

بررسی امکان شکست نقطه آزنوتروپ ترکیب بوتانول و هپتان به وسیله حلال اتکتیک عمیق

حامد صداقت‌زادگان اصفهانی^۱، کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر ■ کیوان طریقتی، کارشناسی ارشد مهندسی شیمی معاونت نظارت بر تولید گاز شرکت ملی نفت ایران

چکیده

استخراج مایع مایع یکی از روش‌های معمول و مطلوب جداسازی برای جداسازی ترکیبات آزنوتروپ‌دار در صنایع نفت و پتروشیمی است که موجب صرفه‌جویی بسیار زیادی در انرژی و منابع مالی نسبت به فرآیندهای مرسوم نظیر تقطیر می‌شود. در این فرآیند جداسازی عامل استخراج باید برای ماده موردنظر (جز استخراج‌شونده) نسبت به سایر اجزای موجود در مخلوط حلالیت بیشتری داشته باشد بنابراین، تعیین یک عامل استخراج مناسب، کلیدی برای یک فرآیند جداسازی صددرصدی و کامل خواهد بود، انتخاب یک حلال مناسب کلیدی برای فرآیند استخراج است. در این پروژه، حلال اتکتیک عمیق به‌عنوان حلال برای استخراج بوتانول انتخاب شد، داده‌های تعادل برای سیستم هپتان+بوتانول+DES^۱ در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه کلوین و فشار اتمسفریک اندازه‌گیری شده است. ظرفیت استخراج DES در جداسازی بوتانول از مخلوط هپتان+بوتانول با استفاده از روش انتخابی و نسبت توزیع حلال برآورد شده است و تاثیر ساختار و آنیون بر کارایی استخراج به‌کمک حلال اتکتیک پایین مورد بررسی قرار گرفته است. داده‌های آزمایش استخراج مایع مایع با مدل‌های NRTL^۲ همبستگی داشتند.

اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۸/۱۲/۱۳

تاریخ ارسال به داور: ۹۸/۱۲/۱۶

تاریخ پذیرش داور: ۹۹/۰۱/۰۶

واژگان کلیدی:

استخراج مایع مایع، حلال اتکتیک پایین، حلالیت، جداسازی.

مقدمه

بررسی قرار داده‌اند. [۱۶ و ۱۵] حلال‌های اتکتیک پایین می‌تواند به‌عنوان نسل جدیدی از حلال‌های یونی متشکل از مخلوطی از دو یا چند ترکیب که یکی از آنها یک نمک، دارای نقطه ذوب پایین‌تر از هر یک از اجزای سازنده‌ی خود است، در موارد خاص، از نقطه ذوب صرف‌نظر می‌شود و دمای انتقال شیشه را در نظر می‌گیرند. [۷ و ۵] تعدادی از نویسندگان به‌عنوان یک نتیجه، اصطلاح "دمای انتقال ذوب مخلوط" را برای این مواد در نظر می‌گیرند. علت تشکیل نمک در حالت مایع در دمای اتاق، ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین انتقال‌دهنده پیوند هیدروژن^۳ (HBD) و گیرنده پیوند هیدروژن^۴ (HBA) است که معمولاً آنیون هالید موجود در نمک است [۱۰ و ۸] کاهش نقطه‌ی انجماد مخلوط به‌دلیل تشکیل سوپر مولکول‌های اهداکننده پیوند یون است که انرژی آزاد فاز جامد را در مقایسه با فاز مایع تغییر می‌دهد. [۹] در حال حاضر محققان از حلال اتکتیک پایین برای جداسازی به روش استخراج مایع مایع استفاده کرده‌اند. در جهان گسترده علم و تکنولوژی امروزی حلال‌های اتکتیک پایین به‌عنوان جایگزینی ارزان‌قیمت و جذاب به‌جای حلال‌های معمولی و غیرمتمعارفی مانند مایعات یونی^۵ (ILs) هستند. حلال‌های اتکتیک پایین بسیاری از ویژگی‌های مایعات یونی مانند فراریت کم، پایداری حرارتی بالا را به اشتراک می‌گذارند، علاوه بر این خصوصیات، حلال‌های اتکتیک پایین دارای مزایای جالب دیگری نیز هستند. با توجه به قیمت پایین مواد اولیه، هزینه تولید کمتری دارند. در آب بی‌اثر هستند و اکثر حلال‌های اتکتیک پایین سنتز شده غیرسمی و سازگار با محیط هستند. [۱۳ و ۱۲] در

