol (la raportul optim de 4:1, metanol:acid lactic);

- 8 talere reale și în cazul esterificării directe a acidului lactic cu izopropanol (la un raport molar optim de 3:1 izopropanol:acid lactic);
- 6 talere reale în cazul obținerii izopropil lactatului prin transesterificarea metil lactatului cu izopropanol, la raportul optim;
- **raport optim de reflux al coloanei de distilare reactivă** este de:
 - 3:1 pentru procesul de obținere a metil lactatului prin esterificarea acidului lactic cu metanol;
 - 3:1 pentru procesul de obținere a izopropil lactatului prin esterificarea acidului lactic cu izopropanol;
 - 2:1 în cazul procesului de transesterificare a metil lactatului cu izopropanol.

În scopul obținerii produselor de puritate mare, au fost propuse scheme tehnologice pentru procesele de esterificare și transesterificare studiate, pe baza concluziilor de la etapa anterioară de simulare și a rezultatelor experimentale proprii.

A fost stabilită o capacitate de prelucrare de 10 kmoli/h acid lactic în cazul esterificărilor directe și 1,3 t/h producție de izopropil lactat, la obținerea acestuia prin transesterificare.

S-a urmărit:

- ✓ obținerea de puritate mare a esterilor și
- ✓ grade de recuperare cât mai mari ale esterilor din efluentul reactorului,

în condiții de consumuri energetice cât mai mici.

Schemele tehnologice sunt concepute cu recuperarea compuşilor nereacționați și recircularea lor la reactor, aceasta având un impact pozitiv asupra gradului de recuperare și, în consecință, asupra randamentelor de produse, dar având impact asupra consumurilor energetice ale instalației.

Simulările efectuate în cadrul acestei lucrări confirmă faptul că procesul de distilare reactivă se poate aplica, cu bune rezultate, la reacțiile de esterificare și transesterificare.

CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU ȘI PERSPECTIVE

Tema lucrării „Studii comparate de distilare reactivă în procese de esterificare și eterificare” este una generoasă întrucât, datorită importanței sale, procesul de distilare reactivă este în plină dezvoltare.

Ca urmare a studiului de literatură și a celor experimentale efectuate în această lucrare, precum și a concluziilor care au rezultat din acestea, au fost aduse unele contribuții la cunoașterea în domeniu, după cum urmează:

1. Studiul de literatură și simulările în CHEMCAD au arătat că procesul de distilare reactivă aplicat izolat este totuși un mare consumator de energie, cu toate avantajele integrării termice și intensificării procesului chimic, ***tendința actuală fiind de includere a distilării reactive într-un proces hibrid și optimizarea schemelor de proces rezultate***; unele îmbunătățiri au fost incluse în prezenta lucrare în schemele tehnologice propuse: cuplarea cu pervaporarea, separarea la presiuni diferite (*pressure swing reactive distillation*).
2. ***Studiul experimental de esterificare și transesterificare pentru obținerea esterilor acidului lactic au fost efectuate în sistem de distilare reactivă, ceea ce s-a întâlnit rar în literatură***, marea majoritate a studiilor experimentale de esterificare făcându-se pentru

obținerea esterilor acidului acetic, pe când cele pentru obținerea esterilor acidului lactic fuseseră realizate fie experimental, în reactoare închise, fie teoretic, în diferite medii de simulare.

3. Studiile experimentale de esterificare și transesterificare **au permis cuantificarea influenței pe care o au factorii de proces asupra rezultatelor acestuia**, prin modele matematice robuste, verificate din punct de vedere statistic; aceste modele permit prezicerea randamentului de produs principal în funcție de acești factori. **Magnitudinea coeficienților modelului matematic a permis identificarea factorilor care controlează procesul**. Astfel, s-a găsit că cele mai importante variabile ale procesului sunt **raportul molar al reactanților și numărul de talere teoretice** din coloană, pe când concentrația de catalizator este un factor minor, ea putând fi prestabilită între anumite limite uzuale.

4. Studiul eterificării *in situ* a olefinelor din benzina de cracare catalitică, cu diferiți alcooli în sistem de distilare reactivă, a dovedit în premieră că **eterificarea cu izopropanol are rezultate la fel de bune ca și eterificarea cu alcoolii inferiori, mărindu-se cifra octanică a benzinei cu două unități**, în urma eterificării. Accesul la o metodă de analiză cromatografică GC performantă, cu analizor special (pe aparatul AC Reformulyzer® M3 Analyzer) a permis **calcularea conversiilor olefinelor și cicloolefinelor precum și explicarea influenței acestora asupra cifrelor octanice** ale produselor.

