

بررسی تعادل فازي اسيد بوتيريك در محلول آبي با استفاده از حلال‌هاي آلي (متيل اتيل كتون و دي اتيل اتر)

حديثه معصومي، زينب نوروز زاده ثاني، حسين قنادزاده گيلاني*

دانشكده فني، دانشگاه گيلان، رشت، ايران

چکیده: در اين پژوهش داده‌هاي حلاليت و خطوط رابط سامانه‌هاي سه جزئي (آب + اسيد بوتيريك + حلال آلي) در دماي ۲۹۸/۲ كلوين و فشار ۱۰۱/۳ كيلوپاسكال اندازه‌گيري شدند. حلال‌هاي آلي انتخاب شده شامل متيل اتيل كتون و دي اتيل اتر هستند. منحنی‌هاي حلاليت تجربي به طور آزمایشگاهی با استفاده از روش نقطه ابري تعيين شدند. داده‌هاي خطوط رابط تجربي توسط تيراسيون اسيد-باز، روش كارل-فيشر و اندازه‌گيري ضريب شكست تعيين شدند. هر دو سامانه سه جزئي مورد بررسی، رفتار نوع يك تعادل مایع-مایع را نشان می‌دهند. معادله‌هاي همبستگی اتمر-تایياس و هند برای تأیید کیفیت داده‌هاي تعادل مایع-مایع برای هر دو سامانه مورد مطالعه استفاده شدند. به منظور سنجش توانایی حلال‌ها در استخراج اسيد بوتيريك از محلول آبي، ضريب‌هاي توزیع و فاکتورهاي انتخاب پذیری برای هر دو سامانه مورد مطالعه، محاسبه و گزارش شده است میانگین فاکتور جداسازی برای متيل اتيل كتون ۴۱/۱۲ و برای دي اتيل اتر ۲۹۶/۷۱ به دست آمد. برای هر سامانه، همبستگی داده‌هاي خطوط رابط تجربي با استفاده از مدل ترمودینامیکی UNIQAC و NRTL مورد بررسی قرار گرفتند و پارامترهاي برهم‌کنش دو جزئي تخمین زده شدند.

واژگان کلیدی: تعادل مایع-مایع سه جزئي، اسيد بوتيريك، متيل اتيل كتون، دي اتيل اتر، NRTL و UNIQAC

KEYWORDS: Ternary liquid-liquid equilibrium, Butyric acid, Methyl ethyl ketone, Diethyl ether, NRTL & UNIQAC

مقدمه

روی عامل‌هاي جاذب و غيره اشاره نمود [۶،۵]. فرایندهاي جداسازی مانند تقطير و تبخیر در دسته روش‌هاي مستقیم جداسازی هستند و اگر چه فراورده‌ها به دست آمده از این فرایندها از درجه خلوص بالایی برخوردارند، ولی در بسیاری از موارد اجزاء مخلوط ویژگی‌هاي فیزیکی و شیمیایی همانندی دارند و یا تشکیل مخلوط‌هاي آزنوتروپ^۱ یا هم‌جوش می‌دهند، در این صورت استخراج و جداسازی آن‌ها به روش تقطير مستقیم و یا سایر روش‌ها

بررسی فرایندهاي جداسازی اجزاء مخلوط‌هاي چند جزئي همواره از مهمترین موضوعات مورد توجه پژوهشگرين در صنایع شیمیایی و مهندسی شیمی است [۲،۱]. چنین فرایندهايی در صنایع گوناگونی مانند صنایع بیوتکنولوژی، داروسازی، غذایی، جداسازی مواد اولیه، حدواسط‌ها و فراورده‌ها از اهمیت ویژه‌اي برخوردار هستند [۴،۳]. از جمله فرایندهاي جداسازی می‌توان به تقطير جزء به جزء، استخراج با حلال، سامانه‌هاي دو فازي آبي و جذب سطحی

* E-mail: hggilani@guilan.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

(۱) Azeotrope

بوتیریک اسید (بوتانوئیک اسید) یک مونوکربوکسیلیک اسید راست زنجیر با فرمول شیمیایی $C_4H_8O_2$ است. بوتیریک اسید مایعی بی‌رنگ، قابل انحلال در آب و دارای بوی تند نامطبوع می‌باشد و در دمای $۲۶۵/۳$ کلین ذوب می‌شود. این اسید به طور عمده به روش‌های تخمیر بیوشیمیایی یا سنتز شیمیایی و پتروشیمیایی تولید می‌شود [۱۶]. در این کار، از حلال‌های متیل اتیل کتون و دی اتیل اتر استفاده شده است. دلیل انتخاب متیل اتیل کتون به شرح زیر است: ۱- این ماده ویژگی‌های حلالیت بالایی داشته و یکی از حلال‌های ارزان در بازه نقطه جوش است. ۲- در استخراج روغن‌های گیاهی، چربی‌ها، روغن و موم و رزین‌های طبیعی از نفت خام در پالایشگاه‌ها برای جداسازی آزنوتروپ‌ها به کار می‌رود. ۳- پایدار است [۱۸، ۱۷]. دلیل انتخاب دی اتیل اتر نیز به شرح زیر است: ۱- این حلال یکی از حلال‌های مهم غیر قطبی است. ۲- به دلیل واکنش‌پذیری کم و نیز نقطه جوش پایین، حلال مناسبی برای استخراج مواد آلی غیر قطبی است [۱۹].