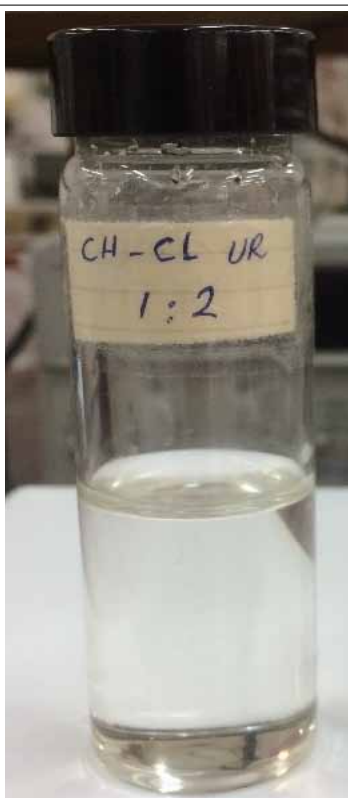
حلالی که در استخراج مورد استفاده قرار می‌گیرد باید دارای ویژگی‌هایی مانند، ویسکوزیته پایین، انتخاب‌پذیری بالا، احیای آسان، غیرسمی، فراریت پایین و سازگار با محیط‌زیست باشد. [۱] در مقایسه با حلال قدیمی، DESs (حلال‌های اتکتیک پایین) به‌عنوان یک نوع حلال امیدوارکننده به‌دلیل ویژگی‌های فوق‌العاده‌ای که دارند، در نظر گرفته می‌شوند. [۳ و ۲] در حال حاضر مقالات بسیاری وجود دارد که از DESها به‌عنوان حلال‌های سبز و سازگار با محیط‌زیست در جداسازی مخلوط آزنوتروپیک استفاده کرده‌اند. برای مثال رودریگز و همکاران [۴] از حلال اتکتیک پایین در جداسازی بنزن و هگزان استفاده کرده‌اند و به این نتیجه رسیده‌اند که ترکیبات آروماتیک نسبت به آلیفاتیک‌ها حلالیت بیشتر در حلال اتکتیک پایین دارند. گویلیسن و همکاران [۵] جداسازی بوتانول از هپتان را به‌کمک چهار مایع یونی بررسی کرده‌اند، نتایج تجربی آنها نشان می‌دهد که جداسازی خوبی انجام داده‌اند و به ترتیب HMIM-OTf بیشترین و HMIM-BF₄ کمترین جداسازی را در میان حلال‌های انتخاب شده انجام داده‌اند. ساین و همکاران از حلال اتکتیک عمیق برای استخراج استن از محلول‌های آبی استفاده کرده‌اند. [۱۱] گارسیا و همکاران مدل‌سازی جداسازی مخلوط بنزن+آلکان را به‌وسیله حلال اتکتیک پایین مورد بررسی قرار داده‌اند. [۱۴] احمد و همکاران جداسازی هگزادکان+ترکیب گوگردار را به روش جداسازی مایع مایع به‌کمک حلال اتکتیک پایین انجام داده‌اند. [۱۵] شافر و همکاران جداسازی مخلوط اتانول+آب را به‌وسیله حلال اتکتیک پایین در دماهای مختلف مورد

* نویسنده عهد‌دار مکاتبات (sedghatzadegan.aut.ac.ir)

زمان ۱۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم تا خشک شود، کولین کلراید و اوره عاری از رطوبت به کمک ترازوی دیجیتالی (Denver Instrument, Model SI-234) وزن شده و به ترتیب با نسبت‌های مولی ۱:۲ (یک مول کولین کلراید و دو مول اوره) در داخل ویال ۲۵ میلی‌لیتری درب بسته ریخته و به مدت ۳ ساعت روی استیتر با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود تا تمام جامد داخل ظرف به مایعی شفاف و یکدست تبدیل شود. تصویر حلال ساخته شده در شکل ۱ نشان داده شده است. [۲۱ و ۲۰]

۴- فرآیند استخراج مایع مایع

مقادیر مشخصی از حلال اتکتیک پایین به همراه هپتان و بوتانول در داخل ویال ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد، ظرف مخلوط برای مدت زمان ۲ ساعت و دمای ۲۹۸ درجه کلوین بروی استیتر (مشخصات دستگاه استیتر: IKA KS 4000 i-control with temperature stability of ± 0.1 K با سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. بعد از مرحله اختلاط باید به محلول‌ها زمان داده شود تا به تعادل برسند و عملیات استخراج به‌طور کامل انجام شود. به این منظور محلول‌ها برای مدت زمان ۲۴ ساعت در داخل دستگاه انکوباتور قرار داده شد. بعد از رسیدن به تعادل نمونه‌برداری



