

## بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی رفتار فازی تعادل مایع - مایع سیستم های نرمال آلکان + متیل اتیل کتون + متانول

رضا حق بخش، حامد سلیمانی. سونا رئیسی\*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

### مشخصات مقاله

#### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۵ فروردین ۱۳۹۸

دریافت پس از اصلاح: ۲۷ خرداد ۱۳۹۸

پذیرش نهایی: ۲۵ شهریور ۱۳۹۸

#### کلمات کلیدی:

تعادل مایع - مایع

متانول

متیل اتیل کتون

نرمال آلکان

گنبد دو فازی

### چکیده

در این پژوهش، تعادل مایع-مایع سیستم های سه جزئی نرمال آلکان (نونان، آندکان و تری دکان) + متانول + متیل اتیل کتون در دماهای ۲۷۸/۱۵ و ۲۸۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵ کلون به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایشهای این پژوهش شامل تعیین ناحیه دوفازی (گنبد دو فازی) و پیدا کردن خطوط رابط تعادلی می باشند. گنبد های دو فازی، با استفاده از روش تیتراسیون (بر اساس نقطه ابری شدن)، مشخص گردیدند و خطوط رابط تعادلی با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی گازی از نمونه های گرفته شده از هر فاز تعادلی بدست آمدند. اثر دما و طول زنجیر هیدروکربنی در خانواده نرمال آلکان نیز بررسی شده است. علاوه بر این، نتایج آزمایشگاهی خطوط رابط تعادلی سیستم های بررسی شده توسط مدل NRTL (Non Random Two Liquid) مدلی سازی گردیده است. مقدار محاسبه شده انحراف میانگین ریشه دوم غلظتها (۱/۳۳، ۱/۷۱، ۰/۵۶ و ۰/۸۷) نشان دهنده دقت مطلوب مدل سازی در این پژوهش می باشد.

## ۱- مقدمه

تقریباً هر کارخانه ی صنعتی مواد شیمیایی، از واحد یا واحدهای جداسازی به منظور احیا محصولات خود بهره می برد. اگرچه به تازگی تکنیک های جدید جداسازی پا به عرصه ی دانش گذاشته اند، اما واضح است که تقطیر همواره یکی از انتخاب های کارآمد به منظور جداسازی می باشد، به خصوص هنگامی که جداسازی در مقیاس صنعتی و بزرگ باشد [۱].

تقطیر پرکاربردترین واحد عملیاتی گرمایی در صنایع شیمیایی می باشد. در سال ۱۹۹۲ در آمریکا به تنهایی بالغ بر ۴۰۰۰۰ برج تقطیر مورد استفاده قرار می گرفت که مصرف ۷ درصد از کل انرژی مورد نیاز کشور آمریکا را به خود اختصاص می داد [۲].

مکانیزم روش تقطیر مایعات بر اختلاف نقطه ی جوش اجزاء موجود در مخلوط استوار است. اما بسیاری از مخلوط ها دارای رفتار غیر ایده آل هستند که طراحی سیستم ها را با چالش روبرو می نماید [۲]. برخی از پژوهش های جدید بر روی جداسازی مخلوط هایی با رفتار غیر ایده آل متمرکز می باشند [۱]. چنانچه رفتار غیر ایده آل اجزای مخلوط زیاد شود، آن را به سمت رفتار آزنوتروپ سوق می دهد. لذا یافتن روشی عملی به منظور رفع مشکل جداسازی در سیستم های غیرایده آل ضروری به نظر می رسد. همانطور که گفته شد، جداسازی مخلوط های غیر ایده آل به علت رفتار آن ها با مسائل و مشکلات خاصی روبرو می باشد و لازمه حل این مشکل داشتن دانش کافی در زمینه ی رفتار آن ها است. یکی از راهکارهای حل مشکل آزنوتروپ در تقطیر، اضافه کردن جز سوم به سیستم برای شکستن نقطه آزنوتروپ است. اما با اضافه شدن این جز، سیستم دوتایی به سیستم سه تایی تبدیل می شود و دانستن اطلاعات ترمودینامیکی مربوط به تعادل این سیستم سه تایی ضروری است. لذا حل این مشکل، منوط به داشتن اطلاعات کافی از تعادل مایع-مایع پس از اضافه شدن جزء سوم است.

این مقصود به وسیله داده های آزمایشگاهی و یا پیش بینی های ترمودینامیکی بر پایه انتخاب یک مدل مناسب امکان پذیر می باشد [۳]. علی رغم زمانبر بودن یافتن داده های آزمایشگاهی مربوط به تعادل فازی، این داده ها در کاربردهای تئوری و عملی بسیار سودمند می باشند [۴]. از طرفی هر یک از سیستم های آزنوتروپی دارای رفتار منحصر به فرد خود می باشند. مدل های پیش بینی کننده بدون داشتن اطلاعات آزمایشگاهی مربوط به آن سیستم کارآمد نمی باشند. لذا با

وجود صرف زمان زیاد به منظور پیدا نمودن آزمایشگاهی رفتار فازی سیستم در فرآیند جداسازی، داده های آن همواره راهگشا و نقطه ی شروع طراحی ها می باشند.

در این پژوهش سعی بر آنست که رفتار تعادلی سیستم سه جزئی متانول و متیل اتیل کتون و نرمال آلکان مورد بررسی قرار گیرد. این تحقیق شروعی برای طراحی جداسازی در سیستم آزنوتروپی متانول و متیل اتیل کتون، که دارای رفتار غیرایده آل هستند، می باشد تا در آینده نقش بالقوه نرمال آلکان در این فرایند به عنوان عامل جداسازی مورد بررسی قرار گیرد.

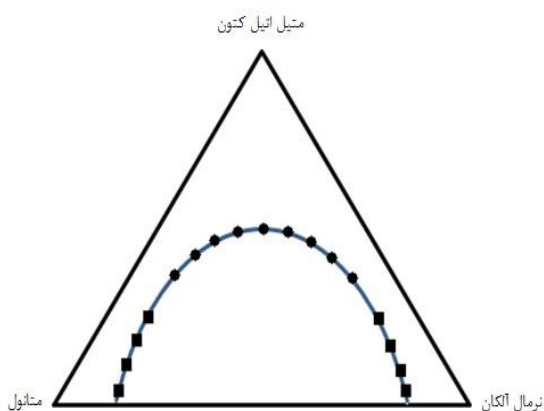
سنگ بنا و قدم اولیه این هدف، داشتن اطلاعات دقیق از رفتار تعادلی سیستم نرمال آلکان + متانول + متیل اتیل کتون است. لذا بایستی اثر عوامل مختلف در رفتار فازی تعادل مایع-مایع فوق مورد بررسی قرار گیرد. تا کنون هیچ مطالعه ای بر روی سیستم آزنوتروپی متانول و متیل اتیل کتون و آلکان در منابع آزاد ارائه نشده است. نزدیکترین سیستمی که می توان یافت، سیستم متانول، استون و آلکان می باشد. استون هم خانواده متیل اتیل کتون است که به جای دو گروه متیل و اتیل، دو گروه متیل دارد. در سال ۲۰۰۰، مارینو و همکارانش [۴] تعادل مایع - مایع را برای سیستم سه جزئی شامل استون و متانول و سه عضو از خانواده آلکان ها، شامل هگزان، هپتان و اکتان، در فشار اتمسفری و دماهای ۲۸۷/۱۵ و ۲۸۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵ کلوین مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه، تاثیر دما و اضافه شدن طول زنجیر آلکانی مورد بررسی قرار گرفته شد. همانطور که انتظار می رفت، با افزایش دما، ناحیه دو فازی کوچکتر شد. در سال ۲۰۰۳، تورینو و همکارانش [۳] رفتاری فازی سیستم سه جزئی استون + متانول + آلکان های نرمال نونان، نرمال دکان، نرمال آندکان و نرمال دودکان را در دماهای ۲۷۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵ کلوین و در فشار اتمسفری مورد بررسی قرار دادند و نتایج مشابهی با سیستم مارینو گزارش کردند.

از آن جا که داده های مربوط به سیستم مذکور تاکنون در هیچ منبعی منتشر نشده اند، نتایج این تحقیق می تواند در طراحی های احتمالی آینده، و علاوه بر آن، در تمام مدل سازی های مرتبط با این سیستم بسیار سودمند باشد. به صورت کلی در این پژوهش داده های آزمایشگاهی تعادلی مربوط به نقاط گنبد دو فازی و خطوط رابط تعادلی سیستم های مورد مطالعه اندازه گیری شده اند. همچنین از مدل

به یک مخلوط کدر می گردد (نشان دهنده گذر از حالت تک فازی به دوفازی) و اگر دو ماده اولیه در یکدیگر نامحلول و یا کم محلول باشند، نقطه پایان تیتراسیون نقطه ای است که در آن مخلوط کدر اولیه تبدیل به یک محلول کاملاً شفاف می شود (نشان دهنده گذر از حالت دوفازی به حالت تکفازی).