فرایندهای گوناگونی برای تولید بوتیرات با استفاده از شیوه تخمیر پیشنهاد شده‌اند [۲۱، ۲۰]. این شیوه فرایندی غیر هوازی می‌باشد که با استفاده از میکروارگانیسم‌ها صورت می‌گیرد [۲۲]. برای فرایند تخمیر گونه‌هایی از کلوریدیوم بوتیریکوم^۲ به‌طور انتخابی برای تولید بوتیریک اسید و یا بوتانول به کار برده می‌شوند. به هر صورت، فرایند تخمیر به علت بازده پایین و تولید هم‌زمان بوتیرات به عنوان فرآورده جانبی هنوز به صورت تجاری مورد استفاده قرار نگرفته است و در حال حاضر به‌طور عمومی به صورت سنتزی و از مواد شیمیایی نفتی تولید می‌شود. با این حال به علت کاربرد بوتیریک اسید و مشتق‌های استری آن به عنوان افزودنی و به‌ویژه در مواد غذایی و آرایشی و با توجه به تمایل روز افزون بازار برای فرآورده‌های با ماهیت طبیعی^۳، روش‌های تولید بوتیریک اسید و مشتق‌های استری آن به صورت زیستی و به دنبال آن روش‌های جداسازی و خالص‌سازی مربوط بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از اولین بررسی‌هایی که در زمینه استخراج بوتیریک اسید از محلول آبی رقیق آن صورت گرفت، اطلاعات تعادل مایع-مایع سامانه سه جزئی شامل بوتیریک اسید با هیدروکربن توسط لیونگ و بدخشان بوده است [۲۳]. سپس، داده‌های تعادلی بسیاری برای سامانه‌های همانند با حلال‌های آلی متنوع توسط چندین پژوهشگر گزارش شد. کرباسلار^۴ و همکاران داده‌های تعادلی ارزشمندی برای

امکان‌پذیر و یا مقرون به صرفه نمی‌باشد [۸، ۷]. بنابراین استفاده از روش استخراج مایع-مایع برای جداسازی چنین سامانه‌هایی، در پروژه‌های صنعتی و در مهندسی شیمی بسیار دارای اهمیت می‌باشد [۹]. در سال‌های اخیر، جداسازی مایع-مایع به‌عنوان شیوه‌ای که میزان مصرف انرژی در فرایندهای صنعتی را کاهش می‌دهد، مطرح شده است [۱۱، ۱۰]. همچنین، اسیدها و الکل‌ها از مهم‌ترین ترکیب‌های مورد استفاده در صنایع شیمیایی، لاستیک‌سازی، پارچه‌بافی، رنگرزی و ... می‌باشند. به علاوه در سال‌های اخیر استفاده از الکل‌ها در صنایع پتروشیمی و به‌عنوان سوخت پاک مورد توجه قرار گرفته است [۱۳، ۱۲]. از جمله پرکاربردترین و مهم‌ترین روش‌های تولید کربوکسیلیک اسیدها و الکل‌ها فرایند تخمیر^۱ است که در نتیجه آن محلول رقیق آبی از این مواد به‌دست آمده می‌شود که در مرحله بعد ضمن فرایند جداسازی، غلظت و خلوص فرآورده مورد نظر افزایش می‌یابد. با توجه به اهمیت این ترکیب‌ها و تقاضای روز افزون بازار، استخراج، خالص‌سازی و بازیافت این مواد از محلول‌های رقیق‌شان به‌طور گسترده‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. یک مشکل مهم، در روند استخراج این مواد، تشکیل مخلوط‌های آزنوتروپ است که جداسازی این سامانه‌ها را با روش تقطیر معمولی غیرممکن می‌سازد. بنابراین روش استخراج مایع-مایع با توجه به برتری‌های کاربردی، اقتصادی و زیستی که دارد می‌تواند راه حل مناسبی برای جداسازی این دسته از ترکیب‌ها باشد. در این روش، ماده مورد نظر توسط یک حلال آلی مناسب از مخلوط اولیه استخراج می‌شود و سپس عمل تقطیر به صورت نسبی برای افزایش خلوص فرآورده استخراج و بازیابی حلال به کار می‌رود. با وجود مطالعه‌های بسیار انجام‌شده در زمینه استخراج مایع-مایع داده‌های تجربی تعادل‌های فازی برای بسیاری از سامانه‌های تعادلی مایع-مایع در مراجع یافت نمی‌شوند. بنابراین به‌منظور دستیابی به اطلاعات جامع‌تر در مورد تعادل‌های فازی سامانه‌های چندجزئی و میزان حلالیت مواد گوناگون در هر فاز، برای استفاده در طراحی واحدهای جداسازی و نیز تعیین پارامترهای مربوط به مدل‌های ترمودینامیکی توصیف‌کننده و شبیه‌سازی‌کننده این سامانه‌ها، انجام مطالعه‌های نوین ضروری است [۱۵، ۱۴]. به علاوه در اختیار داشتن داده‌های تعادل مایع-مایع می‌تواند معیاری برای انتخاب یک حلال مناسب برای فرایند جداسازی اسیدها یا الکل‌ها فراهم نماید.

(۱) Fermentation

(۳) Natural Product

(۲) Clostridium Butyricum

(۴) Kirbaslar

این پژوهش، به مطالعه ضریب جداسازی و انتخاب‌پذیری حلال‌های متیل اتیل کتون و دی اتیل اتر در استخراج بوتیریک اسید در محلول آبی پرداخته شده است. همچنین، نتیجه‌های منحنی حلالیت و خطوط رابط با استفاده از روش نقطه ابری تعیین شد. سرانجام، معادله‌های ترمودینامیکی NRTL و UNIQUAC برای همبستگی داده‌های تجربی به کار رفت.

