

## MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG CỦA CẤU TỬ PHÂN LY TRONG SẢN XUẤT CỒN TUYỆT ĐỐI

Phan Văn Thơm<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Tây Đô

### Thông tin chung:

Ngày nhận: 25/12/2012

Ngày chấp nhận: 20/06/2013

### Title:

Some influent factors of constituent separation in the production of absolute alcohol

### Từ khóa:

Cấu tử phân ly, cồn tuyệt đối, chưng luyện đẳng phí, chưng luyện trích ly, chưng luyện bằng muối, độ bay hơi tương đối, độ hòa tan

### Keywords:

Constituent separation, absolute alcohol, azeotropic distillation, extractive distillation, salt distillation, relative volatility, dissolution

### ABSTRACT

The constituent separation should be used in the production of absolute alcohol. It is the constituent separation which has an enormous influence on the productive process of absolute alcohol.

To have an appropriate constituent dissociation, it should be based on two main methods: (1) the properties of the solution which is made of constituents in the mixture and the constituent dissociation, (2) the properties of constituents in the mixture. The results showed that CaO and The results showed that CaO and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were selected as constituent dissociation. If using CaO.

If using CaO during alcohol distillation, alcohol concentration could achieved 99.4%. If combined CaO and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> together, alcohol concentration could achieve almost 100% alcohol concentration. The result of absolute alcohol concentration was confirmed by GC. The result indicates that local industry of alcohol distillation can use CaO and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as the mixture of constituent dissociation for distilling absolute alcohol well.

### TÓM TẮT

Muốn sản xuất cồn tuyệt đối, ta cần phải dùng cấu tử phân ly. Cấu tử phân ly có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình công nghệ của sản xuất cồn tuyệt đối.

Để chọn lựa cấu tử phân ly, có thể dựa vào hai phương pháp chính: (1) Dựa vào tính chất của dung dịch tạo thành bởi các cấu tử trong hỗn hợp và cấu tử phân ly, hay (2) dựa vào tính chất của các cấu tử trong hỗn hợp. Kết quả nghiên cứu cho thấy, CaO và Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> là 2 cấu tử phân ly đã được chọn.

Nếu quá trình chưng cất sử dụng 1 cấu tử P1 là CaO, nồng độ cồn chỉ có thể đạt được 99,4% cồn. Nếu sử dụng kết hợp 2 cấu tử P1 và P2 là Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nồng độ cồn có thể đạt được gần như tuyệt đối 100%. Kết quả trên đã được kiểm chứng bởi việc phân tích kiểm chứng trên GC. Kết quả trên đã chỉ ra rằng, có thể sử dụng phức hợp 2 cấu tử phân ly là CaO và Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trong chưng cất cồn tuyệt đối.

### 1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Có nhiều phương pháp sản xuất cồn tuyệt đối (John Perry, 1993). Phương pháp hóa học

được tiến hành bằng các phản ứng hóa học thường dùng trong các phòng thí nghiệm, năng suất nhỏ. Phương pháp sử dụng áp suất chân

không khoảng 40 - 70 mmHg. Phương pháp này ít dùng vì quá trình phức tạp, điều kiện tạo chân không khó khăn. Phương pháp dùng màng siêu lọc thì căn cứ vào kích thước và đặc tính của phân tử rượu và nước, chế tạo một loại màng đặc biệt để tách nước ra khỏi rượu. Phương pháp hấp thụ thì dùng một loại dung môi có tính chọn lọc và có đặc tính hóa lý khác xa với êtylic để hấp thụ êtylic, sau đó tiến hành hoàn nguyên dung môi và thu hồi cồn êtylic cao độ. Phương pháp hấp phụ thì sử dụng một chất hấp phụ đặc biệt để hấp phụ hơi êtylic rồi thực hiện quá trình nhả nhằm hoàn nguyên chất hấp phụ và thu hồi êtylic nguyên chất. Phương pháp trích ly là sử dụng quá trình trích ly lỏng - lỏng hay lỏng - rắn, sau đó hoàn nguyên để thu hồi êtylic nguyên chất. Phương pháp chưng luyện là phương pháp phổ biến nhất hiện nay (Võ thị ngọc Tươi, 1993; Nguyễn đình Thương và Nguyễn thanh Hằng, 2000; Robert E. Treybal, 1995). Theo phương pháp này có thể tiến hành chưng luyện đặc biệt, chưng luyện đẳng phí và chưng luyện trích ly. Cả hai phương pháp này đều có đặc điểm chung là sử dụng một cấu tử trung gian gọi là cấu tử phân ly (CTPL) để tạo ra một hỗn hợp đẳng phí với rượu và nước hay liên kết bền vững (liên kết hóa học) hoặc liên kết không bền vững (liên kết vật lý) với nước. Căn cứ vào đặc tính này, ta có thể tách nước ra khỏi rượu êtylic để có được cồn khô. Vì vậy, CTPL có ảnh hưởng rất lớn đến cơ chế và qui trình công nghệ trong kỹ thuật sản xuất cồn tuyệt đối (KOGAH B.Б, 1969).