شکل ۱ | حلال اتکتیک ساخته شده

این پژوهش از حلال اتکتیک پایین که شامل کولین کلراید و اوره است، برای جداسازی بوتانول از مخلوط هپتان+بوتانول استفاده شده است. از روش حرارت دادن برای سنتز حلال اتکتیک پایین استفاده شده و همچنین خواص نظیر ویسکوزیته، کشش سطحی و دانسیته، ویسکوزیته نفوذ حرارتی بررسی شده است. [۱۶، ۱۴، ۱۵]

۲- مواد شیمیایی

تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش بدون تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هپتان و بوتانول از شرکت سیگما-آلدریج^۲ به ترتیب با درصد خلوص $99.9 < 100$ درصد و $99.8 < 100$ درصد تهیه شد و تمام خلوص توسط GC بررسی شد. کولین کلراید و اوره (با درصد خلوص وزنی بالای ۹۸ درصد) از شرکت سیگما-آلدریج خریداری و قبل از استفاده در آن خلا خشک شده است. مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه در جدول ۱ ذکر شده‌اند. [۱۷]

۳- تهیه حلال

کولین کلراید به شدت جاذب رطوبت است و می‌بایست رطوبت داخل آن گرفته شود، برای این منظور مقدار مورد استفاده از کولین کلراید را برای مدت

جدول ۱ | خصوصیات نانوذرات مورد استفاده

وزن مولکولی (g/mol)	شرکت سازنده	ساختار	ماده شیمیایی
۱۰۰/۲۱	سیگما-آلدریج	<chem>CCCCC</chem>	هپتان
۷۴/۱۲۱	سیگما-آلدریج	<chem>CCCCO</chem>	بوتانول
۱۳۹/۹۶	سیگما-آلدریج	<chem>[N+](C)(C)CCO</chem>	کولین کلراید
۶۰/۰۶	سیگما-آلدریج	<chem>NC(=O)N</chem>	اوره

جدول ۲ | مشخصات دستگاه GC

ستون	Varian CP-SIL 5CB
دمای ستون آون	۳۱۳/۲ درجه کلوین برای مدت زمان ۲ دقیقه
گاز حامل	هلیوم
شدت جریان	۳ میلی‌لیتر بر دقیقه
دمای تزریق	۵۴۸/۲ درجه کلوین
دمای شناساگر	۴۷۸/۲ درجه کلوین

$$\frac{1 - W_{AA}}{W_{AA}} = K \left[\frac{1 - W_{BB}}{W_{BB}} \right]^b \quad (1)$$

که W_{AA} ، غلظت (کسر وزنی) ماده A (جز غیر آروماتیک) در فاز A یا فاز باقیمانده (فاز غنی از ماده A) و W_{BB} غلظت ماده B (حلال) در فاز B یا فاز استخراج شده (فاز غنی از حلال) هستند k و b ثابت‌های این معادله هستند. مختصات لگاریتمی این معادله به صورت یک خط راست است. رابطه ۱ برای سیستم آروماتیک+آلیفاتیک+حلال اتکتیک پایین به صورت زیر تعریف می‌شود: [۲۳]

$$\frac{1 - W_{Aliphatic}}{W_{Aliphatic}} = K \left[\frac{1 - W_{DES}}{W_{DES}} \right]^b \quad (2)$$

و با لگاریتم‌گیری از دو طرف معادله خواهیم داشت:

$$\ln \left(\frac{1 - W_{Aliphatic}}{W_{Aliphatic}} \right)^I = a + b \ln \left(\frac{1 - W_{DES}}{W_{DES}} \right)^{II} \quad (3)$$

که در رابطه‌ی بالا I معرف فاز بالا و II معرف فاز پایین است. این معادله، معادله خط راستی با شیب b و عرض از مبدأ a است. همچنین هند^۱ رابطه زیر را برای اثبات همبستگی داده‌های تعادلی پیشنهاد داد:

$$\frac{W_{AA}}{W_{CA}} = K \left[\frac{W_{CB}}{W_{BB}} \right]^b \quad (4)$$

که W_{CA} کسر وزنی ماده C (ماده آروماتیک) در فاز A (فاز غنی از ماده A) و W_{CB} کسر وزنی ماده C در فاز B (فاز غنی از حلال)، k و b ثابت‌های

از هر فاز به کمک سررنج انجام شد. تجزیه و تحلیل ترکیب با استفاده از یک کروماتوگرافی گاز Variant ۴۳۰ (GC) مجهز به یک آشکارساز یونیزاسیون شعله انجام شد. در فاز بالا هیچ اثری از حلال اتکتیک پایین وجود ندارد. مشخصات دستگاه GC در جدول ۲ آمده است. [۲۳]