بخش نظری

معادله‌های ترمودینامیکی

معادله NRTL

این مدل، مانند مدل ویلسون، از مفهوم ترکیب جزئی استفاده می‌کند. در مدل NRTL، برای به دست آوردن انرژی گیبس اضافی، از نظریه دو مایعی اسکات^{۱۳}، برای مخلوط دوجزئی استفاده شده است. برای بیان شرایط غیرتصادفی مخلوط و معادله بین کسر مولی‌های موضعی z_{21} و z_{11} ، از معادله (۱) به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\frac{z_{21}}{z_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}{x_1 \exp\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)} \quad (1)$$

در معادله (۱)، α_{12} مشخصه غیرتصادفی بودن مخلوط است. g_{11} ، انرژی برهم‌کنش بین مولکول ۱ و ۱ و g_{21} ، انرژی برهم‌کنش بین مولکول ۲ و ۱ می‌باشد. معادله‌ای شبیه به این برای z_{21} نیز صادق است. جمع کسر مولی‌های موضعی z_{11} و z_{21} همچنین z_{12} و z_{22} برابر واحد است. از این خاصیت و معادله گیبس-دوهم^{۱۴}، معادله (۲) برای کسر مولی موضعی به دست می‌آید:

$$z_{21} = \frac{x_2 \exp\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})}{RT}\right)}{x_1 + x_2 \exp\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})}{RT}\right)} \quad (2)$$

در نظریه اسکات، فرض می‌شود که دو نوع سلول، در مخلوط دو جزئی وجود دارد (به نزدیک‌ترین ناحیه اطراف هر مولکول مرکزی که توسط قفس مولکول‌های احاطه‌کننده مجاور ایجاد می‌شود، سلول گفته می‌شود). یکی از این سلول‌ها دارای مولکول ۱ در مرکز و دیگری دارای مولکول ۲ در مرکز سلول می‌باشند. برای سلولی که شامل مولکول ۱ در مرکز است، انرژی گیبس

سامانه‌های سه تایی آب، بوتیریک اسید و الکل‌های سنگین ارایه کردند. در سال ۲۰۰۵ میلادی کرباسلار و همکاران فرایند جداسازی بوتیریک اسید از محیط آبی را توسط حلال‌های سیکلوهاگزیل استات^۱ و ایزوآمیل الکل^۲ مورد مطالعه قرار داده‌اند [۲۵،۲۴]. در سال ۲۰۰۶ میلادی نیز کرباسلار و بیلجین^۳ فرایند جداسازی بوتیریک اسید از محیط آبی را به ترتیب برای سامانه‌های شامل حلال دودکانول^۴ و ائیل الکل^۵ مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۷،۲۶]. همچنین کرباسلار و همکاران در سال ۲۰۰۷ میلادی نتیجه‌های پژوهش‌های خود را در زمینه جداسازی بوتیریک اسید توسط استرها و استرهای دو بازای منتشر نموده‌اند [۲۸]. همچنین، در سال ۲۰۱۱ میلادی، آسلو^۶ و همکاران سامانه‌های سه جزئی (آب + بوتیریک اسید + دی اتیل سوکسینات)، (آب + بوتیریک اسید + دی اتیل گلوکوتارات) و (آب + بوتیریک اسید + دی اتیل آدیپات) را مورد بررسی قرار داده‌اند [۳۰،۲۹]. در سال‌های ۲۰۱۱ تا ۲۰۱۳ میلادی قنادزاده و همکاران فرایند جداسازی بوتیریک اسید از محیط آبی را برای سامانه‌های شامل حلال‌های ایزوبوتیل استات، سیکلوهاگزان، متیل سیکلوهاگزان، تولوئن، نرمال-هگزان و نرمال-هپتان را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۳۱-۳۶، ۵]. همچنین، در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ میلادی قنادزاده و همکاران فرایند جداسازی بوتیریک اسید از محیط آبی توسط حلال‌های هگزانول، ۲-اتیل-۱-هگزانول و اکتانول را مورد بررسی قرار داده‌اند [۳۵،۵]. تاکنون حلال‌های زیادی برای بازیافت بوتیریک اسید از محلول‌های رقیق آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۳۷،۲۴]. مارتاک و همکاران^۷ در سال ۲۰۱۹ میلادی به بررسی استخراج مایع-مایع بوتیریک اسید با حلال فسفونیوم دکانوات^۸ پرداختند [۳۸]. لی و همکاران^۹ در سال ۲۰۱۹ میلادی، استخراج بوتیریک اسید از کشت تخمیری را به کمک نمک سدیم کربنات بررسی کردند [۳۹]. جانیش^{۱۰} و همکاران در سال ۲۰۱۹ میلادی، اسید بوتیریک را به روش نانوفیلتر^{۱۱} و اسمز وارون^{۱۲} از هیدرولیز گیاهان بیوگاز، جدا نمودند [۴۰]. با این حال هنوز جنبه‌های گوناگون فرایندهای مورد استفاده در جداسازی این ترکیب‌ها قابل بررسی می‌باشند. اطلاعات دقیق تعادل مایع-مایع برای جداسازی مؤثر بوتیریک اسید از محلول آبی ضروری است. در