Tuy nhiên, trong chưng luyện đẳng phí, CTPL thường được sử dụng là ben-zen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), còn trong chưng luyện trích ly, hỗn hợp các

muối vô cơ được dùng làm CTPL như CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## 2 PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐÁNH GIÁ

### 2.1 Đặc điểm chung và vai trò của cấu tử phân ly

#### 2.1.1 Trường hợp chưng luyện đẳng phí (CLDP)

Trong CLDP, CTPL kết hợp với một trong hai cấu tử của hỗn hợp để tạo thành dung dịch đẳng phí có nhiệt độ sôi cực tiểu hay cực đại so với nhiệt độ sôi của các cấu tử trong hỗn hợp.

Hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi cực đại sẽ ra ở đáy tháp chưng luyện, còn sản phẩm ra ở đỉnh tháp. Đối với hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi cực tiểu sẽ đi lên đỉnh tháp, ngưng tụ rồi vào thiết bị phân ly để tách riêng CTPL (đây là trường hợp CTPL và các cấu tử của hỗn hợp đầu không tan vào nhau ở nhiệt độ thường).

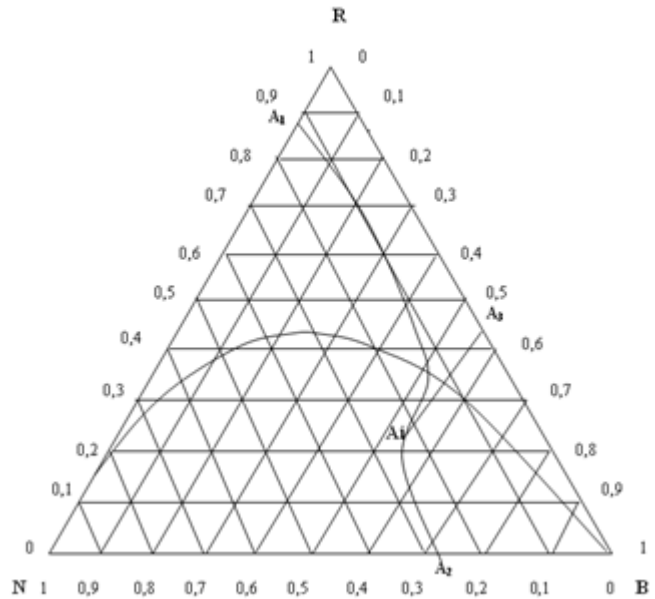
Thường dùng ben zen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) làm CTPL. Ben zen sẽ kết hợp với dung dịch rượu - nước (đồng thể) tạo thành hỗn hợp đẳng phí (dị thể) có nhiệt độ sôi thấp hơn tất cả nhiệt độ sôi của các cấu tử trong hỗn hợp. Thành phần phần mol của dung dịch đẳng phí là: Êtylic 22,8%, nước 23,3%, ben zen 53,9%, КОГАН В.Б, 1969). (Hình 1).

Hỗn hợp đẳng phí này sẽ ra ở đỉnh tháp, ngưng tụ rồi vào thiết bị phân ly và phân tầng theo nguyên tắc trọng lượng. Do đó, ta có thể hồi lưu CTPL về đỉnh tháp để nó thực hiện lại nhiệm vụ từ đầu. Còn cồn khô thì ra ở đáy tháp.

