

## استخراج واکنشی پروپیونیک اسید از محلول آبی با تری اکتیل آمین در روغن ذرت

غلام خیاطی<sup>۱\*</sup>، الهیار داغبندان<sup>۲</sup> و صدیقه امیریور<sup>۳</sup>

۱. دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۸، بازنگری: شهریور ۱۳۹۸، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۹

**چکیده:** پروپیونیک اسید به طور گسترده‌ای در صنایع شیمیایی و صنایع وابسته استفاده می‌شود و می‌تواند با روش زیستی در یک مسیر پاک و سازگار با محیط‌زیست تولید شود. بازیابی اسید از تعلیق رقیق تخمیری یک چالش اقتصادی است. استخراج واکنشی یک روش امیدبخش برای بازیابی اسید است. در بررسی حاضر، نقش تری اکتیل آمین (TOA) در استخراج واکنشی پروپیونیک اسید از محلول رقیق آبی بررسی شد. برای بررسی متغیرهای مؤثر بر فرایند استخراج به منظور بهینه‌سازی، از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. شرایط بهینه برای عامل‌های غلظت TOA، غلظت پروپیونیک اسید، نوع نمک و دما به ترتیب ۳۰ درصد حجمی به حجمی، ۰/۲۵ مولار،  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  و  $40^\circ\text{C}$  به دست آمد. نتایج نشان داد که TOA و نوع نمک در افزایش بازده استخراج پروپیونیک اسید نقش اصلی را ایفا می‌کنند. افزون بر این، عامل‌های ترمودینامیکی به عنوان تابعی از دما برای این سامانه محاسبه شدند. نتایج نشان داد که استخراج پروپیونیک اسید با تغییرات آنتروپی کنترل می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** پروپیونیک اسید، استخراج واکنشی، تری اکتیل آمین، روغن ذرت

### مقدمه

غیره کاربرد دارد. تولید صنعتی پروپیونیک اسید در فرایندهای پتروشیمی گران و غیردوستانه با محیط‌زیست است. روش‌های زیستی یک جایگزین پاک برای تولید این اسید است [۱]. هزینه بالای بازیافت کربوکسیلیک اسیدها از محلول‌های آبی رقیق و تعلیق تخمیر (بیشتر محلول رقیق کمتر از ۱۰٪) یک چالش اقتصادی است که همیشه مورد توجه پژوهشگران بوده است [۲]

پروپیونیک اسید، از مهم‌ترین کربوکسیلیک اسیدها، یک ترکیب شیمیایی مهم مورد استفاده در برنامه‌های کشاورزی مانند تولید قارچ‌کش‌ها و علف‌کش‌ها؛ در صنایع غذایی و دارویی به عنوان عطر و طعم‌دهنده و نیز نگهدارنده در نان و سایر مواد غذایی و دارویی و در صنایع شیمیایی مانند تولید پلاستیک و

بین فازهای آبی و آلی است. بنابراین، لازم است پیش از بازیابی ماده حل‌شونده از یک محلول کمپلکس، حلالیت و توزیع اسید در این فازها شناخته شود. این اطلاعات و داده‌ها در هنگام طراحی فرایند بازیابی مولکول هدف مورد نیاز است. استخراج واکنشی به دلیل مزایایی مانند سرعت بازیافت بالا و انرژی مورد نیاز کم از جمله روش‌های مورد توجه در سال‌های اخیر است [۸].

بیشتر استخراج‌کننده‌ها غلیظ و چسبناک هستند. از این رو، برای بهبود ویژگی فیزیکی آن‌ها، باید در حلالی به‌عنوان رقیق‌کننده حل شوند. رقیق‌کننده‌ها به‌عنوان حلال، قدرت استخراج‌کننده را با برهم‌کنش ویژه تحت تاثیر قرار می‌دهند. همچنین، رقیق‌کننده‌ها به‌علت تشکیل ترکیب کربوکسیلیک اسید و استخراج‌کننده مانع از شکل‌گیری فاز سوم می‌شوند. رقیق‌کننده ممکن است شامل یک یا چند جزء خنثی یا فعال باشد. رقیق‌کننده‌های قطبی باعث افزایش استخراج می‌شوند و از سوی دیگر، رقیق‌کننده‌های خنثی ظرفیت حلال را محدود می‌سازند [۹]. امروزه طراحی آزمایش برای به‌دست آوردن شرایط بهینه در بررسی‌های گوناگون، کاربرد زیادی یافته است. درک عوامل و شرایط تاثیرگذار برای تعیین راهبردهای پایه‌ای به‌منظور طراحی سامانه‌های جداسازی، اهمیت ویژه‌ای دارد [۱۰]. فرایندهای بهینه‌سازی می‌تواند منجر به افزایش بازده استخراج در فرایندهای جداسازی شود. روش‌های گوناگونی برای بهینه‌سازی این سامانه‌ها وجود دارد. آزمایش طراحی شده آزمونی است که در آن تغییرات هدف‌داری در متغیرهای ورودی فرایند اعمال می‌شود و به‌طور معمول برای شناسایی عوامل مهم و موثر بر یک فرایند و بهینه‌سازی مدل تجربی فرایند استفاده می‌شود [۱۱]. از بین روش‌های متفاوت طراحی آزمایش، روش تاگوچی سال‌هاست که در حوزه‌های متفاوت مانند مهندسی شیمی و در بررسی فرایندهای جداسازی کاربردهای فراوانی یافته است [۱۲ تا ۱۴].