5. Au fost propuse scheme tehnologice pentru obținerea esterilor metil și izopropil ai acidului lactic. **Pentru simularea în ChemCad** a secvenței de distilare reactivă din schemă, **au fost utilizate date experimentale proprii și date cinetice din literatură**, iar simulările au explorat procesul dincolo de limitele studiilor experimentale, rezultând importante concluzii practice, cu optimizarea schemelor după criteriul consumurilor energetice.

Tema de cercetare deschide oportunități pentru alte studii experimentale, ca de exemplu:

- esterificarea 2-fenil etanolului cu acidul propionic în sistem de distilare reactivă, cu obținere de fenil propionat, un important intermediar în industria cosmetică;
- obținerea unor acetati și a unor levulinați cu masă moleculară mai mare, prin transesterificare în sistem de distilare reactivă cuplată cu pervaporare;
- experimentarea eterificării **in situ** a olefinelor din benzina de cracare catalitică, într-un proces continuu.

Simulările proceselor studiate vor fi efectuate pentru îmbunătățirea schemelor tehnologice și pentru optimizarea performanțelor proceselor.

DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRILOR ȘTIINȚIFICE

Pe parcursul stadiului doctoral, rezultatelor cercetărilor științifice au fost materializate prin publicarea unor articole de specialitate și comunicarea unor lucrări științifice după cum urmează:

A. Articole în reviste cotate ISI:

1. ȚAGA (SĂPUNARU), O.V, KONCSAG, C.I., MARES, A.M., JINESCU, G., Isopropyl lactate obtaining by esterification in a reactive distillation system, Rev. Chim. (Bucharest), 69, no. 12, 2018, p. 3423, **FI (pe 2017)=1,412, SRI=0,164**.

2. ȚAGA (SĂPUNARU), O. V., KONCSAG, C. I., SIVRIU, A. M., JINESCU, G., Isopropyl lactate obtaining by transesterification in reactive distillation system, Rev. Chim. (Bucharest), 70, no. 1, 2019, in press, **FI (pe 2017)=1,412, SRI=0,164**

3. ȚAGA (SĂPUNARU), O.V, KONCSAG, C.I., JINESCU, C., MARES, A.M., Simulation and optimization of isopropyl lactate manufacturing process, Rev. Chim. (Bucharest), 2019, in press, **FI (pe 2017)=1,412, SRI=0,164.**

FI (TOTAL)= 1,412+1,412+1,412= 4,23;

SRI (TOTAL) = 0,492

B. Articole în reviste indexate în BDI:

1. ȚAGA (SĂPUNARU), O. V., KONCSAG, C. I., JINESCU, G – The study of lactic acid esterification with methanol through reactive distillation, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Material Sciences, **79(3)**, 2017, p.37-48.

C. Lucrări comunicate, cu rezumatul publicat în volumele conferințelor naționale și internaționale

1. Țaga (Săpunaru), O. V., Koncsag, C. I., Mares, A. M., Sivriu, A. M., Jinescu, G., Optimization of the lactic acid esterification in reactive distillation process, 4th International Conference on Chemical Engineering, 30 octombrie – 2 noiembrie 2018, Iași, Romania, *Book of abstracts*, S1-32.
2. Țaga (Săpunaru), O., Koncsag, C. I., Mares, A. M., Jinescu, G., Process design for etherification of FCC gasoline's olefine in situ, International Symposium of Chemical Engineering and Materials, SICHEM, 6-7 septembrie 2018, Bucuresti, *Book of abstracts*, p. 80.
3. Țaga (Săpunaru) O., Koncsag, C.I, Jinescu, G., Performing esterification reactions through reactive distillation, Conferinta Internationala "Chimia", 24-26 mai 2018, Constanta, *Book of abstracts*, Vol. 3 , p.78.
4. Țaga, (Săpunaru) O., Brânzei, M., Pascu, S., Jinescu, G., & Koncsag, C. I. - Simulation of reactive distillation process for enhancing the octane number of gasolines, SICHEM–Bucuresti, 8-9 septembrie 2016, *Book of abstracts* , 92.
5. Țaga, (Săpunaru) O., Pascu, S., Brânzei, M., Koncsag, C. I., & Jinescu, G. - Augmenter l'octane de l'essence par etherification in situ, Le Neuvième Colloque Franco – Roumain De Chimie Appliquée, CoFroCA, 29 iunie – 2 iulie 2016, Clermont Ferand, Franta, *Book of abstracts*, p. 191.
6. Branzei, M., Țaga (Săpunaru) O., Koncsag, C.I, Influence of azeothopy on the etherification in situ of FCC gasoline, Conferinta Internationala "Chimia", 26-28 mai 2016, Constanța, *Book of abstracts*, PD4, p.67.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