**Bảng 1: Thành phần của dung dịch đẳng phí ở áp suất thường**

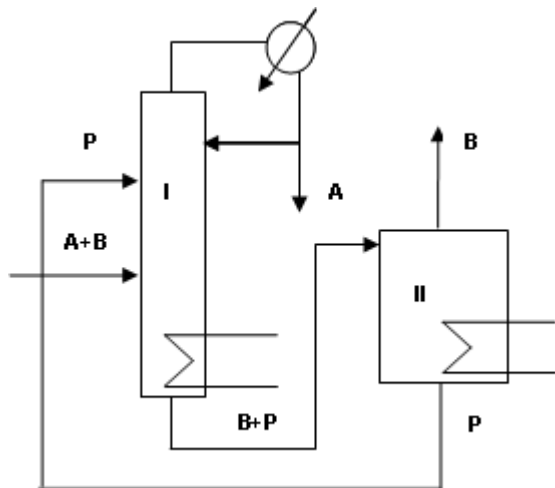
Tên chất	Điểm đẳng phí	Nhiệt độ Sôi °C	Phần trăm khối lượng			Phần trăm mol		
			R	N	B	R	N	B
Êtylic (R)	-	78,3	100	-	-	100	-	-
Nước (N)	-	100	-	100	-	-	100	-
Benzen (B)	-	80,2	-	-	100	-	-	100
R - N	A <sub>1</sub>	78,15	95,57	4,43	-	89,43	10,57	-
B - N	A <sub>2</sub>	69,25	-	8,83	91,17	-	29,50	70,5
R - B	A <sub>3</sub>	68,24	32,37	-	67,63	44,8	-	55,2
R - N - B	A <sub>4</sub>	64,85	18,5	7,4	74,10	22,8	23,3	53,9

**Hình 1: Thành phần hỗn hợp êtylic – nước – ben zen ở áp suất thường**

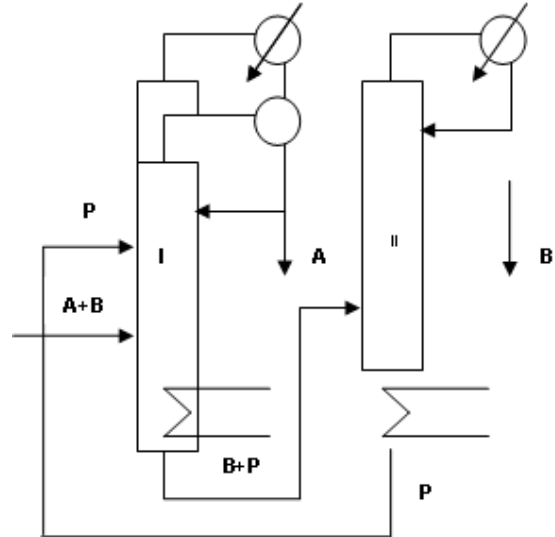


**2.1.2 Trường hợp chưng luyện trích ly (CLTL)**

Trong CLTL, CTPL có độ bay hơi nhỏ hơn độ bay hơi của các cấu tử rượu và nước. CTPL này sẽ kết hợp với một cấu tử của nguyên liệu đầu tạo thành hỗn hợp khó bay hơi và ra ở đáy tháp chưng luyện. Sau đó, nó sẽ được đưa sang tháp thứ hai để hoàn nguyên CTPL theo phương pháp chưng luyện (nếu là hệ thống lỏng - lỏng, xem Hình 2) hay theo phương pháp cô đặc, sây (nếu là hệ thống lỏng - rắn, xem Hình 3).



**Hình 2: Sơ đồ CLTL hệ lỏng - lỏng**



**Hình 3: Sơ đồ CLTL hệ lỏng - rắn**

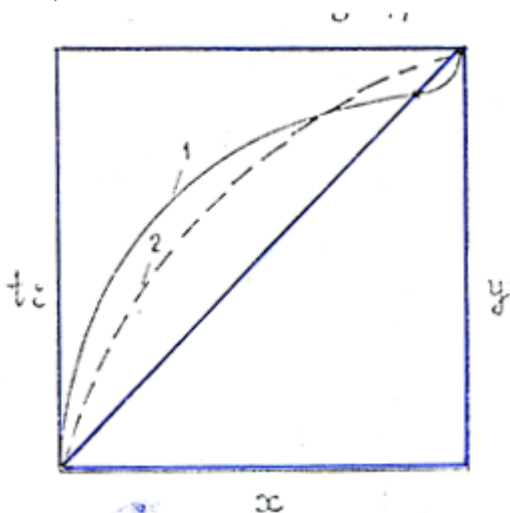
**2.1.3 Trường hợp chưng luyện bằng muối (CLBM)**