نمونه‌گیری سه مرتبه اندازه‌گیری شد و انحراف معیار نسبی کمتر از ۵ درصد به دست آمد. با استفاده از مقدار دانسیته فاز پایین و حجم این فاز که قبلاً محاسبه شده بود، می‌توان جرم مواد در فاز پایین را محاسبه کرد. از کم کردن جرم مایع یونی از جرم فاز پایین می‌توان مجموع جرم اجزای آلیفاتیک و آروماتیک در فاز پایین را محاسبه کرد. اختلاف جرم اجزای آلیفاتیک و آروماتیک موجود در خوراک با جرم همین مواد در فاز پایین برابر با مجموع جرم مواد آلیفاتیک و آروماتیک در فاز بالا است. [۲۳] با داشتن جز جرمی هر ماده و مجموع جرم‌های دو ماده، جرم آلیفاتیک و آروماتیک به‌طور جداگانه در فاز بالا محاسبه شد. سپس با استفاده از روابط موازنه جرم، جرم اجزا در فاز پایین مشخص شد.

۵- مدل ترمودینامیکی

معقول بودن داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده را می‌توان با استفاده از روابط تجربی اتمر-توماس و هند مورد بررسی قرار داد. اتمر-توبیاس نشان دادند که داده‌های تعادلی مایع مایع در سیستم سه جزئی از این رابطه پیروی می‌کند. [۲۴]

شماره محلول	فاز بالا (عاری از حلال - Raffinate)		فاز پایین (فاز غنی از حلال - Extract)		
	بوتانول	هپتان	بوتانول	هپتان	حلال اتکتیک پایین
۱	۱۷/۰۴	۸۲/۹۶	۱۸/۳۱	۱۹/۳۷	۶۲/۳۲
۲	۲۳/۹۷	۷۶/۰۳	۲۷/۳۸	۱۷/۴۷	۵۵/۱۵
۳	۲۸/۷۰	۷۱/۳۰	۳۲/۱۰	۱۷/۰۲	۵۰/۸۵
۴	۳۱/۵۵	۶۸/۴۵	۳۴/۳۷	۱۷/۰۲	۴۸/۶۱
۵	۴۰/۴۹	۵۹/۵۱	۴۰/۰۷	۱۷/۳۳	۴۲/۶۰
۶	۴۷/۳۴	۵۲/۶۶	۴۲/۴۸	۱۷/۰۸	۴۰/۴۴
۷	۵۷/۵۳	۴۲/۴۷	۴۸/۰۴	۱۷/۲۸	۴۰/۴۴
۸	۶۳/۱۶	۳۶/۸۴	۵۰/۶۴	۱۶/۲۲	۳۴/۶۸
۹	۶۹/۷۱	۳۰/۲۹	۵۶/۲۸	۱۵/۶۶	۲۸/۰۶
۱۰	۷۸/۶۸	۲۱/۳۲	۶۰/۰۰	۱۴/۸۸	۲۵/۱۲

برهم کنش‌های بین جفت مولکول‌ها ۱-۲، ۱-۳ و ۲-۳ را مشخص می‌کنند. کم بودن روابط ترودینامیکی برای یک سیستم سبب می‌شود که نتوانیم یک دسته پارامترهای دو تایی برهم کنش منحصر به فرد را به دست آوریم. اندرسون [۲۳] در محاسباتش نشان داد که در یک سیستم مشخص دسته پارامترهای مختلفی وجود دارند که هر کدام می‌توانند به خوبی داده‌های آزمایشگاهی را پیش‌بینی کنند. اگرچه در عمل، بدون توجه به اینکه چه مقدار و به چه اندازه داده‌ها خوب و زیاد هستند و همچنین بدون توجه به اینکه چه مقدار مدل انتخابی برای g^E مناسب است، همواره مقداری ابهام در پارامترهای دو تایی وجود دارد. در عمل هیچ دسته از پارامترهای دو تایی کاملاً عاری از خطا نیستند و هیچ مدلی نیز کامل نیست، بنابراین مشخص کردن یک دسته واحد از پارامترهای دو تایی امکان‌پذیر نیست. [۲۳]

همچنین به روش محاسباتی نیاز است که اجازه استفاده از داده‌های سه تایی را در تخمین پارامترها به ما بدهد، به گونه‌ای که سیستم سه تایی به خوبی نشان داده شود. از آنجایی که خطوط رابط معمول‌ترین و قابل‌حصول‌ترین فرم داده‌های سه تایی هستند، از خطوط رابط سه جزیی به دست آمده از آزمایشات، جهت مشخص کردن پارامترهای دو تایی بهینه استفاده می‌شود. قابل ذکر است که در فشارهای معمولی و در شرایطی دور از شرایط بحرانی، تعادلات مایع مایع به تغییرات فشار حساس نیستند.