لذا آزمایشات این مرحله به دو قسمت تقسیم می شود :

- بدست آوردن نقاط بالایی گنبد دو فازی تعادل مایع- مایع
  - بدست آوردن نقاط پایینی گنبد دو فازی تعادل مایع- مایع
- اگر گنبد دوفازی مانند آنچه در شکل ۱ نشان داده شده است در نظر گرفته شود، منظور از نقاط بالایی گنبد دو فازی نقاط دایره ای شکل و نقاط پایینی گنبد دو فازی نقاط مربعی شکل می باشد.



شکل (۱) شماتیک گنبد تعادلی و محل نقاط بالایی و پایینی روی گنبد تعادلی (نقاط دایره ای : نقاط واقع بر قسمت بالایی گنبد تعادلی و نقاط مربعی نقاط واقع بر قسمت پایینی گنبد تعادلی)

### ۳-۱-۱- به دست آوردن نقاط بالایی گنبد دو فازی تعادل مایع- مایع

جهت تعیین نقاط بالایی گنبد دو فازی، ابتدا جرم مشخصی از متانول و آلکان مورد نظر، درون سلول تعادلی ساخته شده ( شکل ۲) ریخته شده و سپس در محل خود قرار داده می شود. این سلول تعادلی در واقع یک لوله آزمایش بوده که درون یک حمام تعبیه شده است. دمای تنظیمی این حمام و سیال حرارتی آن توسط یک حمام خارجی کنترل و تامین می گردد. یک دماسنج در داخل حمام، مقدار دمای آن را مشخص می کند. همچنین در داخل لوله آزمایش سلول تعادلی یک مگنت قرار داده شده و کل سلول بر روی یک همزن مغناطیسی قرار می گیرد، تا بدین وسیله عملیات همزدن محلول داخل لوله آزمایش به خوبی انجام شود. پس از قرار گرفتن سلول، همزن مغناطیسی روی دور ۳۰۰ دور بر

NRTL به عنوان یک روش قوی برای مدل سازی داده های اندازه گیری شده خطوط رابط تعادلی استفاده شده است.

## ۲- مواد شیمیایی به کار برده شده

لیست مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش به همراه خلوص آنها و شرکت تامین کننده در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول (۱) مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

#	نام ماده	خلوص (درصد جرمی)	شرکت تامین کننده
۱	متانول	٪ ۹۹/۹	مرک آلمان
۲	اتیل متیل کتون	٪ ۹۹/۵	مرک آلمان
۳	نونان	٪ ۹۹	مرک آلمان
۴	آندکان	٪ ۹۹	مرک آلمان
۵	تری دکان	٪ ۹۹	مرک آلمان
۶	استون	٪ ۹۹/۸	شرکت صنایع شیمیایی مجللی

## ۳- آزمایش ها

### ۳-۱- آزمایش به دست آوردن گنبد دو فازی

به منظور پیدا نمودن گنبد دو فازی برای سیستم های سه جزئی، از روشی تحت عنوان تیتراسیون استفاده می شود. روش تیتراسیون برای بررسی تعادل های مایع-مایع قبلاً توسط لیو و همکارانش [۵] در سال ۲۰۰۸، فرانسوا و همکارانش [۶] در سال ۲۰۰۹ و همچنین رستمی و همکارانش [۷] در سال ۲۰۱۲ مورد استفاده قرار گرفته است و لذا برای آزمایش های تعادلی مایع-مایع کاملاً معتبر می باشد. اساس کار در این روش بر مبنای گذر از محلول کدر به شفاف، یا برعکس (اصطلاحاً نقطه ی ابری شدن) است [۵]. در این روش یک مخلوط دوجزئی با سومین ماده مورد نظر در سیستم تعادلی مورد نظر تیترا می شود. با توجه به انتخاب دو ماده اولیه (دو ماده محلول در یکدیگر یا دو ماده نامحلول) نقطه پایان تیتراسیون به دو صورت تعریف می گردد: اگر دو ماده اولیه در یکدیگر کاملاً انحلال پذیر باشند، نقطه پایان تیتراسیون نقطه ای است که در آن محلول شفاف اولیه تبدیل

## ۳-۱-۲- به دست آوردن نقاط پایینی گنبد دو فازی

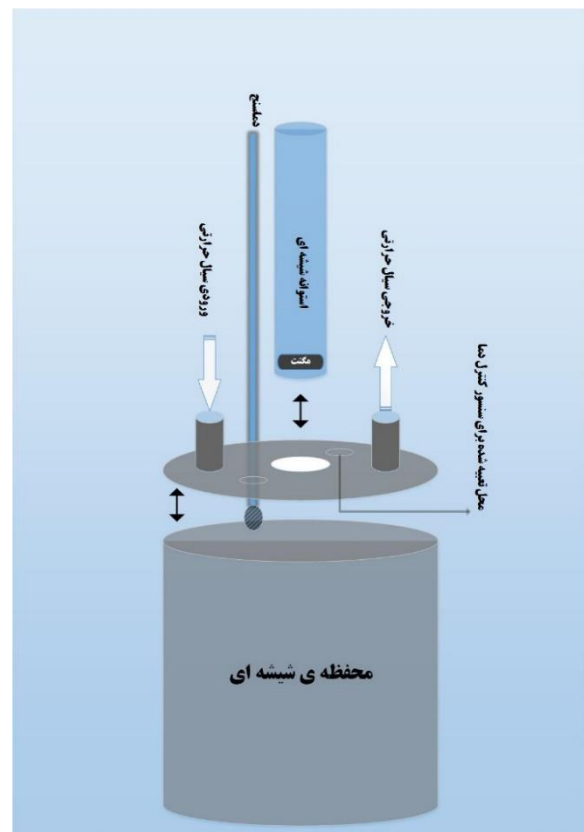
## تعدادل مایع - مایع

برای بدست آوردن نقاط پایینی گنبد دوفازی از روش برعکس استفاده می شود. به این ترتیب که تیتراسیون بر اساس گذر از حالت تک فازی به دوفازی انجام می شود. در مرحله ی اول هدف به دست آوردن نقاط غنی از آلکان می باشد. در این حالت آلکان و متیل اتیل کتون، با جرم های مشخص، درون سلول ریخته شده و به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۳۰۰ دور بر دقیقه با یکدیگر مخلوط می شوند. سپس متانول توسط یک قطره چکان دقیق به درون سلول اضافه می شود. با توزین قطره چکان حاوی متانول قبل و بعد از تیتراسیون، مقدار جرم متانول مصرفی نیز بدست می آید. نقطه ی پایان تیتراسیون رسیدن از یک محلول تک فازی شفاف به مخلوط دوفازی و پیدایش اولین قطرات از فاز دوم می باشد. این عمل برای چند نقطه پایینی دیگر، در قسمت غنی از آلکان ادامه پیدا می کند. در این مرحله از آزمایش به علت نزدیک بودن نسبی نقاط تعادلی به ضلع مثلث باپستی اضافه نمودن قطرات در فرآیند تیتراسیون با دقت لازم انجام می شود. برای بدست آوردن نقاط غنی از متانول روی گنبد دوفازی، روند آزمایش مشابه می باشد، با این تفاوت که مخلوط متیل اتیل کتون و متانول توسط آلکان تیترا شده و تیتراسیون تا رسیدن از یک مخلوط تک فازی به مخلوط دو فازی کدر ادامه پیدا می کند.