در این پژوهش، به منظور جستجو برای سامانه استخراج بهتر، از تری‌اکتیل‌آمین (TOA)<sup>۲</sup> در روغن ذرت برای بازیابی پروپیونیک اسید از محلول‌های آبی استفاده شد. برخی از کارها

تا ۵]. رسوب با کلسیم هیدروکسید از روش‌های رایج بازیابی کربوکسیلیک اسیدها است. این روش شامل افزودن کلسیم هیدروکسید برای تشکیل نمک کلسیم کربوکسیلات و سپس سولفوریک اسید برای آزادسازی کربوکسیلیک اسید است [۶]. هزینه‌های بالا و آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از به‌کارگیری این روش‌های سنتی، منجر به جستجوی روش‌های مناسب جایگزین شده است. استخراج با حلال، جذب، تقطیر مستقیم، روش‌های غشایی مانند الکتروترانکافت<sup>۱</sup>، گذرندگی وارون<sup>۲</sup> و غیره برخی از روش‌هایی هستند که با موفقیت برای بازیابی کربوکسیلیک اسیدها به‌کار گرفته شده‌اند. همه این فرایندها مزایا و معایب خود را دارند. یک استخراج مایع-مایع مناسب، می‌تواند با ضریب توزیع و انتخابی‌پذیری بالا، شرایط قدرتمند اقتصادی را فراهم آورد [۷]. حلال‌های رایج مانند الکل‌ها، اترها، استرها و رقیق‌کننده‌های خنثی (مانند: هگزان، n-هپتان) تفکیک ناچیزی برای پروپیونیک اسید فراهم آورده و بنابراین، در بازیابی اسید از محلول رقیق آبی ناموفق عمل می‌کنند. علت احتمالی این مسئله، بالابودن مشابهت نیروهای بین‌مولکولی اسید به آب است. بنابراین، استخراج فیزیکی با حلال‌های معمولی یک روش کارآمد برای بازیابی پروپیونیک اسید نیست. از این رو، برای افزایش انتخاب‌پذیری و بازدهی استخراج اسید، می‌توان از ترکیب یک رقیق‌کننده با استخراج‌کننده، که موجب تشکیل یک کمپلکس شیمیایی با اسید می‌شود، استفاده کرد [۲ تا ۵]. استخراج واکنشی شکل اصلاح شده روش رایج استخراج مایع-مایع است که در آن استخراج‌کننده موجود در فاز آلی، قابلیت واکنش با مولکول هدف (اسید) در فاز آبی را دارد. در استخراج واکنشی، جداسازی کربوکسیلیک اسید با واکنش بین مولکول هدف (اسید) و استخراج‌کننده آسان می‌شود. واکنش بین دو جزء منجر به تشکیل یک کمپلکس استخراج‌کننده و اسید در محیط رقیق‌کننده می‌شود. همچنین، ماهیت برگشت‌پذیری واکنش، امکان بازیابی آسان اسید و بازیافت فاز آلی را فراهم می‌سازد. استخراج واکنشی یک روش جداسازی برپایه تفاوت در حلالیت و توزیع ماده حل‌شونده (اسید)

1. Electrodialysis 2. Reverse osmosis 3. Trioctylamine (TOA)

از محلول ده درصد وزنی به حجمی نمک‌های KCl و KNO<sub>3</sub> و K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> در محلول آبی استفاده شد (جدول ۱).

جدول ۱ آرایه متعامد ۱۶، عوامل و سطوح مورد بررسی همراه با نتایج بازده استخراج پروپیونیک اسید از محلول رقیق آبی

شماره آزمایش	نوع و سطوح عامل‌ها			
	غلظت TOA (% V/V)	غلظت اسید (مول بر لیتر)	نوع نمک	دما (°C)
۱	۰٫۰	۰٫۱۰	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	۲۵
۲	۰٫۰	۰٫۲۵	KCl	۳۰
۳	۰٫۰	۰٫۴۰	KNO <sub>3</sub>	۳۵
۴	۰٫۰	۰٫۵۵	بدون نمک	۴۰
۵	۱۰٫۰	۰٫۱۰	KCl	۳۵
۶	۱۰٫۰	۰٫۲۵	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	۴۰
۷	۱۰٫۰	۰٫۴۰	بدون نمک	۲۵
۸	۱۰٫۰	۰٫۵۵	KNO <sub>3</sub>	۳۰
۹	۱۰٫۰	۰٫۱۰	KNO <sub>3</sub>	۴۰
۱۰	۲۰٫۰	۰٫۲۵	بدون نمک	۳۵
۱۱	۲۰٫۰	۰٫۴۰	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	۳۰
۱۲	۲۰٫۰	۰٫۵۵	KCl	۲۵
۱۳	۳۰٫۰	۰٫۱۰	بدون نمک	۳۰
۱۴	۳۰٫۰	۰٫۲۵	KNO <sub>3</sub>	۲۵
۱۵	۳۰٫۰	۰٫۴۰	KCl	۴۰
۱۶	۳۰٫۰	۰٫۵۵	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	۳۵

غلظت اسید در فاز آبی با سامانه HPLC تعیین شد. برای این منظور، از ستون نوع C18 با آشکارساز UV در طول موج ۲۲۵ نانومتر به کار گرفته شد. در این سامانه از فاز متحرک، مخلوط استونیتریل و آب به نسبت ۶۶ به ۳۳ حجمی به حجمی استفاده شد. همچنین، غلظت اسید در فاز آلی از موازنه جرم محاسبه شد. همه آزمایش‌ها با دو بار تکرار انجام شدند. نتایج برپایه میانگین این تکرارها گزارش شد. بازده استخراج اسید در سامانه دوفازی از معادله ۱ محاسبه شد.