جهت تخمین پارامترهای مدل ضریب فعالیت، می‌توان از یک تابع هدف استفاده کرد. حداقل کردن تابع هدفی که بیان‌کننده مجموع مجذور تفاضل بین فعالیت‌های هر جزء در هر فاز است می‌تواند برای محاسبه پارامترهای مدل ضریب فعالیت به ما کمک کند این تابع هدف به صورت این معادله بیان می‌شود: [۲۶]

این معادله هستند.

این رابطه برای سیستم جداسازی آروماتیک-آلیفاتیک-حلال اتکتیک به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{W_{Aliphatic}}{W_{Aromatic}} = K \left[\frac{W_{Aromatic}}{W_{DES}} \right]^b \quad (5)$$

و با لگاریتم‌گیری از دو طرف معادله خواهیم داشت:

$$\ln \left(\frac{1 - W_{Aliphatic}}{W_{Aromatic}} \right)^I = a + b \ln \left(\frac{W_{Aromatic}}{W_{DES}} \right)^{II} \quad (6)$$

در رابطه‌ی بالا I معرف فاز بالا و II معرف فاز پایین است. این معادله، معادله خط راستی با شیب b و عرض از مبدأ a می‌باشد. ضریب توزیع‌پذیری (β) برای اجزای آروماتیک و آلیفاتیک و انتخاب‌پذیری حلال (S) به صورت زیر تعریف می‌شود: [۲۵ و ۲۶]

$$\beta = \frac{X_{Aromatic}^{II}}{X_{Aromatic}^I} \quad (7)$$

$$S = \frac{X_{Aromatic}^{II} - X_{Aliphatic}^I}{X_{Aromatic}^I - X_{Aliphatic}^{II}} \quad (8)$$

در رابطه‌ی فوق I معرف فاز بالا و II معرف فاز پایین است. هر چه این مقادیر بزرگ‌تر از واحد باشند، جداسازی توسط حلال مؤثرتر خواهد بود.

این معادلات را می‌توان با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت داد. برای محاسبه‌ی تعادل مایع مایع در دمای ثابت، به انرژی گیبس اضافی (g^E) به صورت تابعی از ترکیب جزئی نیاز است. این رابطه به پارامترهای دو تایی نیاز دارد، که

۴ ترکیب درصد اجزاء خطوط ریسیستم سه جزئی هپتان+بوتانول+حلال اتکتیک پایین

شماره معلول	فاز بالا (عاری از حلال - Raffinate)		فاز پایین (فاز غنی از حلال - Extreact)			β	S
	بوتانول	هپتان	بوتانول	هپتان	حلال اتکتیک پایین		
۱	۱۵/۱۵	۸۴/۸۵	۱۹/۶۵	۱۸/۹۳	۶۱/۴۲	۰/۲۲	۵/۸۱
۲	۲۴/۰۶	۷۵/۹۴	۲۸/۵۴	۱۷/۴۱	۵۴/۰۵	۰/۲۳	۵/۱۷
۳	۲۸/۷۸	۷۱/۲۲	۳۲/۱۵	۱۶/۸۵	۵۱/۰۰	۰/۲۳	۴/۷۲
۴	۳۳/۲۵	۶۶/۷۵	۳۴/۳۲	۱۷/۰۲	۴۸/۶۶	۰/۲۵	۴/۰۵
۵	۴۱/۸۲	۵۸/۱۸	۳۸/۸۹	۱۷/۶۴	۴۳/۴۷	۰/۳۰	۳/۰۷
۶	۴۸/۴۴	۵۱/۵۶	۴۱/۵۲	۱۷/۱۶	۴۱/۳۲	۰/۳۳	۲/۵۷
۷	۵۵/۶۸	۴۴/۳۲	۴۸/۵۲	۱۶/۷۸	۳۴/۷۰	۰/۳۷	۲/۳۰
۸	۶۱/۵۸	۳۸/۴۲	۴۹/۹۵	۱۶/۲۹	۳۳/۷۶	۰/۴۲	۱/۹۱
۹	۶۹/۶۰	۳۰/۴۰	۵۶/۴۴	۱۵/۵۴	۲۸/۰۲	۰/۵۱	۱/۵۸
۱۰	۷۸/۶۶	۲۱/۳۴	۵۸/۸۴	۱۵/۱۷	۲۵/۹۹	۰/۷۱	۱/۸۸

انحراف کسرهای مولی محاسبه شده نسبت به مقدار آزمایشگاهی را نشان می‌دهد، به صورت زیر تعریف و محاسبه شده است:

$$\text{RMSD}\% = 100 \times \left[\sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \frac{(X_{ijk}^{\text{Exp}} - X_{ijk}^{\text{Cal}})^2}{6m} \right]^{0.5} \quad (10)$$

در این رابطه i تعداد اجزای موجود در سیستم، j شماره هر فاز و m تعداد خطوط ربط را نشان می‌دهد. [۲۶]

۶- نتایج

برای تعیین خطوط رابط ابتدا محلول‌هایی با درصد وزنی معین از هر سه جز هپتان، بوتانول و حلال اتکتیک پایین ساخته شدند. نتایج مربوط به ترکیب درصد وزنی فاز بالا (عاری از حلال) و فاز پایین (غنی از حلال) برای هر یک از سیستم‌های مورد آزمایش در جدول ۲ گزارش شده است.