CLBM là một dạng của CLTL, nhưng nó có nhiều ưu điểm: Thiết bị đơn giản, tốn ít năng lượng, dễ vận hành, sản phẩm đạt độ tinh khiết cao vì CTPL không bay hơi. Do CTPL không bay hơi nên số cấu tử trong pha hơi ít hơn pha lỏng một cấu tử và ta không thể tính cân bằng như trong CLTL hay CLĐP. Đây là điểm khác cơ bản của CLBM. Thường sử dụng các muối vô cơ để làm CTPL như:  $CaCl_2$ ,

CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl,... ( Robert E. Treybal, 1995).

Sự có mặt của muối đã làm thay đổi trạng thái cân bằng lỏng – hơi và độ bay hơi tương đối của các cấu tử trong dung dịch đầu. Kết quả là đường cong cân bằng được mở rộng ra xa đường  $y = x$  và điểm đẳng phí của dung dịch đầu bị phá hủy.

Như vậy, khi có CTPL thì nó sẽ làm tăng độ bay hơi tương đối lớn nhất ở khu vực của nồng độ có độ bay hơi bé nhất khi chưa có CTPL. Ngược lại, nó sẽ làm tăng độ bay hơi tương đối ở mức ít nhất trong khu vực mà ở đó có độ bay hơi lớn nhất khi không có CTPL (Hình 4).



**Hình 4: Tác dụng của CTPL đến độ bay hơi tương đối**

Đường 1: Đường cân bằng lỏng – hơi của dung dịch rượu – nước khi chưa có CTPL là ben zen.

Đường 2: Đường cân bằng lỏng – hơi của hỗn hợp ba cấu tử rượu – nước – ben zen.

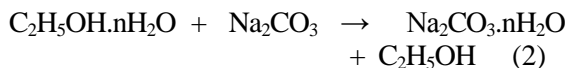
**2.1.4 Trường hợp dùng oxytcanxi làm CTPL**

Oxytcanxi phản ứng hóa học với nước mãnh liệt để tạo thành hydroxytcanxi khá bền và trợ với rượu êtylic (1). Nếu phản ứng đủ và đạt đến cân bằng thì nước trong hỗn hợp đầu hầu như chỉ còn một lượng vô cùng bé. Do vậy, việc tách êtylic ra khỏi hỗn hợp trở nên dễ

dàng. Đây là ưu điểm nổi bật để chúng ta nghiên cứu, xây dựng một qui trình công nghệ và một hệ thống thiết bị đơn giản, rẻ tiền, phù hợp với trình độ sản xuất ở các địa phương.



Tuy nhiên, để sản phẩm thu được có nồng độ cao tuyệt đối, cần bố trí thêm trong dây chuyền công nghệ một bộ phận trung gian - ở đó, sử dụng CTPL thứ hai “loại” sạch nước bằng liên kết vật lý (2).



**2.2 Một số yếu tố ảnh hưởng của CTPL trong CLBM**

Những yếu tố chính dùng để đánh giá ảnh hưởng của muối trong quá trình CLBM thường là: Độ bay hơi tương đối, nồng độ muối, độ hòa tan của muối vào dung dịch...

**2.2.1 Ảnh hưởng của CTPL đến độ bay hơi tương đối**

Qua quá trình nghiên cứu và tính toán đối với hệ 3 cấu tử rượu- nước – CTPL, chúng ta có phương trình chung xác định độ bay hơi tương đối trung bình của hỗn hợp khi có CTPL theo công thức:

$$\log \frac{\alpha_{ptb}}{\alpha_{tb}} = \frac{\phi_{1p} - \phi_{2p}}{1 - X_p} \tag{a}$$

Trong đó:

$\alpha_{ptb}$ ,  $\alpha_{tb}$  : Hệ số bay hơi tương đối trung bình của hỗn hợp hai cấu tử rượu 1 và nước 2 khi có và không có CTPL p.

$\phi_{1p}$ ,  $\phi_{2p}$  : Hàm số trạng thái của cấu tử 1 và 2 đối với CTPL p.