بر استخراج واکنشی پروپیونیک اسید با ترکیب‌های ارگانوفسفره و آمین‌ها در پژوهش‌های پیشین انجام شده است، ولی هیچ گزارشی در استفاده از یک رقیق‌کننده غیرسمی طبیعی مانند روغن ذرت برای استخراج کربوکسیلیک اسیدها وجود ندارد. روغن آفتابگردان یک روغن غیرفرار با حلالیت ناچیز در آب است که از دانه‌های ذرت استخراج شده و به‌طور عمده حاوی لینولئیک اسید در فرم تری‌گلیسیرید است. با توجه به این نکته، در پژوهش حاضر، استخراج واکنشی پروپیونیک اسید با تری‌اکتیل‌آمین به‌عنوان استخراج‌کننده در روغن ذرت انجام شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

پروپیونیک اسید از شرکت هایمدیا هند، تری‌اکتیل‌آمین از سیگما و روغن ذرت از فروشگاه‌های محلی و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک تهیه شدند. برای آماده‌سازی همه محلول‌ها از آب مقطر یون‌زدوده استفاده شد. همه نمک‌های مورد استفاده ۲۴ ساعت پیش از انجام آزمایش، در آن خشک شدند.

#### آزمایش‌های استخراج

در بررسی سامانه تعادلی مایع-مایع از یک سل شیشه‌ای دوجداره استفاده شد [۲۵]. که در جدار خارجی آن آب با دمای مشخص با یک پمپ آب در گردش بود. این جریان آب دمای داخل سل را ثابت نگه می‌داشت. حجم‌های مساوی از فازهای آبی (حاوی محلول پروپیونیک اسید) و آلی (روغن ذرت حاوی تری‌اکتیل‌آمین) به داخل سل افزوده شدند. اختلاط مخلوط با مگنت در داخل سل انجام شد. برای این منظور، سل شیشه‌ای بر یک همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از اطمینان از اختلاط، برای جدایش فازها و رسیدن سامانه به تعادل در دمای مورد نظر (جدول ۱)، اختلاط متوقف و در نهایت، برای بررسی پروپیونیک اسید، نمونه‌گیری از فازها انجام شد. برای بررسی اثر نوع نمک بر مقدار استخراج پروپیونیک اسید،

$$E = \frac{[HA]_{i.aq} - [HA]_{f.aq}}{[HA]_{i.aq}} \times 100\% \quad (1)$$

که در آن  $[HA]_{i.aq}$  غلظت اولیه پروپیونیک اسید در فاز آبی و  $[HA]_{f.aq}$  غلظت پروپیونیک اسید پس از استخراج در حالت تعادلی است.

#### طراحی و تجزیه و بررسی آزمایش‌ها

رویکرد متعارف آزمون با یک متغیر (یا یک عامل) در یک زمان، کار بسیار فشرده و وقت‌گیری است. برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و در عین حال نتایج آماری معنی‌دار و ارزشمند از روش تاگوچی با آرایه متعامد استفاده شد. انتخاب یک آرایه متعامد مناسب بستگی به تعداد عامل‌های کنترل و سطوح آن‌ها دارد [۱۴]. یک آرایه متعامد آزمایشی از نوع L16 برای بهینه‌سازی فرایند استخراج واکنشی پروپیونیک اسید از محلول رقیق آبی به‌کارگرفته شد. به بیان دیگر، با انجام ۱۶ آزمایش، بررسی اثرهای اصلی و برهم‌کنش عامل‌ها امکان بررسی دارد. چهار عامل غلظت تری‌اکتیل‌آمین (به‌عنوان استخراج‌کننده)، غلظت اولیه پروپیونیک اسید (خوراک)، نوع نمک و دما انتخاب شدند. آرایه و سطوح مربوط به هر عامل در جدول ۱ آورده شده است. درنهایت، عامل وابسته (درصد استخراج پروپیونیک اسید) برای هر آزمایش در طراحی آزمایش تعیین شد. تجزیه و بررسی وردایی (ANOVA) انجام و اثر عامل‌ها مورد بررسی قرار گرفت. معنی‌دار بودن عامل‌ها با محاسبه آماری مقدار p کمتر از ۰٫۰۵ ( $p\text{-value} > 0.05$ ) تعیین شد. تجزیه و بررسی داده‌ها و بهینه‌سازی فرایند با نرم‌افزار آماری Minitab نسخه ۱۸ انجام شد.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### تأثیرهای متغیرهای مستقل بر استخراج پروپیونیک اسید

از آنجایی‌که، جداسازی پروپیونیک اسید از محلول‌های آبی رقیق، یک مشکل چالش‌برانگیز است. فناوری‌های بهبود