6. Țaga, (Săpunaru) O.V., Intensificarea proceselor de esterificare prin distilare reactivă, Disertație, Universitatea Ovidius din Constanța, 2018;
7. Luyben, W. L., & Yu, C.-C., Reactive distillation design and control, NJ, UnitedStates: Wiley: UnitedStates: Wiley, 2008;
15. L.A. Smith, US 4215011, 1980;
17. Sharma, M. M., Mahajani, S. M., Industrial applications of reactive distillation, in: K. Sundmacher, A. Kienle (Eds), Reactive Distillation, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pp. 3-29;
36. Luyben W.L., Principles and case studies of simultaneous design, First Edition, John Wiley & Sons, 2011;
42. Taylor, R, Krishna, R., Modelling reactive distillation, Chem Eng Sci, 55, 2000, p. 5183–5229;

58. Clary, J.J., Feron, V.J., van Velhuijsen, J.A., Safety assessment of lactate esters, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 27, 1998, p. 88–97;
59. Stoye, D., Solvents, in: Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, vol. A 24, 5th revised ed., VCH Verlagsgesellschaft, 1993, p. 448–454, 481, 494;
91. Țaga (Săpunaru), O. V., Koncsag, C., Jinescu, G., The study of a lactic acid esterification with methanol through reactive distillation, *UPB Scientific bulletin, series B: Chemistry and Material Sciences*, 79 (3), 2017, p.37-48;
92. Toor, A. P., Sharma M., Sakshi Th., Wanchoo, R.K., Ion-exchange Resin Catalyzed Esterification of Lactic Acid with Isopropanol: a Kinetic Study *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 6 (1), 2011, p. 39-45;
123. Su, W., & Chang, J., Modelling and simulation of tubular reactor in the tert-amyl methylether synthesis process. *Ind Eng Chem Res*, 39, 2000, p. 4140–4147;
130. Lei, Zh., Zhang, H., Liu, J.-J., Yang, B.-L., Synthesis of *tert*-amyl ethyl ether for gasoline additive, *Energy Procedia*, 75, 2015, p. 3265 – 3270;
135. Pera-Titus, M., Bausach, M., Tejero, J., Iborra, M., Fite, C., Cunill, F., Izquierdo, J. F., Liquid-phase synthesis of isopropyl tert-butyl ether by addition of 2-propanol to isobutene on the over sulfonated ion-exchange resin Amberlyst-35, *Applied Catalysis A: General*, 323, 2007, p. 38–50;
137. Thiel, C., Sundmacher, K., Hoffmann, U., Residue curve maps for heterogeneously catalysed reactive distillation of fuel ethers MTBE and TAME, *Chem. Eng. Sci.*, 52, 1999, p. 993–1005;
138. Subawalla, H., Fair, J.R., Design guidelines for solid-catalyzed reactive distillation systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1999, p. 3606–3709;
139. Soto, R., Fité, C., Ramírez, E., Tejero, J., Cunill, F., Effect of water addition on the simultaneous liquid-phase etherification of isobutene and isoamylenes with ethanol over amberlyst 35, *Catalysis Today*, 256, 2015, p. 336–346;
150. Pascu, S., Eterificarea *in situ* a benzinelor de caracare catalitica, Disertație, Universitatea Ovidius din Constanța, 2015;
151. Brînzei, M., Pascu, S., Using alcohols as etherification agents for boosting the octane number of gasolines. XIII International Conference Students for Students UBB Cluj Napoca: Book of Abstract, 2015, p. 112-113;
152. M.Brînzei, Application of reactive distillation in oil refineries, Dissertation, Ovidius University of Constanța, 2016;
155. Thotla, S., Mahajani, S., Reactive distillation with side draw, *Chemical Engineering and Processing*, 48, 2009, p. 927–937.