## ۳-۲- آزمایش تعیین خطوط رابط تعادلی

اولین مرحله ی بررسی آزمایش های تعادلی، ساخت سل های مناسب برای این مرحله از آزمایش است به گونه ای که بتوان پس از جدا شدن کامل فاز ها از یکدیگر، به راحتی و بدون اختلاط از هر فاز نمونه گیری کرد. برای این منظور، ظرف هایی که قابلیت نمونه گیری از هر دو سر را داشتند در کارگاه شیشه گری دانشکده علوم دانشگاه شیراز تهیه گردیدند. به منظور پیدا کردن خطوط رابط تعادلی، می بایست نمونه هایی ساخت که در منطقه ی دو فازی واقع باشند تا پس از جدا شدن دو فاز از هم، غلظت های تعادلی را پیدا نمود. لذا با داشتن گنبد تعادلی برای هر سیستم سه جزئی که در قسمت قبل توضیحات اندازه گیری آن داده شد، به گونه ای درصد ترکیب از هر جزء انتخاب می شود که نمونه ی ساخته شده، در منطقه ی دوفازی واقع شود. پس از انتخاب درصد ترکیب، مقادیر انتخابی از هر جزء (متیل اتیل کتون،

دقیقه تنظیم شده و به مدت زمان ۱۰ دقیقه، الکل و آلکان مورد نظر هم زده می شوند تا از ثابت شدن دما در داخل سلول نیز اطمینان به عمل آید. در این مرحله، در اثر اختلاط الکل و آلکان یک مخلوط تیره رنگ مشاهده می شود. سپس یک قطره چکان حاوی متیل اتیل کتون توزین می شود. سپس به الکل و آلکان که در دمای ثابت در حال مخلوط شدن می باشند به آرامی متیل اتیل کتون اضافه می شود. نقطه ی پایان تیتراسیون رسیدن از یک مخلوط دوفازی کدر رنگ به محلول تک فازی کاملاً شفاف است. پس از رسیدن به این نقطه، قطره چکان دوباره توزین می شود و اختلاف وزن آن قبل و بعد از افزودن متیل اتیل کتون محاسبه می شود و به عنوان جرم متیل اتیل کتون مصرفی ثبت می شود. سپس نسبت های جرمی هر یک از سه ماده محاسبه شده و به عنوان یک نقطه از گنبد دوفازی گزارش می گردد. این عمل برای بدست آوردن نقاط دیگر مربوط به قسمت بالای هر گنبد دو فازی ادامه می یابد. این روش برای سه آلکان، نونان، آندکان و تری دکان به عنوان یکی از اجزای سیستم سه جزئی انجام می شود. دماهای انتخاب شده به منظور بررسی شکل گنبد دوفازی ۲۷۸/۱۵، ۲۸۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵ کلوین می باشند.



شکل (۲) شمای کلی سلول تعادلی ساخته شده در این پژوهش

$$G_{ji} = e^{-\alpha_{ji}\tau_{ji}} \quad (3)$$

در تمام این روابط،  $N$  تعداد اجزای سیستم می باشد، در حالی که  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  و  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$  همچنین  $X$  نشان دهنده کسر مولی اجزا می باشد. مقدار  $\alpha_{ji}$  در بسیاری از مطالعات برابر  $0.2$  در نظر گرفته شده است. پارامتر  $g$  در واقع نشان دهنده برهمکنش های از جنس انرژی بین دو مولکول در محلول است. ضریب فعالیت با مشتق گیری از معادله  $1$  به دست می آید [۸].

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (4)$$

در این مدل هر جفت مولکول فاکتور غیر تصادفی بودن  $\alpha_{ji}$ ، که می تواند ثابت و یا قابل تغییر باشد، را شامل می باشد. با توجه به معادلات ذکر شده و فرم نمایش داده شده برای پارامترهای برهمکنش دوتایی، با بهینه سازی عبارت های  $g_{ji}$  برای اجزای محلول در معادلات NRTL، می توان از این مدل استفاده کرد. به طور کلی بهینه سازی پارامترها عبارت است از مقداردهی به پارامترهای تعیین کننده  $Y$  مدل به گونه ای که میزان تابع هدف به شیوه  $Y$  مطلوبی، کمترین مقدار ممکن شود. در مسائل تعادل های فازی مایع-مایع، تابع هدف تابعی است که اختلاف بین غلظت های مولی آزمایشگاهی و غلظت های مولی محاسبه شده را به صورت معادله شماره ۵ بیان می کند، که باید به مقداری نزدیک به صفر میل کند.

$$F_{obj} = \sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal})^2 \quad (5)$$

## ۵- نتایج و بحث

به علت استفاده از یک سیستم آزمایشگاهی جدید ساخته شده برای اندازه گیری نقاط گنبد دو فازی، لازم است که از صحت عملکرد این سیستم اطمینان حاصل شود. لذا در ابتدا به بررسی این موضوع پرداخته می شود. برای این منظور، کفایت داده های یک سیستم سه جزئی تعادلی معلوم را با روش مذکور و با استفاده از دستگاه ساخته شده برای این

متانول و نرمال آلکان) توزین شده و درون سل های تعادلی ریخته می شوند و سپس سل های تعادلی درون دستگاه شیکر انکوباتور قرار داده می شوند. این دستگاه اختلاط مواد درون سل ها را در دمای ثابت دلخواه و فشار اتمسفری انجام می دهد. با توجه به انجام آزمایش های اولیه به منظور به دست آوردن حداقل زمان لازم برای رسیدن به تعادل، زمان ۹۰ دقیقه برای اختلاط نمونه ها در دستگاه شیکر انکوباتور انتخاب گردید. بعد از اطمینان از اختلاط کامل مواد درون سل ها، همزدن آن ها را متوقف کرده و درون دستگاه انکوباتور در دمای ثابت دلخواه به مدت ۲۴ ساعت نگه داشته می شوند تا دو فاز به طور کامل در دمای ثابت از هم جدا شوند. پس از جدا شدن فازها از همدیگر، نمونه گیری از هر فاز توسط سرنگ های ۲ میلی لیتری مجهز به سوزن اسپینال انجام می شود و نمونه ها وارد مرحله  $Y$  آماده سازی، به منظور آنالیز در دستگاه کروماتوگرافی گازی می شوند. آنالیزهای کروماتوگرافی گازی توسط آزمایشگاه مرکزی دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز انجام شد. درصد جرمی اجزاء موجود در دو فاز جدا شده از یکدیگر، دو نقطه مربوط به نقاط انتهایی خط رابط تعادلی را تعیین می کنند. به منظور پیدا کردن تعدادی خطوط رابط تعادلی، روند فوق برای نسبت های مختلف از مخلوط های سه جزئی تکرار می شوند.

## ۴- مدل سازی

### ۴-۱- مدل NRTL (Non-Random Two-Liquid)

مدل [۸] NRTL یکی از پرکاربردترین مدل های ترمودینامیکی برای مدل سازی تعادلات فازی در فاز مایع است. مدل NRTL با استفاده از مفهوم غلظت های محلی، معادله  $Y$  انرژی گیبس اضافی را به صورت دقیقی ارائه می دهد. از جمله ویژگی های اصلی این مدل، غیرتصادفی بودن اختلاط در معادلات آن است. معادلات ۱ تا ۳ نشان دهنده معادلات اصلی مدل NRTL برای محاسبه انرژی گیبس اضافی محلول می باشند.

$$G^E/RT = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \quad (1)$$

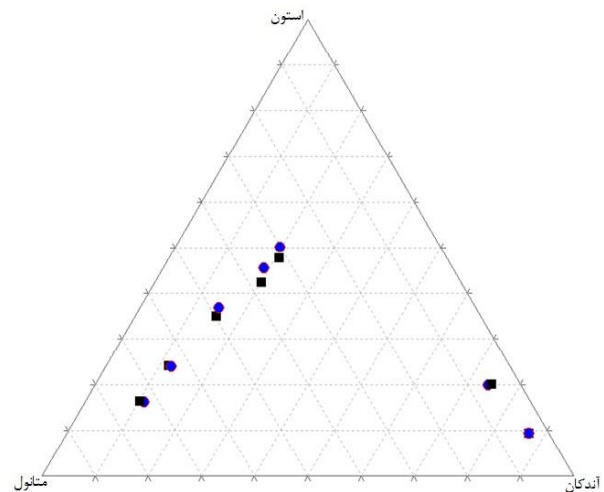
$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT \quad (2)$$