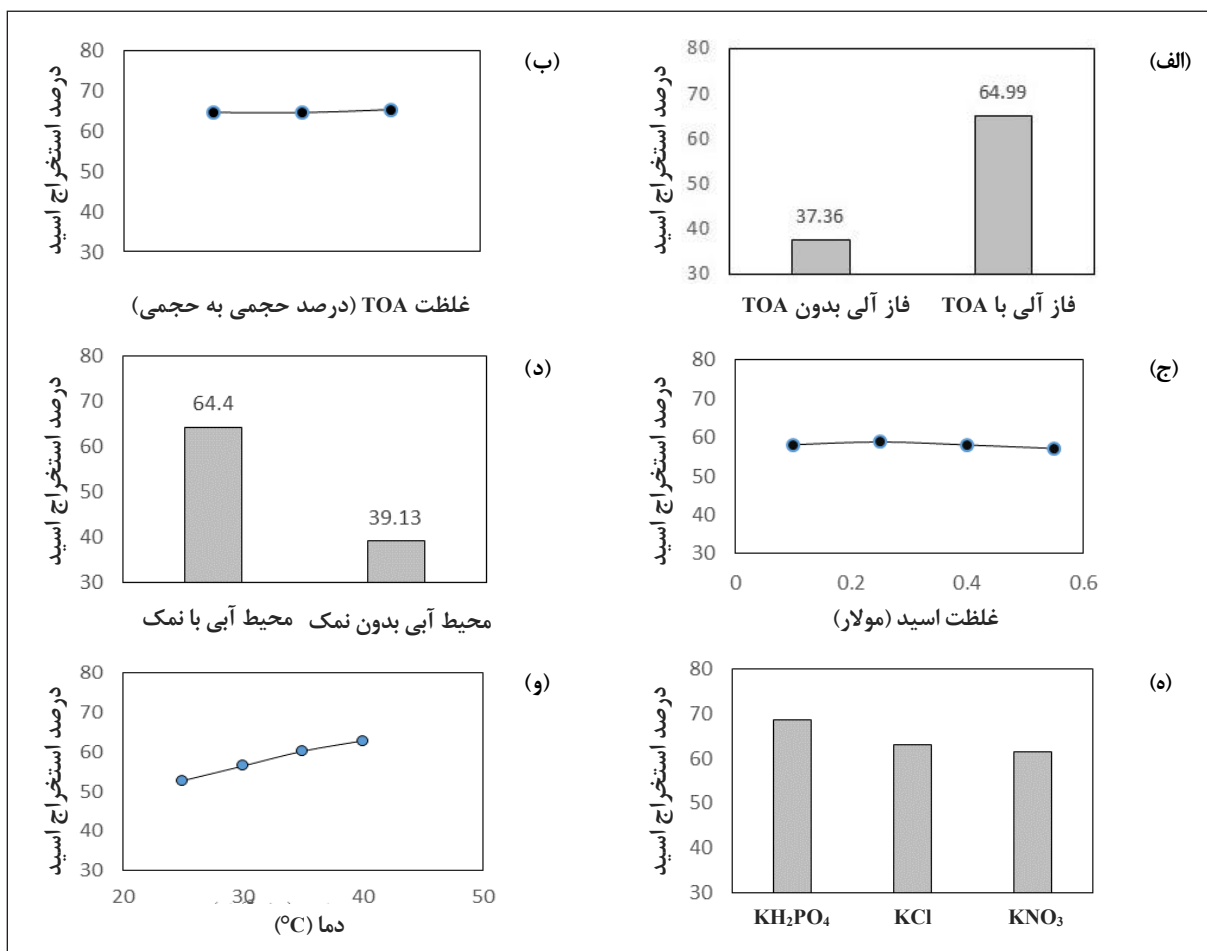
یافته‌ای مانند استخراج واکنشی، شرایط مناسبتری را برای بازیابی پروپیونیک اسید فراهم می‌کند. استخراج واکنشی در مقیاس تجاری نیازمند آگاهی از تاثیر عامل‌هایی مانند دما، نوع نمک‌ها، pH و غیره بر فرایند استخراج است. همچنین، طراحی فرایند استخراج واکنشی، نیازمند فهم وابستگی عامل‌های متفاوت بر ضریب توزیع کلی پروپیونیک اسید دارد. از این‌رو، در پژوهش حاضر، برای استخراج واکنشی پروپیونیک اسید از محلول‌های آبی با استفاده از TOA در روغن ذرت از روش طراحی آزمایش‌ها استفاده شد.

فرایند استخراج به‌طور معمول با چندین عامل‌های عملیاتی مانند غلظت خوراک، نوع حلال، غلظت استخراج‌کننده، دما، pH و غیره تحت تاثیر قرار می‌گیرد [۱۵]. بدیهی است که هر فرایند شیمیایی به شرایط عملیاتی ویژه نیاز دارد [۱۶]. طراحی آزمایش تاگوچی یک گزینه مناسب برای بهینه‌سازی فرایندهای شیمیایی و زیست‌فناوری است [۱۲ تا ۱۴]. در این پژوهش، تأثیر ۴ عامل از جمله غلظت تری‌اکتیل‌آمین (به‌عنوان استخراج‌کننده)، غلظت اولیه پروپیونیک اسید (خوراک)، نوع نمک و دما در فرایند استخراج واکنشی پروپیونیک اسید از محلول رقیق آبی با طراحی آزمایش تاگوچی در یک مجموعه ۱۶ آزمایشی، بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان‌دهنده کارایی فرایند استخراج واکنشی پروپیونیک اسید از محلول رقیق آبی در گستره ۲۴ تا ۸۱ درصدی مربوط به اثر ترکیبی ۴ عامل مورد مطالعه در گستره ویژه آن‌ها است (جدول ۱). اثرهای اصلی هر عامل در شکل ۱ آورده شده است که نشان‌دهنده سهم هر یک از متغیرها بر درصد استخراج پروپیونیک اسید است. نتایج برپایه میانگین اندازه‌گیری‌های هر عامل برآورد شده است. حضور TOA به‌عنوان کمک‌استخراج‌کننده نقش بسیار مهمی در افزایش مقدار استخراج پروپیونیک اسید از فاز آبی نشان داد (شکل ۱-الف). به‌طوری‌که TOA به‌طور میانگین ۷۳٫۹۶ درصد مقدار استخراج را افزایش داد. در حالی‌که استخراج فیزیکی بدون حضور TOA بازده بالایی را نشان نداد. افزون بر این، استخراج با حلال به روش‌های فیزیکی نیاز به مقدار حلال بیشتری دارد