(۱) Cyclohexyl Acetate

(۳) Bilgin

(۵) Oleyl Alcohol

(۷) Martak et al

(۹) Li et al

(۱۱) Nano-Filtration

(۱۳) Scott's Two Liquid Theory

(۲) Iso-Amyl Alcohol

(۴) Dodecanol

(۶) Uslu

(۸) Phosphonium Decanoate

(۱۰) Janisch et al

(۱۲) Reverse Osmosis

(۱۴) Gibbs-Duhem

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (11)$$

معادله UNIQUAC

مدل UNIQUAC، برگرفته از نظریه شبه‌شیمیایی گوگنهایم^۲ است. در این مدل، فرض می‌شود که انرژی گیبس اضافی، از دو بخش تشکیل شده است:

- ۱ - بخش اول مربوط به تفاوت در اندازه و شکل مولکول‌هاست (بخش ساختاری)^۳.
- ۲ - بخش دوم که مربوط به برهم‌کنش‌ها و نیروهای بین‌مولکولی است (بخش باقی‌مانده)^۴.

بر مبنای نظریه گوگنهایم، یک مایع به صورت یک شبکه^۵ سه بعدی که جایگاه‌های شبکه فاصله‌ها یکسانی را اشغال می‌کنند، در نظر گرفته می‌شود. به حجم اطراف یک جایگاه، سلول گفته می‌شود. هر مولکول در مایع به قطعه‌هایی^۶ تقسیم می‌شود، به طوری که هر قطعه، یک سلول را اشغال می‌کند. بنابراین تعداد کل سلول‌ها، با تعداد کل قطعه‌ها برابر خواهد بود. آبرامز و پرازنیتز، در این مدل، برای مخلوط‌هایی که متشکل از مولکول‌های چند قطعه‌ای هستند و نیز اندازه و شکل متفاوتی دارند از کسر سطح موضعی استفاده کردند. تعداد قطعه‌های موجود در یک مولکول از نوع ۱، برابر با τ_1 است. هر چند در تعریف اولیه قطعه‌ها هم اندازه هستند، اما سطوح تماس بیرونی قطعه‌های گوناگون متفاوت می‌باشند. برای یک مولکول از نوع ۱، تعداد همسایه‌های نزدیک بیرونی با zq_1 مشخص می‌شود که z ، عدد همسایگی^۷ شبکه است و به‌طور معمول، برابر با ۱۰ در نظر گرفته می‌شود. q_1 ، پارامتری است که متناسب با سطح تماس بیرونی مولکول می‌باشد. به‌طور همانند، برای مولکولی از نوع ۲، پارامترهای τ_2 و q_2 تعریف می‌شوند. کسر سطح موضعی θ_{21} ، نسبتی از جایگاه‌های بیرونی اطراف مولکول ۱ است که توسط قطعه‌های مولکول ۲ اشغال شده است. به‌طور همانند، کسر سطح موضعی θ_{11} ، نسبت جایگاه‌های بیرونی اطراف مولکول ۱ است که با قطعه‌های مولکول دیگر از نوع ۱ اشغال شده است. θ_{12} و θ_{22} نیز به همین صورت تعریف می‌شوند.

باقی‌مانده^۱ مجموع انرژی‌های گیبس باقی‌مانده مربوط به برهم‌کنش‌های دو جزئی بین مولکول مرکزی ۱ و مولکول‌های احاطه‌کننده می‌باشد. چنین حالتی برای سلول شامل مولکول مرکزی ۲ نیز قابل تعمیم می‌باشد. در معادله NRTL، انرژی گیبس اضافی برای مخلوط دو جزئی، توسط معادله (۳) بیان می‌شود:

$$G^E = x_1 z_{21} (G_{21} - G_{11}) + x_2 z_{12} (G_{12} - G_{22}) \quad (3)$$

معادله NRTL، برخلاف معادله ویلسون، برای سامانه‌های امتزاج‌ناپذیر نیز قابل استفاده است. بر مبنای این مدل، انرژی گیبس اضافی برای سامانه دو جزئی از معادله زیر به‌دست می‌آید:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (4)$$

پارامترهای معادله (۴)، در معادله (۵)، آورده شده است:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad \tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (5)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

g_{ij} ، پارامتر انرژی برهم‌کنش بین اجزای i - j است. هنگامی که α_{12} برابر صفر است، مخلوط به‌طور کامل تصادفی رفتار می‌کند. هنگامی که داده‌های آزمایشگاهی کم باشد، α_{12} برابر با ۰/۳ قرار داده می‌شود. ضریب فعالیت، در مخلوط دو جزئی به صورت معادله‌های (۶) و (۷)، به‌دست می‌آید:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (6)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (7)$$

معادله NRTL را می‌توان به مخلوط‌های چند جزئی نیز تعمیم داد. این معادله و پارامترهای آن برای مخلوط چند جزئی به صورت معادله (۸)، (۹) و (۱۰) ارائه می‌شود:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (8)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (9)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad , \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (10)$$

ضریب فعالیت جزء i در مخلوط چند جزئی از معادله (۱۱) به‌دست می‌آید:

(۱) Residual Gibbs Energy
(۳) Combinatoria Part
(۵) Lattice
(۷) Coordination Number