است. همچنین در جدول ۴ نقاط اندازه گیری شده مربوط به گنبد تعادل فازی سیستم سه جزئی تری دکان + متانول + اتیل متیل کتون دردمای ۲۹۸/۱۵ کلوین گزارش شده است. همچنین به منظور بررسی گرافیکی گنبد های دو فازی اندازه گیری شده، شکل های ۴ تا ۶ نمایش گرافیکی گنبد های تعادل فازی در نمودارهای مثلثی سیستم های سه جزئی به ترتیب نونان + متانول + اتیل متیل کتون، آندکان + متانول + اتیل متیل کتون و تری دکان + متانول + اتیل متیل کتون را در دماهای بررسی شده نشان می دهند. این اشکال در واقع نشان دهنده اثر دما بر روی شکل گنبد های تعادلی فازی هستند. با توجه به اینکه آلکان ها و متانول هر دو به طور کامل در متیل اتیل کتون حل می شوند، ولی آلکان ها و متانول حلالیت جزئی در یکدیگر دارند، نمودار مثلثی نوع اول قابل انتظار است که نتایج آزمایش ها نیز این پیش بینی را تأیید می کنند. از طرف دیگر، نتایج آزمایش ها نشان می دهند که حلالیت آلکان ها و متانول در یکدیگر کم می باشند، هر چند حلالیت هر سه آلکان با تعداد کربن فرد در متانول کمی بیشتر از حلالیت متانول در آلکان است. به همین دلیل در تمام سیستم های مورد مطالعه در این تحقیق، سمت چپ نمودار که نمایانگر فاز غنی از متانول است، فاصله بیشتری از ضلع مثلث دارد. افزایش دما باعث افزایش حلالیت سه جزئی گردیده که این امر کاهش مساحت ناحیه دو فازی و کوچک شدن گنبد تعادلی را به دنبال خواهد داشت. این مطلب در شکل های ۴ و ۵ به وضوح قابل مشاهده است. از دیدگاه حلالیت، برای اینکه دو ماده بتوانند در یکدیگر حل شوند، باید نیروهای بین مولکولی دو ماده در حالت خالص شکسته شود و بین مولکول های این دو ماده متفاوت نیروهای جدیدی تشکیل شوند. از لحاظ سطح انرژی نیز باید بین این پدیده ها توازن برقرار شود. از آنجا که انرژی آزاد شده در اثر پیوند بین مولکول های آلکان و الکل به اندازه ای نیست که بتواند انرژی لازم برای شکستن مولکول های الکل را فراهم کند، این دو ماده بسیار کم در یکدیگر حل می شوند. اما افزایش دما باعث می شود که نیروهای بین مولکولی کاهش یافته و حلالیت، افزایش یابد. لذا با افزایش حلالیت، منطقه دو فازی کوچکتر می شود. البته کوچک شدن گنبد تعادلی با افزایش ۱۰ درجه ای دما به میزان قابل توجهی نیست.

پژوهش بدست آورد و دقت داده های بدست آمده را مقایسه کرد و سنجید.

### ۵-۱- نتایج آزمایش تأیید صحت روش آزمایشگاهی

برای بررسی نحوه عملکرد سیستم ساخته شده در این پژوهش، تعدادی از داده های تعادلی سیستم سه جزئی استون + متانول + آندکان، که توسط تورینو و همکارانش [۳] در سال ۲۰۰۲ ارائه شده بوند، در نظر گرفته شده است. این داده ها که بر روی گنبد تعادلی سیستم سه جزئی استون، متانول و آندکان واقع هستند، می بایست با روش تیتراسیون شرح داده شده، در این پژوهش نیز قابل به دست آوردن باشند. شکل ۳ نشان دهنده مقایسه ای از نقاط گنبد فازی به دست آمده در این پژوهش با نقاط آزمایشگاهی تورینو و همکارانش است. نتایج این شکل به خوبی صحت عملکرد سیستم ساخته شده در این پژوهش برای به دست آوردن نقاط تعادلی گنبد دو فازی را اثبات می کند.



شکل (۳) نتایج آزمایش به منظور تأیید صحت روش تیتراسیون برای بدست آوردن شکل گنبد دو فازی برای سیستم استون + متانول + آندکان در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر ( نقاط دایره ای مربوط به آزمایش تورینو و همکارانش [۳] و نقاط مربع نقاط بدست آمده با روش تیتراسیون در این پژوهش)

### ۵-۲- نتایج آزمایشگاهی گنبد های تعادل فازی

در جداول ۲ و ۳ نقاط اندازه گیری شده مربوط به گنبد تعادل فازی سیستم های سه جزئی به ترتیب نونان + متانول + اتیل متیل کتون و آندکان + متانول + اتیل متیل کتون در دماهای ۲۷۸/۱۵، ۲۸۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵ کلوین آورده شده

جدول (۲) درصد های جرمی اندازه گیری شده مربوط به گنبد تعادل فازی سیستم سه جزئی نونان + متانول + اتیل متیل کتون در دماهای ۲۷۸/۱۵، ۲۸۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر.

۲۹۸/۱۵ کلوین			۲۸۸/۱۵ کلوین			۲۷۸/۱۵ کلوین		
متیل اتیل کتون (درصد جرمی)	متانول (درصد جرمی)	نونان (درصد جرمی)	متیل اتیل کتون (درصد جرمی)	متانول (درصد جرمی)	نونان (درصد جرمی)	متیل اتیل کتون (درصد جرمی)	متانول (درصد جرمی)	نونان (درصد جرمی)
۲۵/۹۲۳	۴۴/۴۶۴	۲۹/۶۱۳	۴/۸۷۹	۲۰/۳۸۸	۹۲/۷۳۳	۲۲/۴۴۷	۱۰/۲۱۳	۶۷/۳۴۰
۲۲/۰۰۴	۳۱/۱۸۰	۴۶/۸۱۶	۹/۴۳۹۹	۵/۶۰۱	۸۴/۹۵۹	۴/۸۷۲	۲/۵۴۳	۹۲/۵۸۵
۱۸/۹۲۴	۲۰/۲۶۷	۶۰/۸۰۹	۱۷/۲۷۱	۱۳/۶۴۴	۶۹/۰۸۵	۹/۶۶۵	۳/۳۵۰	۸۶/۹۸۴
۴/۷۰۷	۵/۷۵۰	۸۹/۵۴۳	۱۶/۷۵۰	۶۷/۰۰۲	۱۶/۷۵۰	۱۸/۳۱۵	۸/۴۲۵	۷۳/۲۶۰
۱۲/۸۰۵	۱۴/۵۸۷	۷۲/۶۰۸	۸/۵۴۲	۷۶/۸۷۹	۱۴/۵۷۹	۲۱/۴۲۵	۶۴/۲۷۴	۱۴/۳۰۱
۹/۱۶۶	۸/۲۵۸	۸۲/۵۷۶	۲۰/۳۹۸	۱۹/۹۰۰	۵۹/۷۰۲	۱۷/۲۹۱	۶۹/۱۶۴	۱۳/۵۴۵
۱۵/۷۸۴	۶۳/۴۸۹	۲۰/۷۲۷	۲۳/۷۰۰	۵۷/۲۲۵	۱۹/۰۷۵	۸/۸۹۲	۸۰/۰۲۴	۱۱/۰۸۴
۸/۲۲۰	۷۳/۹۸۳	۱۷/۷۹۷	۲۲/۲۸۰	۲۳/۳۱۶	۵۴/۴۰۴	۲۷/۳۷۲	۱۸/۱۵۷	۵۴/۴۷۱
۱۹/۵۵۸	۲۴/۱۵۰	۵۶/۲۹۲	۲۵/۳۷۳	۵۲/۲۳۹	۲۲/۳۸۸	۲۷/۷۶۵	۵۴/۱۷۶	۱۸/۰۵۹
۲۲/۸۲۳	۵۴/۰۸۳	۲۳/۰۹۴	۲۷/۰۷۸	۲۹/۳۸۳	۴۴/۰۷۴	۲۸/۷۷۵	۲۱/۳۶۸	۴۹/۸۵۸
۲۱/۵۴۸	۲۶/۱۵۱	۵۲/۳۰۱	۲۸/۸۴۲	۴۲/۶۹۴	۲۸/۴۶۳	۳۱/۴۷۶	۴۷/۹۶۷	۲۰/۵۵۷
۲۵/۲۶۲	۴۹/۸۲۶	۲۴/۹۱۳	۳۰/۸۸۲	۳۴/۵۵۷	۳۴/۵۵۷	۳۱/۶۶۳	۲۷/۳۳۵	۴۱/۰۰۲
۲۶/۵۷۹	۳۶/۷۱۱	۳۶/۷۱۱				۳۳/۵۴۰	۳۹/۸۷۶	۲۶/۵۸۴
						۳۴/۱۲۳	۳۲/۹۳۸	۳۲/۹۳۸

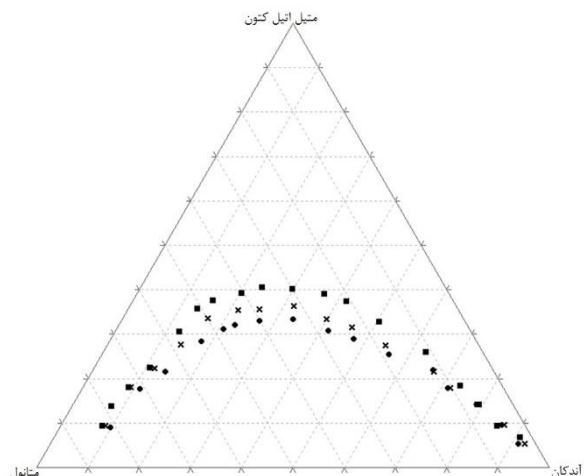
جدول (۳) درصد های جرمی اندازه گیری شده مربوط به گنبد تعادل فازی سیستم سه جزئی آندکان + متانول + اتیل متیل کتون دردهماهای ۲۷۸/۱۵، ۲۸۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر.