1. Variance 2. Analysis of variance (ANOVA)

۱۰ تا ۳۰ درصد حجمی به حجمی) استفاده شد. از آنجایی که بیشتر استخراج‌کننده‌های به‌کارگرفته شده برای استخراج واکنشی در فرایند تخمیر استخراجی برای باکتری‌ها در زیست‌واکنشگاه سمی هستند [۱]، در بررسی حاضر نیز از غلظت‌های پایین TOA استفاده شد. نتایج استخراج واکنشی پروپیونیک اسید با غلظت‌های متفاوت TOA در روغن ذرت در شکل ۱-ب آورده شده است. افزایش غلظت TOA، بازده استخراج را تنها به‌مقدار ناچیزی افزایش داد. چرا که رقیق‌کننده غیرقطبی (روغن ذرت) به خودی خود یک محیط به‌نسبت ضعیفی برای ترکیب‌های قطبی

که موجب رقت بیشتر اسید و افزایش هزینه‌های بعدی فرایند می‌شود [۱۷]. این افزایش درصد استخراج می‌تواند به دلیل عملکرد نقش مشابه نامیزه‌ساز<sup>۱</sup> TOA باشد. به‌طوری‌که، ناحیه آب‌دوست نیتروژنی TOA با هیدروژن اسیدی، به پروپیونیک اسید متصل و ناحیه متیله آب‌گریز TOA به‌راحتی در روغن ذرت حل و در نتیجه موجب افزایش انتقال پروپیونیک اسید از فاز آبی به فاز آلی می‌شود. تاثیر بارز TOA بر استخراج کربوکسیلیک اسیدها در کارهای پیشین نیز گزارش شده است [۸، ۱۸ و ۱۹]. برای بررسی تاثیر غلظت TOA بر عملکرد استخراج، از محلول



شکل ۱ اثرهای منفرد متغیرهای اصلی بر بازده استخراج پروپیونیک اسید برپایه نتایج طراحی آزمایش تاگوچی به‌عنوان تابعی از حضور و غلظت تری‌اکتیل‌آمین به‌عنوان استخراج‌کننده (الف و ب)، غلظت اولیه پروپیونیک اسید (ج)، حضور و نوع نمک (د و ه) و دما (و)

1. Emulsifier

در محیط آبی بر استخراج را می‌توان به اثر استخراج نمکی<sup>۲</sup> آن مرتبط دانست [۱۲]. توانایی استخراج نمکی یک ترکیب نمکی می‌تواند مربوط به انرژی آزاد گیبس آبیوشی شدن یون‌های آن باشد. مشخص شده است که اثر استخراج نمکی قوی‌تر وقتی مشاهده می‌شود که یون‌ها انرژی آزاد گیبس منفی‌تری را داشته باشند [۲۱]. از آنجایی که، ترکیب‌های نمکی مورد بررسی دارای کاتیون یکسانی هستند، آنیون‌های آن‌ها مهمترین نقش را در این پدیده می‌توانند ایفا کنند. این روند را می‌توان با مقایسه مقادیر انرژی آزاد گیبس آبیوشی شدن آنیون‌های این نمک‌ها توصیف کرد (۴۶۵-، ۳۴۰- و ۳۰۰- کیلوژول بر مول به ترتیب برای آنیون‌های  $\text{HPO}_4^-$ ،  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NO}_3^-$ ). در نتیجه، توانایی استخراج نمکی آنیون‌ها به ترتیب  $\text{HPO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$  است که می‌تواند با نتایج به دست آمده از مقدار استخراج اسید ثابت شود (شکل ۱-۵). اثر دما بر استخراج واکنشی پروپیونیک اسید در روغن مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی دو هدف داشت. نخست، تعیین اثر دما بر استخراج پروپیونیک اسید و دوم، تعیین تغییرهای محتوی انرژی سامانه در اثر استخراج بود. نتایج نشان داد که با افزایش دما به تدریج مقدار استخراج از ۵۲٫۷۶ به ۶۲٫۸۷ درصد افزایش می‌یابد (شکل ۱-۶). این رویکرد شاید به دلیل این پدیده باشد که با افزایش دما، گرانی مایع کاهش و نفوذپذیری آن افزایش می‌یابد که هر دو عامل موجب افزایش سرعت استخراج می‌شود، ولی این تغییرها در سامانه مورد بررسی چندان قابل توجه نیست. چرلی<sup>۳</sup> و همکارانش استخراج پروپیونیک اسید از محلول آبی را با حلال آلی دی‌متیل فتالات در دماهای ۲۵ تا ۴۰ °C گزارش کرده‌اند. یافته‌های آن‌ها نشان داد که تاثیر دما بر تغییرهای انتخاب‌پذیری حلال قابل چشم‌پوشی است [۲۲]. همچنین، نتایج پژوهش‌های پیشین ما در استخراج پروپیونیک اسید در سامانه‌های دو فاز آبی حاوی نمک‌های سولفات نیز نشان داد که بیشترین درصد استخراج اسید مربوط به سامانه حاوی منگنز سولفات در بالاترین غلظت نمک و پایین‌ترین دما (۲۵ °C) بود [۱۰]. باید توجه داشت که بعضی شرایط مانند ترکیب درصد فازها،