(۲) Guggenheim
(۴) Residual Part
(۶) Segments

اولیه UNQUAC، $q=q'$ در نظر گرفته شده است. برای حصول نتیجه‌های بهتر، برای سامانه‌هایی که شامل آب و الکل‌های به نسبت سبک‌تر هستند، مقادیرهای q' برای آب و الکل‌ها به صورت تجربی توسط اندرسون^۴ تعیین شده‌اند. برای الکل‌ها، سطح برهم‌کنش کوچک‌تر از سطح بیرونی هندسی، q است. این بدان معناست که جاذبه بین مولکولی به دست آمده از برهم‌کنش‌های گروه OH- نقش غالب را ایفا می‌نماید (برقراری پیوند هیدروژنی). برای سایر سیالات $q=q'$ است. در معادله UNQUAC، برای برهم‌کنش‌های متقابل دوتایی اجزاء یک مخلوط، دو پارامتر قابل تنظیم که با τ_{11} و τ_{12} نشان داده می‌شوند، گنجانده شده است. این پارامترها برحسب انرژی‌های برهم‌کنش‌های متقابل دوتایی به صورت معادله (۲۲) ارایه می‌شوند:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{u_{12} - u_{22}}{RT}\right), \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{u_{21} - u_{11}}{RT}\right) \quad (22)$$

معادله UNQUAC، برای بازه گسترده‌ای از مخلوط مایع‌های غیرالکترولیت شامل سیال‌های قطبی و غیرقطبی، مانند هیدروکربن‌ها، الکل‌ها، نیتریل‌ها، کتون‌ها، آلدئیدها، اسیدهای آلی و آب، قابل استفاده می‌باشد. این معادله، برای سامانه‌های با حالیت جزئی نیز، مورد استفاده قرار می‌گیرد و قابلیت پیش‌بینی ضریب‌های فعالیت، در سامانه‌های چندجزئی را داراست. در همه کاربردهای بالا این معادله تنها بر مبنای دو پارامتر قابل تنظیم، سامانه مورد نظر را مدل‌سازی می‌نماید. برای سامانه‌های چندجزئی این معادله‌ها، به شکل زیر مورد استفاده قرار می‌گیرند:

$$\frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (23)$$

$$\frac{G^E(\text{residual})}{RT} = - \sum_{i=1}^m q_i' x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j' \tau_{ji} \right) \quad (24)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j}, \quad \Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (25)$$

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_{j=1}^m q_j' x_j} \quad (26)$$

برای هر جزء i ، ضریب فعالیت از معادله (۲۷) به دست می‌آید:

در این حالت معادله‌های (۱۲) و (۱۳) برای کسر سطح موضعی اجزاء قابل ارایه می‌باشد:

$$\theta_{21} + \theta_{11} = 1 \quad (12)$$

$$\theta_{12} + \theta_{22} = 1 \quad (13)$$

کسرهای سطح موضعی، با معادله‌های (۱۴) و (۱۵)، به کسرهای سطح میانگین θ_1 و θ_2 ، مرتبط می‌شود:

$$\theta_{11} = \frac{\theta_{11}}{\theta_1 + \theta_2 \exp\left[\frac{-(u_{21} - u_{11})}{RT}\right]} \quad (14)$$

$$\theta_{22} = \frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \exp\left[\frac{-(u_{12} - u_{22})}{RT}\right]} \quad (15)$$

که واحد u_{ij} ، کالری بر مول (Cal/mol) می‌باشد. بر این اساس، معادله UNQUAC، برای سامانه دوجزئی به صورت معادله (۱۶) ارایه می‌شود:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{residual}} \quad (16)$$

$$\left[\frac{G^E}{RT}\right]_{\text{combinatorial}} = x_1 \ln \left(\frac{\Phi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln \left(\frac{\Phi_2}{x_2}\right) + \frac{Z}{2} \left[q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right] \quad (17)$$

$$\left[\frac{G^E}{RT}\right]_{\text{residual}} = -x_1 q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) - x_2 q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) \quad (18)$$

Φ ، کسر قطعه‌ای^۱ و θ ، کسر سطحی^۲ با معادله‌های زیر تعریف می‌شوند:

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}, \quad \Phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (19)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (20)$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}, \quad \theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad (21)$$

پارامترهای q و q' ثابت‌های مربوط به ساختار مولکول برای مواد خالص هستند که به اندازه مولکولی و مساحت سطح بیرونی مولکول بستگی دارند. این پارامترها، از اندازه‌گیری‌های بلورشناسی^۳ و مقادیرهای زوایا و فاصله‌های پیوندها محاسبه می‌شوند. در معادله