۲۹۸/۱۵ کلوین			۲۸۸/۱۵ کلوین			۲۷۸/۱۵ کلوین		
متیل اتیل کتون (درصد جرمی)	متانول (درصد جرمی)	آندکان (درصد جرمی)	متیل اتیل کتون (درصد جرمی)	متانول (درصد جرمی)	آندکان (درصد جرمی)	متیل اتیل کتون (درصد جرمی)	متانول (درصد جرمی)	آندکان (درصد جرمی)
۳۳/۳۳۳	۳۳/۳۳۳	۳۳/۳۳۳	۳۶/۳۲۹	۳۱/۶۴۶	۳۲/۰۲۵	۴۰/۲۶۰	۲۹/۹۵۸	۲۹/۷۸۱
۳۲/۰۳۴	۴۵/۳۱۰	۲۲/۶۵۵	۳۵/۴۸۹	۴۲/۸۹۴	۲۱/۶۱۷	۳۹/۲۶۴	۴۰/۴۳۷	۲۰/۲۹۹
۲۹/۹۱۰	۲۳/۶۹۷	۴۷/۳۹۳	۳۱/۶۳۹	۲۲/۶۹۶	۴۵/۶۶۵	۳۷/۵۳۱	۲۰/۹۰۶	۴۱/۵۶۳
۳۲/۹۷۸	۴۰/۰۸۰	۲۶/۹۴۲	۳۳/۴۲۱	۲۶/۷۲۸	۳۹/۸۵۰	۴۰/۵۴۵	۳۵/۷۶۸	۲۳/۶۸۷
۳۰/۷۴۸	۲۷/۷۰۱	۴۱/۵۵۱	۳۵/۶۴۱	۳۸/۷۱۸	۲۵/۶۴۱	۳۹/۲۰۴	۲۴/۴۰۷	۳۶/۳۸۹
۳۱/۱۵۵۸	۴۷/۹۶۷	۲۰/۸۷۷	۳۳/۵۸۲	۴۹/۸۱۳	۱۶/۶۰۴۴	۳۷/۵۹۸	۴۶/۸۰۲	۱۵/۶۰۱
۲۸/۳۸۰	۵۳/۷۱۵	۱۷/۹۰۵	۲۷/۵۶۹	۱۸/۱۰۸	۵۴/۳۲۳	۳۲/۷۷۳	۱۶/۸۰۷	۵۰/۴۲۰
۲۵/۴۷۷	۱۸/۶۳۱	۵۵/۸۹۲	۲۱/۶۳۷	۱۱/۷۵۴	۶۶/۶۰۹	۲۶/۰۷۷	۱۱/۰۸۸	۶۲/۸۳۵
۲۱/۸۷۵	۱۱/۷۱۹	۶۶/۴۰۶	۲۲/۲۴۰	۶۵/۸۹۸	۱۱/۸۶۲	۱۴/۲۰۰	۶/۶۰۸	۷۹/۱۹۲
۹/۰۰۹	۸۱/۰۸۱	۹/۹۱۰	۹/۳۵۴	۸۱/۸۳۵	۸/۸۱۱	۱۸/۳۶۰	۸/۲۰۱	۷۳/۴۳۹
۱۷/۷۶۲	۷۱/۰۴۸	۱۱/۱۹۰	۱۸/۰۶۹	۷۲/۶۵۴	۹/۲۷۶۱	۹/۴۴۶	۵/۵۴۱	۸۵/۰۱۲
۲۱/۶۴۶	۶۴/۱۳۷	۱۴/۲۱۷	۲۷/۶۵۹	۵۸/۰۲۷	۱۴/۳۱۳	۶/۸۵۴	۲/۲۸۴	۹۰/۸۶۲
۱۷/۸۱۵	۱۰/۹۲۶	۷۱/۲۵۹	۱۷/۹۴۳	۱۰/۲۸۷	۷۱/۷۷۰	۳۵/۸۷۱	۵۰/۷۶۱	۱۳/۳۶۷
۹/۵۵۴	۴/۴۵۹	۸۵/۹۸۷	۱۴/۱۴۶	۶/۹۶۴	۷۸/۸۹۰	۲۲/۵۴۱	۶۶/۷۴۰	۱۰/۷۱۸
۵/۳۲۱	۳/۳۹۱	۹۱/۲۸۸	۹/۶۰۹	۳/۹۰۸	۸۶/۴۸۳	۹/۳۶۶	۸۲/۵۳۸	۸/۰۹۷
۱۴/۱۱۵	۷/۱۶۶	۷۸/۷۱۹	۵/۳۹۱	۲/۱۱۴	۹۲/۴۹۵	۱۸/۱۴۸	۷۲/۹۶۷	۸/۸۸۵
						۱۳/۸۶۰	۷۸/۵۴۲	۷/۵۹۸
						۳۰/۶۲۱	۵۶/۸۶۸	۱۲/۵۱۱



جدول (۴) درصد جرمی نقاط مربوط به گنبد تعادل فازی سیستم سه جزئی تری دکان + متانول + اتیل متیل کتون در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر.

تری دکان (درصد جرمی)	متانول (درصد جرمی)	متیل اتیل کتون (درصد جرمی)
۳۰/۲۵۷	۳۰/۲۵۷	۳۹/۴۸۶
۲۴/۰۹۱	۳۵/۹۵۷	۳۹/۹۵۲
۴۳/۲۶۳	۲۱/۶۱۰	۳۵/۱۲۷
۱۵/۷۳۸	۴۶/۹۴۲	۳۷/۳۲۰
۱۰/۵۷۱	۵۹/۳۷۵	۳۰/۰۵۴
۵۱/۲۱۶	۱۷/۰۷۲	۳۱/۷۱۲
۶۳/۶۱۸	۱۱/۲۲۷	۲۵/۱۶۰
۸/۰۳۲	۸۲/۷۷۱	۹/۱۹۷
۸/۳۶۴	۷۲/۹۷۰	۱۸/۶۶۷
۷۲/۳۳۳	۹/۵۸۴	۱۸/۰۸۳
۸۵/۶۰۶	۴/۸۸۳	۹/۵۱۲

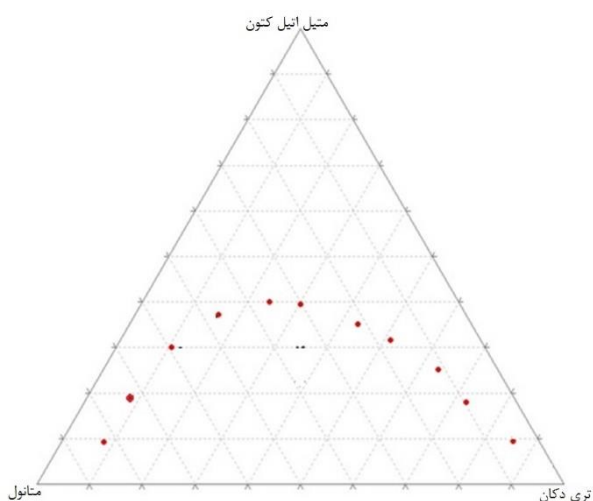


شکل (۵) اثر دما روی شکل گنبد تعادلی اندازه گیری شده سیستم آندکان + متانول + متیل اتیل کتون در فشار اتمسفر.

( دایره : نقاط واقع بر گنبد تعادلی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین

ضربدر: نقاط واقع بر گنبد تعادلی در دمای ۲۸۸/۱۵ کلوین

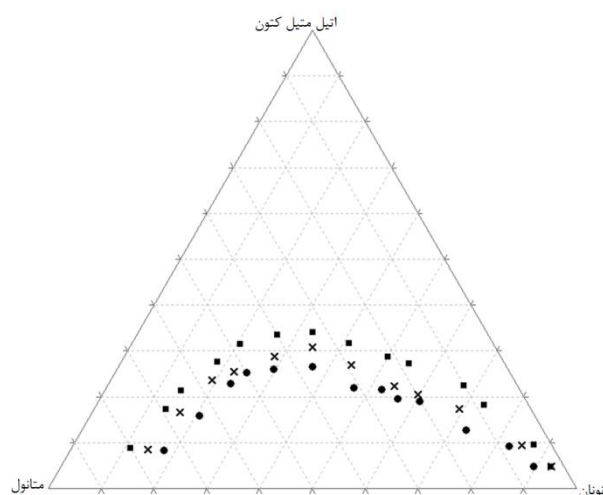
مربع: نقاط واقع بر گنبد تعادلی در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین)



شکل (۶) شکل گنبد تعادلی اندازه گیری شده سیستم تری دکان + متانول + متیل اتیل کتون در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر.