(پروپیونیک اسید) فراهم می‌کنند. بنابراین، با افزایش غلظت استخراج‌کننده (TOA) در روغن ذرت تغییرهای قابل توجهی در افزایش بازده استخراج مشاهده نمی‌شود. این بدان معنی است که غلظت‌های بالاتر از استخراج‌کننده ممکن است توانایی بارگیری بیشتر اسید را داشته باشد، اما رقیق‌کننده (روغن ذرت) استخراج را محدود می‌کند. کشاو<sup>۱</sup> و همکارانش نیز نشان دادند که افزایش غلظت TOA برای حلال غیرقطبی (n - هپتان و اتر نفتی)، اثر ناچیزی بر روند استخراج پروپیونیک اسید داشت [۹]. برای بررسی عملکرد غلظت پروپیونیک اسید بر روند استخراج، چهار غلظت ۰٫۱۰، ۰٫۲۵، ۰٫۴۰ و ۰٫۵۵ مولار از محلول آبی اسید به عنوان خوراک استفاده شد. بازده استخراج با افزایش غلظت اولیه اسید در فاز آبی در گستره ۵۷٫۲۰ تا ۵۸٫۸۸ درصد افزایش یافت و بیشترین بازده استخراج (۵۸٫۸۸ درصد) در غلظت ۰٫۴۰ مولار دیده شد (شکل ۱-ج). نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسید در فاز آبی (از ۰٫۴۰ به ۰٫۵۵ مولار)، بازده استخراج کاهش می‌یابد. این به وضوح نشان می‌دهد که چگونه استخراج واکنشی برای استخراج کربوکسیلیک اسیدها از سامانه‌های رقیق شده می‌تواند قابل انجام باشد. به‌طور معمول، تعلیقه‌های تخمیری در تولید کربوکسیلیک اسیدها شامل انواع متفاوت نمک‌ها هستند. پس، برای بررسی عملکرد نمک بر بازده استخراج پروپیونیک اسید، تاثیر حضور و نوع نمک‌های متفاوت پتاسیم در محیط آبی نسبت به محیط کنترل بدون نمک بررسی شد که نتایج در شکل‌های ۱-ج و ۱-د آورده شده است. نتایج نشان داد که حضور نمک در محیط آبی در مقایسه با محیط کنترل ۶۴٫۵ درصد بازده استخراج را افزایش می‌دهد. تاثیر افزایشی بازده استخراج کربوکسیلیک اسیدها در محیط آبی حاوی نمک طی استخراج واکنشی توسط کشاو و همکارانش نیز گزارش شده بود [۲۰]. نتایج تاثیر نوع نمک‌های متفاوت بر استخراج پروپیونیک اسید از محیط آبی نشان داد که هر نمک اثرهای متفاوتی بر استخراج اسید دارد. به‌طوری که، نمک  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  در مقایسه با نمک‌های KCl و  $\text{KNO}_3$  بیشترین بازده را بر استخراج اسید داشت. نقش نمک

نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که استخراج پروپیونیک اسید در محیط حاوی TOA یک فرایند خودبه‌خودی ( $\Delta S^\circ > 0$ ) و ( $\Delta G^\circ < 0$ )، در سامانه است که به نفع جداسازی پروپیونیک اسید در فاز آلی است ( $K > 1$ ) (جدول ۲). در ضمن، مقدار حاصل‌ضرب  $T \times \Delta S^\circ$  همواره بزرگتر از  $\Delta H^\circ$  بود که نشان می‌دهد، توزیع پروپیونیک اسید با تغییرهای آنتروپی کنترل می‌شود. با توجه به اینکه تغییرهای آنتالپی و آنتروپی برای تفکیک پروپیونیک اسید در سامانه مورد بررسی مقادیر مثبت بود (جدول ۲)، نیروی رانش اسید از نوع گرماگیر و آنتروپیک است.

#### تجزیه و بررسی طراحی آزمایش‌ها

بازده استخراج پروپیونیک اسید، در شرایط متفاوت آزمایش، از ۲۴٫۶۸ تا ۸۱٫۳۲ درصد مشاهده شد (جدول ۱). نتایج تجزیه و بررسی طراحی آزمایش‌ها در جدول ۳ آورده شده است. در این جدول، درجه اهمیت هر عامل با ارزش  $p$  آن آورده شده است. زمانی که یک عامل ارزش  $p$  کمتر از ۰٫۰۵ دارد، آن عامل تا حد زیادی در سطح اطمینان ۰٫۹۵ تاثیرگذار است. نتایج به‌دست

ارتباط‌های الکترواستاتیک و آب‌گریزی ترکیب‌ها موجب افزایش تأثیر دما بر توزیع مولکول هدف می‌شود. به بیان دیگر، درک این اثر گاهی بسیار پیچیده است [۲۱]. نظریه فلوری-هاگینز<sup>۱</sup> نیروی رانش ماده حل‌شونده در سامانه مایع-مایع را با تشکیل انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) توصیف می‌کند [۲۳]. انرژی آزاد گیبس با دو جزء آنتالپی و آنتروپی نقش کلیدی در این تفکیک ایفا می‌کند. این عامل‌های ترمودینامیکی به کمک ضریب تفکیک پروپیونیک اسید در دماهای متفاوت تعیین شدند (معادله‌های ۲ تا ۴).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\ln K = -(\Delta H^\circ/R)(1/T) + (\Delta S^\circ/R) \quad (4)$$

معادله خطی وانت-هوف<sup>۲</sup> برای تطابق داده‌های تجربی و تعیین مقادیر  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  استفاده شد (معادله ۴). جدول ۲، مقادیر عامل‌های ترمودینامیکی تفکیک پروپیونیک اسید را

جدول ۲ عامل‌های ترمودینامیکی برای استخراج پروپیونیک اسید در سامانه مورد مطالعه در دماهای متفاوت