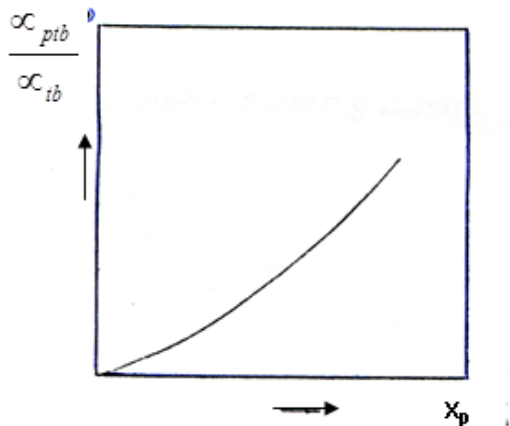
$X_p$  : Nồng độ của CTPL, phần mol.

Phương trình (a) thể hiện CTPL ảnh hưởng đến độ bay hơi tương đối của các cấu tử trong hỗn hợp. Trường hợp CTPL là muối hay oxytcanxi thì giá trị của hàm số trạng thái  $\phi_{2p}$  rất bé nên  $\phi_{1p} - \phi_{2p}$  luôn là một số dương. Như vậy, nếu tăng nồng độ của CTPL thì sẽ làm tăng độ bay hơi tương đối. Tuy nhiên, việc tăng  $x_p$  cũng có một giới hạn nhất định khi độ bay hơi tương đối đã đạt đến giá trị lớn cần

thiết. Điều này cho phép ta tiết kiệm được lượng CTPL và thiết bị có kích thước hợp lý.

2.2.2 Ảnh hưởng của nồng độ muối

Qua thực nghiệm, nhiều nhà khoa học đã khẳng định rằng: Nồng độ muối càng tăng (trong khoảng  $x_p = 0$  đến bão hòa) thì tỉ số  $x_{ptb} / x_{tb}$  càng tăng (Hình 5).



Hình 5: Quan hệ giữa độ bay hơi trung bình và nồng độ của CTPL

2.2.3 Ảnh hưởng của độ hòa tan

Kết quả nghiên cứu của nhà bác học KоГАН cho thấy: Các muối hòa tan trong nước tốt hơn trong rượu êtylic thì sẽ làm tăng áp suất hơi của rượu và ngược lại.

Ta có mối quan hệ sau:

$$O_a = K_s \cdot S \tag{b}$$

Hay  $O_a = \alpha_p - \alpha \tag{c}$

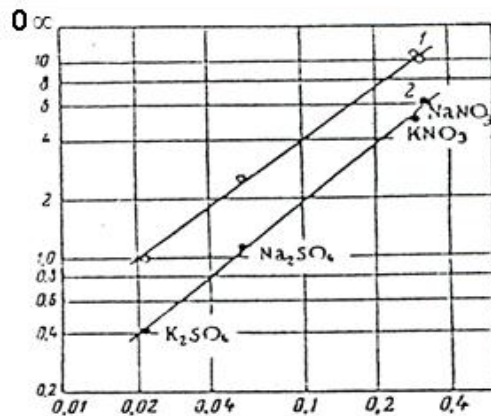
Trong đó :

$O_a$  : Ảnh hưởng của độ hòa tan.

$K_s$  : Hệ số hòa tan.

$\alpha, \alpha_p$  : Độ bay hơi tương đối khi không có và có CTPL.

$S$  : Độ hòa tan của muối trong nước, mol muối / mol nước.



Hình 6: Quan hệ giữa  $O_a$  và  $S$  của hệ rượu êtylic – nước ở 80°C

Đường 1 : Có 20 % khối lượng rượu  
Đường 2 : Có 30 % khối lượng rượu

Thực tế qua nhiều thí nghiệm, các tác giả nhận thấy: Nhìn chung, khi thêm muối vào hỗn hợp hai cấu tử thì áp suất hơi của cấu tử nào hòa tan muối tốt hơn sẽ giảm và ngược lại. Nhưng cũng có trường hợp không đúng qui luật đó như khi cho muối NaCl (hay NH<sub>4</sub>Cl) vào dung dịch rượu êtylic - nước thì NaCl tan trong nước ít hơn nhưng lại làm tăng độ bay hơi của rượu nhiều hơn. Kết luận này rất có ích cho công trình nghiên cứu của chúng ta khi mà việc lựa chọn CTPL hầu như không tan trong nước.