#### ۵-۲-۱- اثر افزایش طول زنجیر هیدروکربنی در خانواده آلکان ها روی شکل گنبد تعادلی

یکی از عوامل موثر در حلالیت مواد شیمیایی شباهت مولکولی است. متانول به علت دارا بودن گروه عاملی هیدروکسیل یک مولکول قطبی است. ولی مولکول های تشکیل دهنده نرمال آلکان ها، مولکول هایی غیر قطبی می

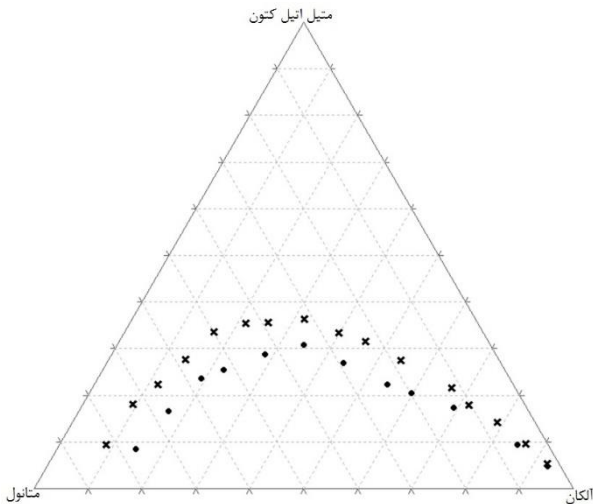


شکل ۴- اثر دما روی شکل گنبد تعادلی اندازه گیری شده سیستم نونان + متانول + متیل اتیل کتون در فشار اتمسفر.

( دایره : نقاط واقع بر گنبد تعادلی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین

ضربدر: نقاط واقع بر گنبد تعادلی در دمای ۲۸۸/۱۵ کلوین

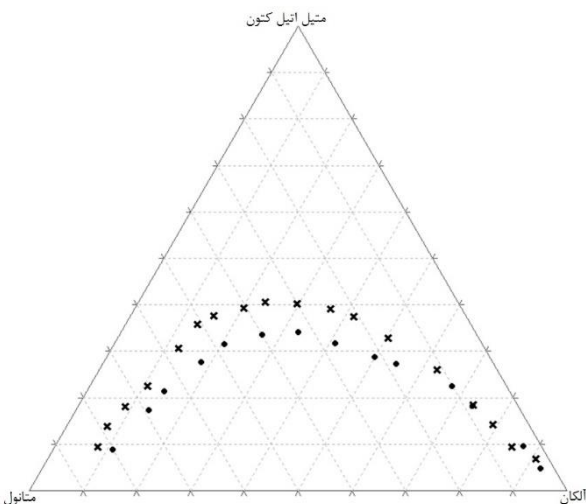
مربع: نقاط واقع بر گنبد تعادلی در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین)



شکل (۸) اثر افزایش طول زنجیر هیروکربنی بر شکل گنبد تعادلی در دمای ۲۸۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر برای سیستم نرمال آلکان + متانول + متیل اتیل کتون

(نقاط دایره: گنبد تعادلی سیستم سه جزئی نونان + متانول + متیل اتیل کتون)

(نقاط ضربدر: گنبد تعادلی سیستم سه جزئی آندکان + متانول + متیل اتیل کتون)



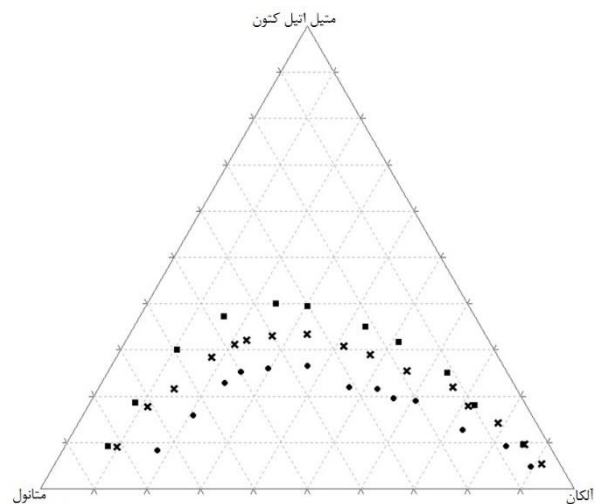
شکل (۹) اثر افزایش طول زنجیر هیروکربنی بر شکل گنبد تعادلی در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر برای سیستم نرمال آلکان + متانول + متیل اتیل کتون

(نقاط دایره: گنبد تعادلی سیستم سه جزئی نونان + متانول + متیل اتیل کتون)

(نقاط ضربدر: گنبد تعادلی سیستم سه جزئی آندکان + متانول + متیل اتیل کتون)

باشند. هر چه طول زنجیر آلکان افزایش یابد ماهیت هیدروکربنی آن ها افزایش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که علت کم بودن مقادیر حلالیت متانول در نرمال آلکان تفاوت شدید در میزان قطبیت الکل و آلکان می باشد. به علت تفاوت در قطبیت، در یک دمای مشخص، در بین حلال های فوق، حلالیت نونان در متانول بیشترین مقدار و حلالیت آندکان در متانول کمترین مقدار است. لذا انتظار می رود که برای سیستم سه جزئی نرمال آلکان + متانول + متیل اتیل کتون، هنگامی که طول زنجیر هیروکربنی نرمال آلکان افزایش می یابد، گنبد تعادلی به علت افزایش تفاوت در قطبیت بزرگتر شود.

شکل ۷ اثر تغییر نرمال آلکان در سیستم سه جزئی نرمال آلکان + متانول + متیل اتیل کتون بر شکل گنبد دو فازی را در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین نشان می دهد.



شکل (۷) اثر افزایش طول زنجیر هیروکربنی بر شکل گنبد تعادلی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر برای سیستم نرمال آلکان + متانول + متیل اتیل کتون

(نقاط دایره: گنبد تعادلی سیستم سه جزئی نونان + متانول + متیل اتیل کتون)

(نقاط ضربدر: گنبد تعادلی سیستم سه جزئی آندکان + متانول + متیل اتیل کتون)

(نقاط مربع: گنبد تعادلی سیستم سه جزئی تری دکان + متانول + متیل اتیل کتون)

دیگر است بنابراین حلالیت نونان در متانول نسبت به حلالیت جدول (۵) درصدهای جرمی تعادلی خطوط رابط در سیستم های بررسی شده سه جزئی آلکان + متانول + اتیل متیل کتون در دماهای مختلف و فشار اتمسفر.

فاز غنی از آلکان (درصد جرمی)			فاز غنی از متانول (درصد جرمی)		
نونان	متانول	متیل اتیل کتون	نونان	متانول	متیل اتیل کتون
کلوین ۲۹۸/۱۵					
۹۱/۸۴۹	۴/۷۸۲	۳/۳۶۹	۱۸/۷۳۸	۶۸/۱۳۱	۱۳/۱۳۱
۸۶/۷۸۸	۶/۰۸۸	۷/۱۲۴	۲۲/۹۵۱	۵۹/۴۵۸	۱۷/۵۹۰
۷۹/۷۶۳	۸/۸۲۱	۱۱/۴۴۲	۲۳/۵۶۴	۵۲/۶۴۱	۲۳/۸۲۵
کلوین ۲۹۸/۱۵					
۹۳/۰۴۷	۲/۸۷۱	۴/۰۸۲	۱۲/۷۶۱	۷۱/۰۹۲	۱۶/۱۴۶
۸۶/۴۷۵	۵/۴۶۵	۸/۰۶۰	۱۷/۱۹۱	۵۷/۱۷۵	۲۵/۶۳۴
۸۲/۰۳۷	۶/۶۰۱	۱۱/۳۶۲	۲۰/۶۵۰	۵۰/۸۷۳	۲۸/۴۷۷
کلوین ۲۸۸/۱۵					
۹۵/۴۰۹	۲/۰۵۱	۲/۵۳۹	۷/۱۸۳	۸۰/۵۵۶	۱۲/۲۶۱
۸۹/۹۶۱	۳/۳۷۰	۶/۶۶۸	۹/۸۷۴	۶۵/۱۶۵	۲۴/۹۶۱
۸۲/۵۲۸	۵/۴۹۵	۱۱/۹۷۷	۱۷/۲۷۰	۴۹/۳۰۹	۳۳/۴۲۱
کلوین ۲۹۸/۱۵					
۸۴/۷۷۸	۴/۴۱۹	۱۰/۸۰۳	۱۵/۴۲۱	۴۸/۶۴۴	۳۵/۹۳۶
۸۸/۳۹۷	۳/۹۷۰	۷/۶۳۳	۱۲/۶۰۲	۵۸/۲۰۳	۲۹/۱۹۵
۹۴/۹۹۱	۱/۴۸۶	۳/۵۲۴	۷/۶۲۰	۷۳/۲۹۱	۱۹/۰۸۹