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$T \times \Delta S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$K$	$T$ (K)
۳۴٫۳۱۱	۳۴٫۹۳۲	-۰٫۶۲۱	۱٫۲۸	۲۹۸٫۱۵
	۳۵٫۵۱۷	-۱٫۲۰۶	۱٫۶۰	۳۰۳٫۱۵
	۳۶٫۱۰۳	-۱٫۷۹۲	۱٫۹۶	۳۰۸٫۱۵
	۳۶٫۶۸۹	-۲٫۳۷۸	۲٫۵۰	۳۱۳٫۱۵

جدول ۳ نتایج تحلیل وردایی برای داده‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های طراحی شده با روش تاگوچی

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	وردایی	نسبت وردایی (f)	p-value	درصد مشارکت
غلظت TOA	۳	۲۲۹۲٫۲۸	۷۶۴٫۰۹۴	۴۸٫۹۹	۰٫۰۰۵	۴۹٫۷۸
غلظت اسید	۳	۵٫۷۱	۱٫۹۰۲	۰٫۱۲	۰٫۹۴۱	۰٫۱۲
نوع نمک	۳	۲۰۲۵٫۹۵	۶۷۵٫۳۱۸	۴۳٫۳۰	۰٫۰۰۶	۴۳٫۹۹
دما	۳	۲۳۴٫۳۳	۷۸٫۱۱۰	۵٫۰۱	۰٫۱۰۹	۵٫۰۹
خطای آزمایش	۳	۴۶٫۷۹	۱۵٫۵۹۷			۱٫۰۶
مجموع	۱۵	۴۶۰۵٫۰۶				۱۰۰

1. Flory-Huggins 2. Van't Hoff

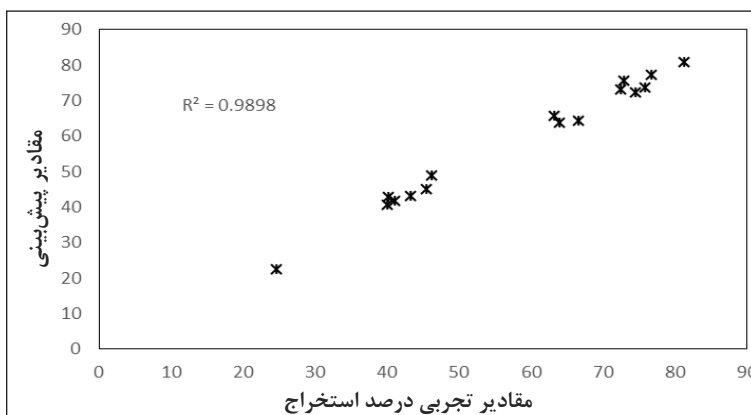
معنی است که ۹۸٫۹٪ از تغییرهای بازده استخراج پروپیونیک اسید با متغیر مستقل مدل نشان داده شده و تنها ۱٫۱ درصد از کل تغییرپذیری در بازده استخراج مربوط به سایر عوامل است. همچنین، مقدار بالا  $R^2$  نشان‌دهنده سطح بالای انطباق‌پذیری بین مشاهده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده است (شکل ۲).

#### شرایط بهینه و درستی مدل

شرایط بهینه بازده استخراج پروپیونیک اسید به‌دست آمده از روش تاگوچی در جدول ۴ آورده شده است. در چنین شرایطی، پیش‌بینی بازده استخراج ۸۴٫۶۶ درصد بود. مناسب بودن آرایه متعامد تاگوچی در پیش‌بینی مقدار پاسخ مطلوب با آزمایش‌های مستقل اضافی با شرایط مطلوب پیشنهادی نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بازده استخراج پروپیونیک اسید (۸۱٫۵۵٪) به‌طور معنی‌داری از مقدار پیش‌بینی شده (۸۴٫۶۶٪) متفاوت نیست (جدول ۴).

آمده نشان داد که نقش TOA و نوع نمک به‌عنوان عامل‌های موردبررسی معنی‌دار بودند ( $p\text{-value} < 0.05$ ) و در افزایش بازده استخراج پروپیونیک اسید نقش اصلی را ایفا می‌کنند. همچنین، عامل TOA با درصد مشارکت نزدیک به ۵۰ درصد بیشترین تاثیر را بر بازده استخراج پروپیونیک اسید دارد و سهم مشارکت غلظت اسید در خوراک قابل چشم‌پوشی است. از نکته‌های قابل توجه، مقدار خطای ناچیز آزمایش‌ها در نتایج به‌دست آمده است (جدول ۳).

کیفیت طرح آزمایش براساس مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) بررسی شد. ضریب تعیین نشان می‌دهد که چه مقدار از تغییرهای متغیر وابسته با متغیر مستقل تبیین می‌شود و یا به بیان دیگر، ضریب تعیین نشان‌دهنده این است که چه مقدار از متغیر وابسته تحت تاثیر متغیر مستقل و چه مقدار وابسته به سایر عوامل است. جوگلر<sup>۱</sup> پیشنهاد کردند برای برازش خوب یک مدل،  $R^2$  باید حداقل ۰٫۸۰ باشد [۲۴]. در این بررسی، مقدار  $R^2$  برابر با ۰٫۹۸۹ بود. این بدان



شکل ۲ ارتباط بین بازده محاسبه شده استخراج اسیدو داده‌های تجربی

جدول ۴ نتایج تجربی و پیشگوئی بازده استخراج پروپیونیک اسید در شرایط بهینه فرایند

بازده استخراج پروپیونیک اسید (%)		عامل‌های شرایط بهینه			
پیش‌بینی	تجربی	دما (°C)	نوع نمک	غلظت اسید (مول بر لیتر)	غلظت TOA (% V/V)
۸۴٫۶۶	۸۱٫۵۵	۴۰	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	۰٫۲۵	۳۰



آبی می‌تواند با یک کمک استخراج‌کننده مانند TOA به مقدار قابل توجهی (حدود ۷۴ درصد) افزایش یابد. همچنین، عامل‌های ترمودینامیکی نشان داد که تغییرات آنتروپی نیروهای اصلی رانش در تفکیک اسید، در سامانه مورد بررسی، بوده است.