(۱) Segment Fraction

(۳) Crystallographic

(۲) Area Fraction

(۴) Anderson



شکل ۱ - حالت ابری (کدر) و شفاف نمونه منحنی حلالیت

همگنی از آب و اسید با درصدهای وزنی گوناگون، به درون سل شیشه‌ای موجود در دستگاه IT-MS-61 وارد می‌شود، و در حالی که محلول توسط همزن مغناطیسی تعبیه شده درون هر سل شیشه‌ای موجود در دستگاه، حرکت می‌کند، حلال آلی توسط یک سرنگ انسولین به این محلول همگن اضافه می‌شود. نمای سل شیشه‌ای طراحی شده و نمونه‌ی ابری در شکل ۱ نمایش داده شده است. نقطه پایانی این تیتراسیون، انتقال سامانه از حالت همگنی به حالت ناهمگنی است، البته با این شرط که ناهمگنی ایجاد شده پایدار باشد. برای این منظور، اجازه داده می‌شود که مخلوط ناهمگن به مدت ۵ دقیقه زیر اختلاط قرار گیرد. اگر ناهمگنی مخلوط همچنان قابل دیدن شود، نشان می‌دهد که به نقطه ابری شدن رسیده‌ایم و در غیر این صورت باید آزمایش را ادامه داد. با محاسبه کسر وزنی هر جزء و انتقال نقاط به نمودار مثلثی، منحنی حلالیت در قسمت غنی از آب به دست می‌آید. از سوی دیگر، برای به دست آوردن منحنی حلالیت در قسمت غنی از حلال، محلول‌های همگنی از حلال و اسید، با درصدهای وزنی گوناگون تهیه و هر نمونه توسط آب تا مرحله ابری شدن تیتراسیون می‌شود. در همه این مرحله‌ها، نمونه‌ها به درون سل شیشه‌ای موجود در دستگاه منتقل می‌شوند. دمای سل‌ها توسط ترموستات و فن دستگاه، تثبیت می‌شود. در حالی که محلول توسط همزن مغناطیسی تعبیه شده در زیر هر سل شیشه‌ای، حرکت می‌کند، حلال آبی یا آب توسط یک سرنگ انسولین به این محلول همگن اضافه می‌شود. با مشخص بودن جرم اجزا در سامانه دوجزئی تیتراسیون شده و مقدار جزء سوم مصرف شده تا نقطه ابری شدن، ترکیب اجزا در هر یک از سامانه‌های سه جزئی مشخص می‌شود، و از مجموعه این نقطه‌ها، منحنی حلالیت سامانه به دست می‌آید. همه اندازه‌گیری‌ها در دو مرحله تکرار می‌شوند و میانگین داده‌ها در دو مرحله، برای تعیین منحنی حلالیت گزارش می‌شود.

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \quad (27)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad z = 10 \quad (28)$$

معادله اوتمر-تویاس و هند

پس از تعیین نسبت اجزاء در فازهای در حال تعادل، به منظور بررسی میزان صحت و قابل اطمینان بودن داده‌های تجربی از معادله‌های همبستگی اوتمر-تویاس و هند که به ترتیب در معادله‌های (۲۹) و (۳۰) آورده شده است، استفاده می‌شود:

$$\ln \left(\frac{1 - w_{33}}{w_{33}} \right) = A + B \ln \left(\frac{1 - w_{11}}{w_{11}} \right) \quad (29)$$

$$\ln \left(\frac{w_{21}}{w_{11}} \right) = A + B \ln \left(\frac{w_{23}}{w_{33}} \right) \quad (30)$$

A و B پارامترهای اوتمر-تویاس و هند هستند که به نوع سامانه و ترکیب‌های تعادلی بستگی دارد. w_{11} ، w_{23} ، w_{21} و w_{33} به ترتیب کسر جرمی آب در فاز آبی، کسر جرمی اسید در فاز آلی و فاز آبی و کسر جرمی حلال در فاز آلی می‌باشد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

سامانه‌های سه جزئی مورد بررسی در این پروژه، (آب + بوتیریک اسید + متیل اتیل کتون) و (آب + بوتیریک اسید + دی اتیل اتر) می‌باشند. بوتیریک اسید، متیل اتیل کتون و دی اتیل اتر با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی بیش‌تر، مورد استفاده قرار گرفتند. در تمام آزمایش‌ها، از آب دو بار تقطیر شده، استفاده شده است.

روش‌های آزمایش

منحنی حلالیت

اولین گام در به دست آوردن داده‌های تعادل فازی، تعیین منحنی حلالیت است. منحنی حلالیت سامانه سه جزئی از روش تیتراسیون ابری شدن به دست می‌آید. بدین ترتیب که محلول‌های

(۱) Merck

خطوط رابط

برای تعیین خطوط رابط، پس از انجام مرحله‌های لازم که در بخش منحنی حلالیت بیان شد، مخلوط (آب + بوتیریک اسید + حلال) به مدت ۱ ساعت به هم خورده، و به مدت ۳ ساعت، به حال سکون قرار داده می‌شود تا جدایی فازها و برقراری حالت تعادل، فراهم شود. تعیین مدت زمان لازم برای برقراری تعادل، توسط دستگاه‌هایی مانند GC، و HPLC، کارل فیشر و رفاکتومتر قابل انجام است بدین گونه که با نمونه برداری مکرر از فاز آلی و آنالیز یکی از گونه‌های موجود در آن (مانند آب)، میزان تغییرهای این گونه برحسب زمان رسم می‌شود، و هنگامی که تغییرها ناچیز شد، سامانه به تعادل رسیده است. در این کار از ضریب توزیع اسید برای تعیین زمان رسیدن به تعادل استفاده شده است (ضریب توزیع، پس از گذشت مدت زمانی ثابت می‌ماند). و نمونه‌برداری از فاز بالایی (فاز آلی) و فاز پایینی (فاز آبی) توسط پیپت، به دقت صورت می‌گیرد، تا برای آنالیز و تعیین کسرهای وزنی آب، اسید بوتیریک و حلال در هر یک از نمونه‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