داده‌های تعادلی به دست آمده به کمک مدل ترمودینامیکی NRTL برای فازهای بالا و فاز پایین در جدول ۳ گزارش شده است. سپس با استفاده از ترکیب درصد مولی هر یک از اجزا در دو فاز غنی و فقیر از حلال، نتایج همبستگی داده‌های تعادلی در سیستم سه جزئی هپتان+بوتانول+حلال اتکتیک پایین به کمک معادلات آفم-توبیاس و هند به دست آمد. این نتایج در جدول ۴ نمایش داده شده است. ضریب خطی‌سازی (رگراسیون) برای هر دو معادله به واحد بسیار نزدیک است و این قابل قبول بودن داده‌ها را تأیید می‌کند.

در جدول ۴ مقادیر ضریب توزیع‌پذیری و فاکتور انتخاب‌پذیری سیستم‌های تعادلی نشان داده شده است. بالاتر بودن ضریب توزیع‌پذیری جزء آروماتیک در هر خط رابط از این مقدار برای جزء آلیفاتیک نشان‌دهنده این است که حلال‌های اتکتیک تمایل بیشتری به جذب ماده آروماتیک نسبت به آلیفاتیک دارد. از طرفی مقدار این ضریب در سیستم هپتان+بوتانول+حلال اتکتیک پایین بیشتر از سیستم بنزن+هپتان+مایع یونی به دست آمد. نتایج نشان دادند برای هر خط رابط مقادیر انتخاب‌پذیری حلال اتکتیک پایین بزرگ‌تر از واحد است. هر چه مقدار این پارامتر بیشتر باشد نشان می‌دهد توانایی جداسازی حلال بیشتر خواهد بود.

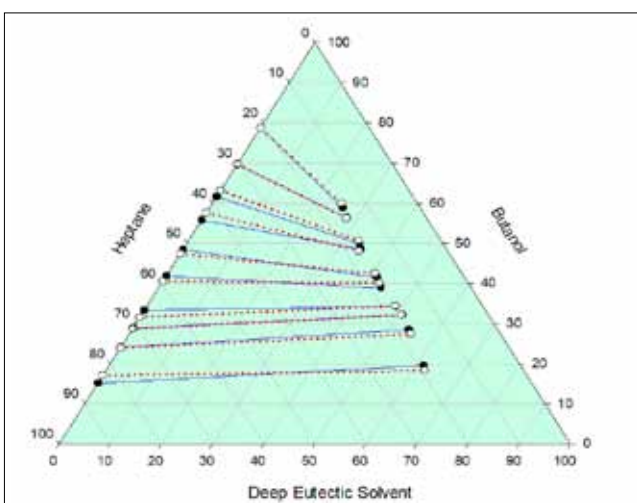
پارامترهای برهم‌کنش مدل NRTL که از حداقل کردن تابع هدف رابطه ۱۰ به دست آمده‌اند در جدول ۶ گزارش شده‌اند. خطوط رابط محاسبه شده توسط مدل NRTL به همراه خطوط رابط تجربی در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. درصد ریشه متوسط مربعات محاسبه شده (RMSD درصد) برای این مدل از رابطه ۱۰ محاسبه شد. این مقدار نشان می‌دهد که مدل NRTL برای این سیستم به خوبی با داده‌های تجربی به دست آمده تطابق دارد. [۲۴ و ۲۵]

$$\text{O.F.} = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^3 (X_{ik}^{\text{II}} \gamma_{ik}^{\text{II}} - X_{ik}^{\text{I}} \gamma_{ik}^{\text{I}})^2 \quad (9)$$

در این رابطه X_{ik}^{I} و X_{ik}^{II} به ترتیب کسرهای مولی تجربی ماده i در فاز بالا و پایین و روی خط رابط k هستند γ_{ik}^{I} و γ_{ik}^{II} ضرایب فعالیت متناظر هستند که از مدل مربوطه محاسبه می‌شوند و m تعداد کل خطوط رابط است. این مرحله فقط مقادیری به عنوان حدس اولیه در اختیار قرار می‌دهد و لزوماً نتایج آزمایشگاهی به دست آمده با نتایج به دست آمده از پارامترهای حاصل از تابع هدف تطابق ندارند. درصد ریشه متوسط مربعات انحراف که در واقع