## نتیجه‌گیری

این پژوهش، نشان داد که روش تاگوچی به‌عنوان یک رویکرد ریاضی سامانه‌ای و کارآمد، برای درک بهتر استخراج، بهینه‌سازی عامل‌ها را تنها به کمک چند مجموعه آزمایش ارائه می‌دهد. نتایج ما پیشنهاد می‌کند که استخراج پروپیونیک اسید از محلول رقیق

## مراجع

- [1] Keshav, A.; Wasewar, K.L.; Chand, S.; Journal of Chemical Technology & Biotechnology 84, 484–489, 2009.
- [2] Uslu, H.; Inci, I.; Journal of Chemical Thermodynamic 39, 804–809, 2007.
- [3] Uslu, H.; Fluid Phase Equilibria 253, 12–18, 2007.
- [4] Wasewar, K.L.; Pangarkar, V.G.; Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 20 (3), 1–7, 2006.
- [5] King, C.J.; Tamada, J.A.; Industrial & Engineering Chemistry Research 29, 1327–1333, 1990.
- [6] Wasewar, K.L.; Pangarkar, V.G.; Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 20, 325–331, 2006.
- [7] Wasewar, K.L.; Heesink, A.B.M.; Versteeg, G.F.; Pangarkar, V.G.; Chemical Engineering Science 58, 3385–3393, 2003.
- [8] Marti, M.E.; Zeidan, H.; Uslu, H.; Fluid Phase Equilibria 417, 197–202, 2016.
- [9] Keshav, A.; Wasewar, K.L.; Chand, S.; Separation and Purification Technology 63, 179–183, 2008.
- [10] Khayati, G.; Talesh, S.A.; Yazdanshenas, M.; Separation Science and Technology 49, 2741–2747, 2014.
- [11] Anvari, M.; Khayati, G.; Rostami, S.; Journal of Dairy Research 81, 59–64, 2014.
- [12] Khayati, G.; Gilani, H.G.; Keyvani, Z.S.; Separation Science and Technology 51(4), 601–608, 2016.
- [13] Anvari, M.; Khayati, G.; Polish Journal of Chemical Technology 18(1), 127–132, 2016.
- [14] Khayati, G.; Barati, M.; Environmental Science 4, 451–461, 2017.
- [15] Khayati, G.; Anvari, M.; Shahidi, N.; Fluid Phase Equilibria 385, 147–152, 2015.
- [16] Khayati, G.; Chemical Engineering Communications 200, 667–677, 2013.
- [17] Inci, I.; Aydin, A.; Journal of Scientific and Industrial Research 62, 926–930, 2003.
- [18] Jun, Y.S.; Lee, E.Z.; Huh, Y.S.; Hong, Y.K.; Hong, W.H.; Lee, S.Y.; Biochemical Engineering Journal 36, 8–13, 2007.
- [19] Wasewar, K.L.; Keshav, A.; Agarwal, V.K.; Sonawane, S.S.; IUP Journal of Chemistry 3, 7–19, 2010.
- [20] Keshav, A.; Wasewar, K.L.; Chand, S.; Chemical Engineering Communications 197, 606–626, 2010.
- [21] Khayati, G.; Mohamadian, O.; Chemical Engineering Communications 203, 236–241, 2016.
- [22] Cehreli, S.; Ozmen, D.; Thai, B.; Journal

- of Chemical Thermodynamics 37, 1144–1150, 2005.
- [23] Johansson, O.H.; Karlstromc, G.; Tjerneldb, F.; Haynesa, C.A; Journal of Chromatography B 711, 3–17, 1998.
- [24] Joglekar, A.M.; May, A.T.; Cereal Foods World 32, 857– 868, 1987.
- [25] Khayati, G.; Shahriari, M.; Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 30(1), 73–80, 2016.

## Reactive extraction of propionic acid from aqueous solutions using trioctylamine in corn oil

Gholam khayati<sup>1,\*</sup>, Alahyar Daghandan<sup>2</sup>, Sedigheh Amirpour<sup>3</sup>

1. Associate Professor in Department of Chemical Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran
2. Assistant Professor in Department of Chemical Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran
3. M.Sc. student in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Received: August 2017, Revised: September 2017, Accepted: May 2016

**Abstract:** Propionic acid is widely used in chemical and allied industries and can be produced by biocultivation in a clean and environmentally friendly route. Recovery of the acid from the dilute stream from the bioreactor is an economic problem. Reactive extraction is a promising method of recovering the acid. In this paper, the trioctylamine (TOA) on the reactive extraction of Propionic acid from dilute aqueous solutions has been studied. In this series of experiments, Taguchi method was used as a powerful method to optimize the factors affecting extraction process. The optimum conditions for TOA concentration, propionic acid concentration, salt type, and temperature are 30 (%V/V), 0.25 (mol),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and 40 °C, respectively. The results showed that TOA concentration and salt type played a major role in increasing the efficiency of propionic acid reactive extraction. Also, thermodynamic parameters were calculated as a function of temperature for this system and the results showed that propionic acid extraction was controlled by entropy changes.

**Keywords:** Propionic acid; Reactive extraction; Trioctylamine; Corn oil