گونه که از این اشکال مشخص است، مدل NRTL توانسته است به خوبی مقادیر آزمایشگاهی را تخمین زده و مدل سازی کند. میزان حل شدن دو ماده در یکدیگر تابع ساختار مولکولی و نوع اندرکنش های پیوندهای موجود بین مولکول ها می باشد. وجود زوج الکترون های ناپیوندی روی اتم اکسیژن در مولکول متیل اتیل کتون و از طرفی گروه عاملی هیدروکسیل

از آنجا که اختلاف قطبیت نونان با متانول کمتر از دو آلکان دو آلکان دیگر در متانول بیشتر است، لذا سمت چپ نمودار که نمایانگر فاز غنی از متانول است، برای نونان بیشترین فاصله و برای تری دکان کمترین فاصله را از ضلع مثلث خواهد داشت. شکل های ۸ و ۹ اثر افزایش طول زنجیر هیدروکربنی نرمال آلکان بر شکل گنبد دو فازی را برای سیستم سه جزئی نرمال آلکان + متانول + متیل اتیل کتون به ترتیب در دماهای ۲۸۸/۱۵ و ۲۷۸/۱۵ کلوین را نشان می دهند.

### ۵-۳- نتایج مربوط به خطوط رابط تعادلی و مدل سازی NRTL(Non-Random Two-Liquid)

جدول ۵ داده های تعادلی اندازه گیری شده مربوط به خطوط رابط تعادلی را در سیستم های سه جزئی بررسی شده نرمال آلکان + نونان + اتیل متیل کتون در دماهای مختلف را نشان می دهد. همچنین همان طور که بیان شد، برای استفاده از مدل NRTL بایستی پارامترهای این مدل بهینه سازی شوند. مقادیر بهینه شده پارامترهای مدل NRTL برای هر سه سیستم سه جزئی بررسی شده نرمال آلکان + متانول + اتیل متیل کتون در دماهای مختلف در جدول شماره ۶ گزارش شده است. همچنین، به منظور بررسی میزان دقت نتایج مدل NRTL نسبت به داده های آزمایشگاهی، از پارامتر آماری میزان انحراف میانگین ریشه دوم غلظتها،  $\sigma x$ ، استفاده شده است. معادله ریاضی این پارامتر در قالب معادله شماره ۶ بیان شده است.

$$\sigma x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^m \sum_j^{n-1} (x_{ij}^{I,Calc.} - x_{ij}^{I,Exp.})^2 + (x_{ij}^{II,Calc.} - x_{ij}^{II,Exp.})^2}{2mn}} \quad (6)$$

در این رابطه  $x_{ij}^{I,Calc.}$  و  $x_{ij}^{I,Exp.}$  به ترتیب بیانگر غلظتهای محاسبه شده توسط مدل NRTL و غلظتهای آزمایشگاهی در فاز غنی از متانول،  $x_{ij}^{II,Calc.}$  و  $x_{ij}^{II,Exp.}$  بیانگر غلظتهای محاسبه شده توسط مدل NRTL و غلظتهای آزمایشگاهی در فاز غنی از آلکان، و  $m$  و  $n$  به ترتیب بیانگر تعداد خطوط رابط تعادلی و تعداد اجزای هر فاز می باشند. شکل های ۱۰ تا ۱۳ مقایسه داده های آزمایشگاهی اندازه گیری شده و مقادیر مدل سازی شده توسط مدل NRTL برای خطوط رابط تعادلی برای سیستم های سه جزئی بررسی شده نرمال آلکان + نونان + اتیل متیل کتون در دماهای مختلف را نشان می دهند. همان

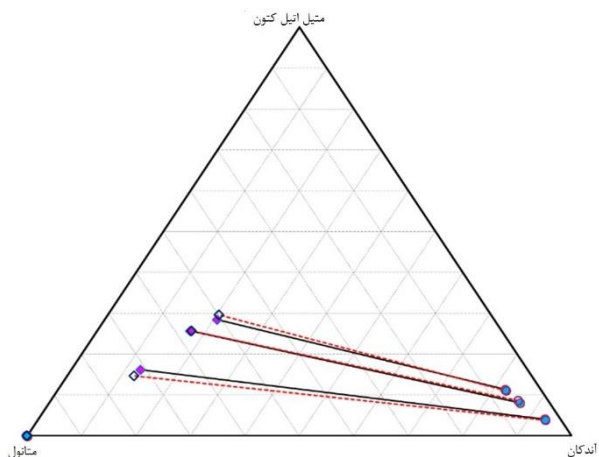
جدول (۶) مقادیر بهینه شده پارامترهای مدل NRTL برای مدل سازی خطوط رابط تعادلی در سیستم های بررسی شده سه جزئی متانول + آلکان + اتیل متیل کتون در دماهای مختلف و فشار اتمسفر.

ij	دما (کلوین)	$\Delta g_{ij}$ (ژول بر مول)	$\Delta g_{ji}$ (ژول بر مول)	$\alpha_{ij}$	$\sigma_X$
نونان (۱) + متانول (۲) + اتیل متیل کتون (۳)					
۱۲	۲۹۸/۱۵	۸۰۲۲۴/۴۲	۴۸۱۷۰/۶۶	۰/۲	۰/۸۷
۱۳		-۲۰۷۶/۱۱	۳۹۵۰/۸۶		
۲۳		۴۲۸۳۹/۰۹	۱۰۴۵۰/۵۱		
آندکان (۱) + متانول (۲) + اتیل متیل کتون (۳)					
۱۲	۲۹۸/۱۵	-۵۵۶۸۳/۲	۵۱۰۸/۵۹	۰/۲	۰/۵۶
۱۳		۱۰۰۴۲/۹۲	۲۳۵۴/۱۳		
۲۳		۴۱۵۵۴/۱۴	۹۸۱۴/۳۱		
آندکان (۱) + متانول (۲) + اتیل متیل کتون (۳)					
۱۲	۲۸۸/۱۵	-۶۶۱۶/۷۱	۶۳۵۲۶/۲۱	۰/۲	۱/۷۱
۱۳		-۷۵۹۸/۳۹	۳۶۷۵/۲۶		
۲۳		۴۴۵۲۶/۵۴	۱۳۴۳۴/۶۶		
تری دکان (۱) + متانول (۲) + اتیل متیل کتون (۳)					
۱۲	۲۹۸/۱۵	-۶۸۷۳۳/۸	۳۲۹۵۸/۹۶	۰/۲	۱/۳۳
۱۳		۴۴۳/۴۵	۱۴۸۲/۱۸		
۲۳		۳۷۹۱/۹۴	۸۴۱۱/۰۱		

### ۶- نتیجه گیری

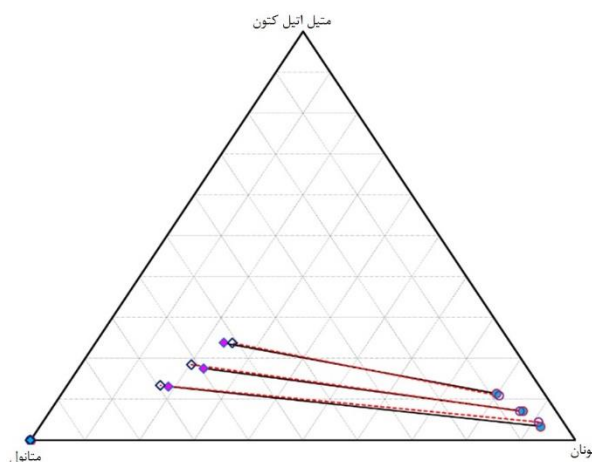
در این پژوهش، مطالعه ای آزمایشگاهی و همچنین مدل سازی بر روی تعادلات فازی مایع - مایع سیستم های سه جزئی نرمال آلکان + نونان + اتیل متیل کتون در دماهای مختلف انجام شد. نرمال آلکانهای مورد بررسی شامل نونان، آندکان و تری دکان بودند. این مطالعه شامل دو قسمت کلی بود. در قسمت اول، گنبد های فازی تعادلی نمودارهای مثلثی مربوطه اندازه گیری شدند و به تحلیل اثرات دمای تعادل و طول زنجیر هیروکربنی نرمال آلکان بر روی آن پرداخته شد.