2.2.4 Các ảnh hưởng khác

Ảnh hưởng của CTPL là muối đối với quá trình tách nước ra khỏi dung dịch rượu - nước rất phức tạp. Nhiều tác giả còn nêu lên những kết luận trái ngược nhau về ảnh hưởng của các đặc trưng tính điện của ion muối, thành phần và tính chất của dung dịch lên độ bay hơi tương đối của các cấu tử trong hỗn hợp.

Có thể nói, những kết luận ấy chỉ phù hợp với những trường hợp nghiên cứu riêng biệt. Đây có thể là một khoảng trống rộng lớn để các nhà khoa học trẻ tìm tòi sáng tạo và khẳng định lấy mình.

### 3 KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

Cồn tuyệt đối (còn gọi là cồn khô) là một loại nguyên liệu được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành kinh tế quốc dân. Công nghiệp chế tạo cồn khô đang phát triển mạnh mẽ trên thế giới vì nó gắn liền với ngành công nghiệp hóa học, thực phẩm, y học...

Ở nước ta, trước đây thường nhập cảng cồn tuyệt đối. Hiện nay, đã có một vài nơi sản xuất cồn khô với qui mô nhỏ, giá thành khá cao và chất lượng chưa thật tối ưu. Riêng ở khu vực đồng bằng sông Cửu Long hầu như chỉ sản xuất thủ công, năng suất bé, chất lượng thấp. Việc nghiên cứu, xây dựng một qui trình sản xuất tối ưu có ý nghĩa về mặt khoa học và mang lại hiệu quả kinh tế cao là phương pháp cần lựa chọn.

Có rất nhiều phương pháp sản xuất cồn khô. Nhưng phương pháp đơn giản, dễ ứng dụng cho công nghiệp địa phương là phương pháp “chung đơn giản” mà không có “luyện”. Phương pháp này dùng CTPL không bốc hơi mà chỉ tách nước ra khỏi rượu (etyllic) bằng đồng thời liên kết hóa học (bậc 1) và liên kết vật lý (bậc 2). Ta có thể gọi phương pháp mới này là phương pháp “Hóa- Lý kết hợp”. Muốn vận hành tốt phương án này phải cần sử dụng CTPL đặc biệt và điều quan trọng là phải biết những yếu tố ảnh hưởng của CTPL trong quá trình sản xuất.

Sự có mặt của CTPL đã làm thay đổi trạng thái cân bằng lỏng – hơi. Nó làm thay đổi độ bay hơi tương đối của các cấu tử trong dung dịch đầu, nhằm mở rộng đường cân bằng ra xa đường  $y = x$  để dễ tách hoặc phá điểm đẳng phí.

Muốn tăng độ bay hơi tương đối của một trong những cấu tử tạo thành hỗn hợp, thì hệ hai cấu tử tạo thành hỗn hợp đó phải có một cấu tử kết hợp với CTPL thành một hỗn hợp mới có sai lệch dương lớn hơn hay sai lệch âm bé hơn so với hệ tạo thành của cấu tử thứ hai và CTPL.

Ngoài ben zen, các muối vô cơ trong thực tiễn đã sử dụng, có điều kiện nên đi tìm những CTPL nào có ảnh hưởng tốt đến quá trình thay đổi độ bay hơi tương đối của dung dịch rượu – nước để đưa vào sản xuất có hiệu quả hơn là điều đang mong đợi đối với các nhà khoa học trẻ.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ thị ngọc Tươi, 1993. Các quá trình truyền khối. Nhà xuất bản KHKT, Hà Nội.
2. Trần thị Mai, Nguyễn đình Soa, 1976. Hóa chất tinh khiết. Nhà xuất bản KHKT, Hà Nội.
3. Đỗ văn Đài, Nguyễn trọng Khuông, ... 2006. Sổ tay quá trình và thiết bị công nghệ hóa học T1, T2. Nhà xuất bản KHKT, Hà Nội.
4. Nguyễn đình Thương, Nguyễn thanh Hằng, 2000. Công nghệ sản xuất và kiểm tra cồn etylic. Nhà xuất bản KHKT, Hà Nội.
5. John Perry, 1993. Chemical engineers handbook.
6. Robert E. Treybal, 1995. Mass- Transfer operation. Third edition.
7. КОГАН В.Б, 1969. Солевя ректификация. Москва.
8. Перру дж. Справочник химика, I, II (1963), III (1964), V (1966), госхимиздат, Москва.