۴ ترکیب درصد اجزاء خطوط ربط سیستم سه جزئی		
R ²	B	A
معادله آفم-توبیاس		
هپتان+بوتانول+حلال اتکتیک پایین		
۰/۹۹۴۸	۲/۲۵۶۷	۱/۸۱۱۷
معادله هند		
۰/۹۹۵۷	۱-/۶۵۳۵	۱-/۸۴۵۷

۵ پارامترهای معادله آفم-توبیاس و هند در دمای ۲۹۸/۱۵					
%RMSD	T _{ij}	T _{ji}	τ _{ij}	i-j	α _{ij}
هپتان+بوتانول+حلال اتکتیک پایین					
۰/۷۳۱	۰/۵۴۰۶	۱/۱۹۰۶	۲-۱	۰/۳	
	۰-/۱۳۱۳	۳/۱۷۰۴	۳-۱		
	۴/۲۳۱۶	۱۱/۳۲۶۶	۳-۲		



۲ مقایسه داده‌های تعادلی فرآیند جداسازی آزمایشگاهی (خطوط آبی رنگ) و محاسبه شده توسط مدل NRTL (خط چین قرمز رنگ) برای سیستم هپتان+بوتانول+حلال اتکتیک پایین

۷- نتیجه گیری

رابطه با استفاده از معادلات آفمتر-تویاس و هند نشان داده شد. مقادیر آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی مایع مایع با استفاده از مدل NRTL به خوبی هم پوشانی می شود. بازیابی حلال اتکنیک پایین بسیار آسان و ارزان تر از مایع یونی حلال های آلی متداول بوده و پتانسیل به کارگیری برای جداسازی هیدروکربن های آروماتیک از آلیفاتیک را دارا است. ■

داده های تعادلی مایع مایع برای سیستم سه جزئی هپتان+ بوتانول+ حلال اتکنیک پایین در دمای ۲۹۸/۱۵K و فشار اتمسفریک به دست آمدند. انتخاب پذیری و ضریب توزیع پذیری سیستم محاسبه شد. مقادیر انتخاب پذیری بزرگ تر از واحد بوده و این پارامتر برای سیستم شامل آلکان با زنجیره بلندتر، بیشتر بوده میزان اعتبار داده های خطوط

پانویس ها

1. Deep eutectic solvent
2. Nationally Recognized Testing Laboratories
3. Hydrogen bond donor
4. Hydrogen bond acceptor
5. Ionic liquids
6. Sigma-Aldrich
7. Hand