(OH) در مولکول متانول امکان ایجاد پیوند های هیدروژنی را فراهم می نماید. لذا انتظار می رود که حلالیت متیل اتیل کتون در فاز الکلی بیشتر از فاز آلکانی باشد. شیب خطوط رابط تعادلی در شکل های ۱۰ تا ۱۳ به وضوح این مطلب را تایید می نماید. به عبارت دیگر متیل اتیل کتون بیشتر تمایل دارد وارد فاز متانولی شود و تمایل کمتری به حضور در فاز آلکانی دارد.

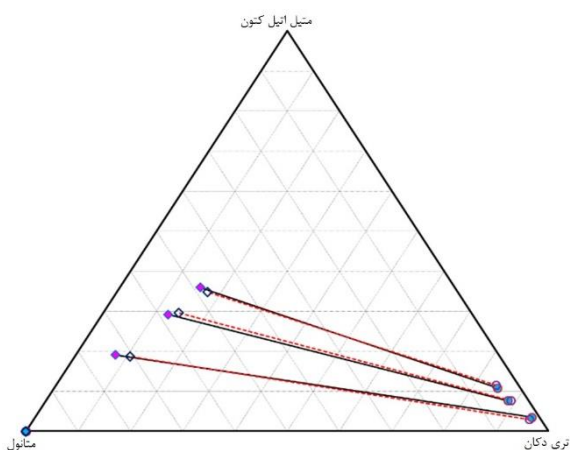


شکل (۱۲) مقایسه داده های آزمایشگاهی و مقادیر مدل سازی شده توسط مدل NRTL مربوط به خطوط رابط تعادلی (درصد جرمی) برای سیستم آلکان + متانول + متیل اتیل کتون در دمای ۲۸۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر (نقاط توپر: داده های آزمایشگاهی و نقاط توخالی: مدل سازی توسط NRTL)

با توجه به نتایج آزمایشگاهی اندازه گیری شده و تحلیل آنها، مشخص شد که در دماهای بررسی شده، آلکان ها و متانول هر دو به طور کامل در متیل اتیل کتون حل می شوند در حالیکه آلکان ها و الکل حلالیت جزئی در یکدیگر دارند. بنابراین، نمودار مثلثی نوع اول قابل انتظار است که نتایج آزمایشات نیز این مسئله را تأیید نمودند.

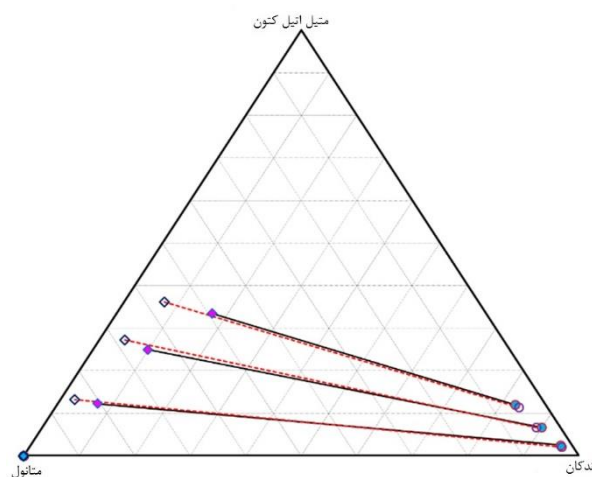


شکل (۱۰) مقایسه داده های آزمایشگاهی و مقادیر مدل سازی شده توسط مدل NRTL مربوط به خطوط رابط تعادلی (درصد جرمی) برای سیستم نونان + متانول + متیل اتیل کتون در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر (نقاط توپر: داده های آزمایشگاهی و نقاط توخالی: مدل سازی توسط NRTL)



شکل (۱۳) مقایسه داده های آزمایشگاهی و مقادیر مدل سازی شده توسط مدل NRTL مربوط به خطوط رابط تعادلی (درصد جرمی) برای سیستم تری دکان + متانول + متیل اتیل کتون در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر (نقاط توپر: داده های آزمایشگاهی و نقاط توخالی: مدل سازی توسط NRTL)

به طور کلی حلالیت ها در سیستم های سه جزئی مورد مطالعه با افزایش دما افزایش یافتند و لذا افزایش دما باعث کوچک شدن ناحیه دوفازی شد. از طرفی، اثر طول زنجیر هیروکربنی نرمال آلکان نیز بر تعادلات فازی بررسی شد و این نتیجه حاصل شد که هنگامی که طول زنجیر هیروکربنی نرمال آلکان افزایش می یابد، گنبد تعادلی به علت افزایش تفاوت در قطبیت، بزرگتر می شود. در قسمت دوم، غلظت های تعادلی فازهای در حال تعادل سیستم های مایع - مایع اندازه



شکل (۱۱) مقایسه داده های آزمایشگاهی و مقادیر مدل سازی شده توسط مدل NRTL مربوط به خطوط رابط تعادلی (درصد جرمی) برای سیستم آلکان + متانول + متیل اتیل کتون در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر (نقاط توپر: داده های آزمایشگاهی و نقاط توخالی: مدل سازی توسط NRTL)

گیری شدند و به کمک آنها خطوط رابط تعادلی هر سیستم به دست آمد. با توجه به شیب خطوط رابط تعادلی اندازه گیری شده، مشخص شد که متیل اتیل کتون بیشتر تمایل دارد وارد فاز متانولی شود و تمایل کمتری به حضور در فاز آلکانی دارد. همچنین به منظور مدل سازی فازهای در حال تعادل، مدل NRTL مورد استفاده قرار گرفت و با بهینه سازی پارامترهای هر سیستم در مدل NRTL، نتایج مدل سازی با داده های آزمایشگاهی مقایسه شدند و تطابق خوبی بین نتایج مدل سازی و مقادیر آزمایشگاهی مشاهده شد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این پژوهش از مجموعه دانشگاه شیراز برای حمایت از این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

### مراجع

- [1] S. Widagdo, and W.D. Seider (1996) "Journal review Azeotropic distillation," *AIChE Journal*, 42, 96-130.
- [2] J. L. Humphrey, and A.F. Seibert (1992) "New horizons in distillation," *Chemical engineering (New York, NY)*, 99, 86-98.
- [3] A. Touriño, L.M. Casás, G. Marino, M. Iglesias, B. Orge, and J. Tojo (2003) "Liquid phase behavior and thermodynamics of acetone + methanol + n-alkane (C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>) mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, 206, 61-85.
- [4] G. Marino, B. Orge, M. Iglesias, and J. Tojo (2000) "Liquid-liquid equilibria of acetone + methanol + n-alkane (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) at different temperatures," *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45, 457-460.
- [5] X. Liu, X. Piao, Y. Wang, and S. Zhu (2008) "Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol)," *J. Chem. Eng. Data*, 52, 359-362.
- [6] B.B. França, F.M. Pinto, F.L.P. Pessoa, and A.M.C. Uller (2009) "Liquid-liquid equilibria for castor oil biodiesel + glycerol + alcohol," *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2359-2364.
- [7] M. Rostami, S. Raeissi, M. Mahmoudi, and M. Nowroozi (2012) "Liquid-liquid phase equilibria of systems of palm and soya biodiesels: experimental and modeling," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 8302-8307.
- [8] H. Renon, and J.M. Prausnitz (1968) "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE Journal*, 14, 135-144.
- [9] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo (1998) *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Educatio

## Experimental investigation and modeling of the liquid – liquid equilibria of the systems of normal alkanes + methanol + methyl ethyl ketone

Reza Haghbakhsh, Hamed Soleymani, Sona Raeissi \*

School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

---

### ABSTRACT

In this study, the liquid-liquid equilibria for ternary systems of normal alkanes (consisting of nonane, undecane and tridecane) + methanol + methyl ethyl ketone have been investigated experimentally at the temperatures of 278.15, 288.15 and 298.15 K. The experiments of this study consist of the determination of the two-phase region and the tie lines of each of these three systems. The two phase regions were found by the titration method, based on the cloud point determination. The tie lines were found by using gas chromatography on the samples of the phases in equilibrium. The effects of temperature and the hydrocarbon chain length of the n-alkanes were also studied. In addition, the tie lines of each system were modeled by the NRTL (Non Random Two Liquid) model. The calculated values of root mean squared deviations (1.33, 1.71, 0.56 and 0.87) show the acceptable results of the used model in this study.

---

### ARTICLE INFO

---

Article history:

Received: April 14, 2019

Received in revised form: June 17, 2019

Accepted: September 16, 2019

---

**Key words:**

Liquid – liquid equilibria

Methanol

Methyl ethyl ketone

Normal alkane

Two-phase region

All right reserved.

\* Corresponding author  
raeissi@shirazu.ac.ir