منابع

- [1]. Zhang, J., & Hu, B. (2013). Liquid-Liquid Extraction (LLE). Separation and Purification Technologies in Biorefineries, 61-78.
- [2]. Pereiro, A. B., Araújo, J. M. M., Esperança, J. M. S. S., Marrucho, I. M., & Rebelo, L. P. N. (2012). Ionic liquids in separations of azeotropic systems—A review. The Journal of Chemical Thermodynamics, 46, 2-28.
- [3]. Kubiczek, A., & Kamiński, W. (2017). Liquid-Liquid Extraction in Systems Containing Butanol and Ionic Liquids—A Review. Chemical and Process Engineering, 38(1), 97-110.
- [4]. Rodriguez, N. R., Gerlach, T., Scheepers, D., Kroon, M. C., & Smirnova, I. (2017). Experimental determination of the LLE data of systems consisting of {hexane+ benzene+ deep eutectic solvent} and prediction using the Conductor-like Screening Model for Real Solvents. The Journal of Chemical Thermodynamics, 104, 128-137.
- [5]. Wen, G., Zhang, X., Geng, X., Ma, Y., Gao, J., Wang, Y., & Zhu, Z. (2017). Liquid-Liquid Extraction of Butanol from Heptane+ Butanol Mixture by Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, 62(12), 4273-4278.
- [6]. Rabari, D., & Banerjee, T. (2013). Biobutanol and n-propanol recovery using a low density phosphonium based ionic liquid at T= 298.15 K and p= 1 atm. Fluid Phase Equilibria, 355, 26-33.
- [7]. Cháfer, A., de la Torre, J., Montón, J. B., & Lladosa, E. (2017). Experimental Determination and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria Data for a System of Water+ Ethanol+ 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate at Different Temperatures. Journal of Chemical & Engineering Data, 62(2), 773-779.
- [8]. Crosthwaite, J. M., Aki, S. N., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2004). Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols. The Journal of Physical Chemistry B, 108(16), 5113-5119.
- [9]. Saien, J., Badih, M. M. S., Norouzi, M., & Salehzadeh, S. (2015). Ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, an efficient solvent for extraction of acetone from aqueous solutions. The Journal of Chemical Thermodynamics, 91, 404-413.
- [10]. Domínguez, I., Requejo, P. F., Canosa, J., & Domínguez, Á. (2014). (Liquid+ liquid) equilibrium at T= 298.15 K for ternary mixtures of alkane+ aromatic compounds+ imidazolium-based ionic liquids. The Journal of Chemical Thermodynamics, 74, 138-143.
- [11]. Letcher, T. M., & Reddy, P. (2004). Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate)+ ethanol+ an alkene at T= 298.2 K. Fluid phase equilibria, 219(2), 107-112.
- [12]. Garcia, J., Fernández, A., Torrecilla, J. S., Oliet, M., & Rodríguez, F. (2009). Liquid-liquid equilibria for {hexane+ benzene+ 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate} at (298.2, 313.2 and 328.2) K. Fluid Phase Equilibria, 282(2), 117-120.
- [13]. Ahmed, O. U., Mjalli, F. S., Hadj-Kali, M. K., Al-Wahaibi, T., & Al-Wahaibi, Y. (2016). Measurements and prediction of ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of IL+ sulfur compound+ hexadecane. Fluid Phase Equilibria, 421, 16-23.
- [14]. Capela, E. V., Quental, M. V., Domingues, P., Coutinho, J. A., & Freire, M. G. (2017). Effective separation of aromatic and aliphatic amino acid mixtures using ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. Green Chemistry, 19(8), 1850-1854.
- [15]. Aranda, N. M., & González, B. (2014). Cation effect of ammonium imide based ionic liquids in alcohols extraction from alcohol-alkane azeotropic mixtures. The Journal of Chemical Thermodynamics, 68, 32-39.
- [16]. Corderí, S., González, E. J., Calvar, N., & Domínguez, Á. (2012). Application of [HMim][NTf2], [HMim][TfO] and [BMim][TfO] ionic liquids on the extraction of toluene from alkanes: Effect of the anion and the alkyl chain length of the cation on the LLE. The Journal of Chemical Thermodynamics, 53, 60-66.
- [17]. Liu, W., Ri, Y., Ma, K., Xu, X., Zhu, Z., & Wang, Y. (2017). Application of 1-hexyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate to the removal of alcohol from mixtures with heptane. Fluid Phase Equilibria, 443, 44-49.
- [18]. Revelli, A. L., Mutelet, F., & Jaubert, J. N. (2011). Extraction of n-Alcohols from n-Heptane Using Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, 56(10), 3873-3880.
- [19]. Gao, J., Ma, Y., Zhang, L., Liu, W., Xu, D., Xu, X., & Wang, Y. (2016). Measurement and correlation of phase equilibria for ternary systems of water+(ethanol/1-propanol)+ 1-decyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide at 298.15 K. Fluid Phase Equilibria, 427, 340-344.
- [20]. Corderí, S., Calvar, N., Gómez, E., & Domínguez, A. (2012). Capacity of ionic liquids [EMim][NTf2] and [EMpy][NTf2] for extraction of toluene from mixtures with alkanes: Comparative study of the effect of the cation. Fluid Phase Equilibria, 315, 46-52.
- [21]. Domańska, U., Pobudkowska, A., & Żolek-Tryznowska, Z. (2007). Effect of an ionic liquid (IL) cation on the ternary system (IL+ p-xylene+ hexane) at T= 298.15 K. Journal of Chemical & Engineering Data, 52(6), 2345-2349.
- [22]. Lockett, V., Sedev, R., Ralston, J., Horne, M., & Rodopoulos, T. (2008). Differential capacitance of the electrical double layer in imidazolium-based ionic liquids: influence of potential, cation size, and temperature. The Journal of Physical Chemistry C, 112(19), 7486-7495.
- [23]. Garcia, S., Larriba, M., Garcia, J., Torrecilla, J. S., & Rodríguez, F. (2012). Liquid-liquid extraction of toluene from n-heptane using binary mixtures of N-butylpyridinium tetrafluoroborate and N-butylpyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids. Chemical engineering journal, 180, 210-215.
- [24]. Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. Journal of the American Chemical Society, 126(29), 9142-9147.
- [25]. Hayyan, A., Hashim, M. A., Mjalli, F. S., Hayyan, M., & AlNashef, I. M. (2013). A novel phosphonium-based deep eutectic catalyst for biodiesel production from industrial low grade crude palm oil. Chemical Engineering Science, 92, 81-88.
- [26]. Wen, G., Zhang, X., Geng, X., Ma, Y., Gao, J., Wang, Y., & Zhu, Z. (2017). Liquid-Liquid Extraction of Butanol from Heptane+ Butanol Mixture by Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, 62 (12), 4273-4278.