آنالیز

فازهای آلی و آبی نمونه برداری شده پس از جدایش، وزن و مورد آنالیز و تعیین کسرهای وزنی آب، اسید بوتیریک و حلال در هر یک از نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین داده‌های کامل مورد نیاز استخراج مایع-مایع به این صورت عمل شد که، غلظت اسید (BA) در هر دو فاز (یعنی w_{23} و w_{21}) توسط تیتراسیون پتانسیومتری با سدیم هیدروکسید، در حضور شناساگر فنل فتالین تعیین می‌شود. آب موجود در فاز آلی توسط روش کارل فیشر اندازه گرفته شد [۴۱]. دستگاهی که در این مطالعه از آن استفاده شده است، مدل 870 KF Titrino plus فراورده شرکت Metrohm کشور سوئیس می‌باشد. دانستن هر سه جزء در دو فاز برای دستیابی به داده‌های مورد نیاز لازم است، بنابراین برای این منظور با تعیین این کسرهای وزنی و با توجه به برقراری معادله $\sum_{i=1}^3 W_i = 1$ ، به عبارتی موازنه جرم دو کسر وزنی دیگر (یعنی w_{13} و w_{33}) به دست می‌آید. افزون بر این، اطلاعات تجربی در منحنی‌های حلالیت برای محاسبه داده‌های خطوط رابط در طول آزمایش‌ها به کار برده شد. به این ترتیب از ضریب شکست به عنوان شاخص برای ایجاد منحنی شاخص برای یافتن داده‌های تعادل مربوط به فاز آبی خطوط رابط استفاده شد. بنابراین، این روش برای توصیف کسر وزنی حلال در فاز آبی مورد استفاده قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

داده‌های منحنی حلالیت

برای تعیین منحنی حلالیت در ناحیه غنی از آب و غنی از حلال، دو سری آزمایش طراحی شد و اندازه‌گیری‌ها به شیوه‌ای که در بخش تجربی به آن‌ها اشاره شد، انجام پذیرفت. برای تعیین منحنی حلالیت در ناحیه غنی از آب، محلول‌های دوتایی (آب + اسید بوتیریک) با ترکیب‌های معلوم، توسط حلال تیتراژ شد و برای تعیین منحنی حلالیت در ناحیه غنی از حلال، محلول‌های دوتایی (اسید بوتیریک + حلال) با آب تیتراژ شدند. همه اندازه‌گیری‌ها سه بار تکرار شده و میانگین کسر وزنی اجزاء در نقاط پایانی تیتراسیون در دمای ۲۹۸/۲ کلون، انجام شده است. نتیجه‌های به دست آمده برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) در جدول ۱، و برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در جدول ۲ گزارش شده‌اند. منحنی‌های حلالیت در دماهای گوناگون در نمودار مثلث متساوی الاضلاع برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) در شکل ۲-الف و برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در شکل ۲-ب نشان داده شده است. همان گونه که از همه نمودارها دیده می‌شود، زوج‌های اسید بوتیریک-آب و اسید بوتیریک-حلال به هر نسبتی در هم محلول هستند؛ در حالی که زوج آب-حلال دارای حلالیت محدود می‌باشند. بنابراین هر دو سامانه، از استخراج مایع - مایع نوع اول تبعیت می‌کنند.

داده‌های تجربی خطوط رابط

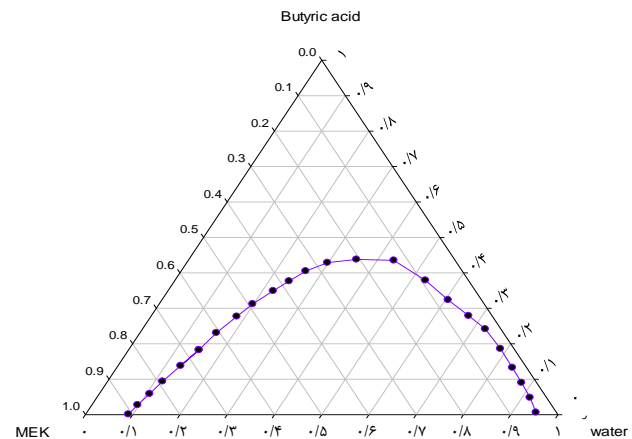
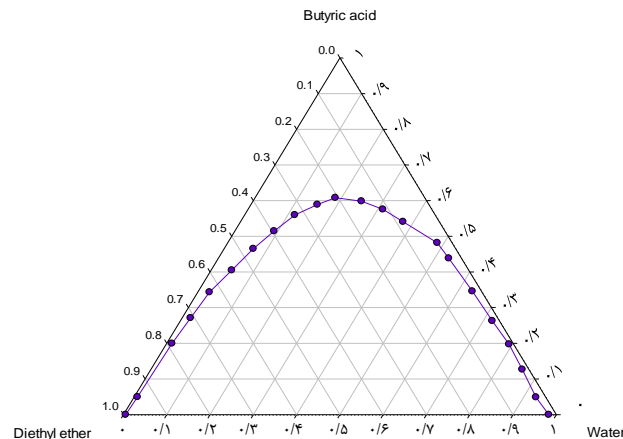
تعادل فاز سامانه‌های سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + حلال آلی) با مقدرهای مشخص از اجزاء در خوراک اولیه در دمای ۲۹۸/۱۵ کلون مورد بررسی قرار گرفت. خطوط رابط به دست آمده از داده‌های تعادلی مربوط به فازهای آلی و آبی بر مبنای روش‌های آنالیز تیتراسیون، کارل فیشر، رفاکتومتر تعیین شد و برای ترسیم خطوط رابط مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از این اندازه‌گیری‌ها در دمای ۲۹۸/۲ کلون، برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) و همچنین، سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در جدول ۳ گزارش شده‌اند. فاکتور انتخاب پذیری توانایی حلال در استخراج اسید از محیط آبی می‌باشد که در صنایع شیمیایی بسیار مهم بوده و با S نشان داده می‌شود و در معادله زیر تعریف می‌شود [۴۲، ۴۳]:

جدول ۲ - کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سامانه (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در دمای ۲۹۸٫۲ کلوین

کسر وزنی آب	کسر وزنی بوتیریک اسید	کسر وزنی دی اتیل اتر
۰٫۹۸۲۵	۰٫۰۰۰۰	۰٫۰۱۷۵
۰٫۹۲۸۵	۰٫۰۴۸۹	۰٫۰۲۲۷
۰٫۸۵۷۹	۰٫۱۲۶۶	۰٫۰۱۵۵
۰٫۷۹۲۰	۰٫۱۹۷۴	۰٫۰۱۰۶
۰٫۷۲۰۴	۰٫۲۶۲۸	۰٫۰۱۶۸
۰٫۶۳۳۳	۰٫۳۴۵۹	۰٫۰۲۰۹
۰٫۵۳۲۵	۰٫۴۳۸۱	۰٫۰۲۹۴
۰٫۴۸۴۱	۰٫۴۸۱۷	۰٫۰۳۴۲
۰٫۳۷۵۴	۰٫۵۴۰۹	۰٫۰۸۳۷
۰٫۳۱۱۷	۰٫۵۷۵۵	۰٫۱۱۲۸
۰٫۲۵۰۷	۰٫۵۹۸۶	۰٫۱۵۰۷
۰٫۱۸۵۵	۰٫۶۰۸۳	۰٫۲۰۶۲
۰٫۱۵۳۴	۰٫۵۸۸۹	۰٫۲۵۷۷
۰٫۱۱۵۸	۰٫۵۶۰۰	۰٫۳۲۴۲
۰٫۰۹۰۷	۰٫۵۱۴۳	۰٫۳۹۵۰
۰٫۰۶۷۴	۰٫۴۶۵۱	۰٫۴۶۷۴
۰٫۰۴۷۷	۰٫۴۰۴۶	۰٫۵۴۷۷
۰٫۰۲۷۱	۰٫۳۴۳۴	۰٫۶۲۹۵
۰٫۰۱۹۶	۰٫۲۷۰۹	۰٫۷۰۹۵
۰٫۰۲۱۳	۰٫۱۹۹۵	۰٫۷۸۸۲
۰٫۰۰۷۴	۰٫۰۴۹۶	۰٫۹۴۲۹
۰٫۰۰۵۱	۰٫۰۰۰۰	۰٫۹۹۴۹

جدول ۱ - کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سامانه (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) در دمای ۲۹۸٫۲ کلوین

کسر وزنی آب	کسر وزنی بوتیریک اسید	کسر وزنی متیل اتیل کتون
۰٫۹۵۰۴	۰٫۰۰۰۰	۰٫۰۴۹۶
۰٫۹۱۶۸	۰٫۰۴۸۳	۰٫۰۳۵۰
۰٫۸۷۷۷	۰٫۰۹۰۳	۰٫۰۳۲۰
۰٫۸۳۷۲	۰٫۱۳۲۸	۰٫۰۳۰۰
۰٫۷۸۴۸	۰٫۱۸۶۴	۰٫۰۲۸۸
۰٫۷۲۵۲	۰٫۲۴۱۷	۰٫۰۳۳۱
۰٫۶۷۱۳	۰٫۲۷۹۰	۰٫۰۴۹۷
۰٫۶۰۵۷	۰٫۳۲۳۶	۰٫۰۷۰۷
۰٫۵۳۰۰	۰٫۳۷۸۸	۰٫۰۹۱۲
۰٫۴۳۵۲	۰٫۴۳۵۲	۰٫۱۲۹۶
۰٫۳۵۴۶	۰٫۴۳۸۱	۰٫۲۰۷۳
۰٫۲۹۸۲	۰٫۴۲۸۹	۰٫۲۷۳۰
۰٫۲۴۲۶	۰٫۳۷۶۹	۰٫۳۸۰۵
۰٫۲۲۲۶	۰٫۳۴۹۲	۰٫۴۲۸۲
۰٫۱۸۱۸	۰٫۲۷۷۱	۰٫۵۴۱۰
۰٫۱۶۱۷	۰٫۲۳۰۹	۰٫۶۰۷۳
۰٫۱۳۲۶	۰٫۱۳۸۳	۰٫۷۲۹۰
۰٫۱۰۶۸	۰٫۰۵۸۹	۰٫۸۳۴۴
۰٫۰۹۶۷	۰٫۰۲۷۵	۰٫۸۷۵۹
۰٫۰۹۰۵	۰٫۰۰۰۰	۰٫۹۰۹۵



شکل ۲ - منحنی حلالیت (الف) سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) (ب) سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در دمای ۲۹۸٫۲ کلوین

که W_{21} و W_{11} به ترتیب کسر وزنی آب و جزء حل شونده در فاز آبی، و W_{23} و W_{13} به ترتیب کسر وزنی آب و جزء حل شونده در فاز آلی می‌باشند.

$$S = \frac{W_{23}}{W_{21}} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\text{ضریب توزیع اسید در فاز آلی نسبت به فاز آبی}}{\text{ضریب توزیع آب در فاز آلی نسبت به فاز آبی}} \quad (31)$$

جدول ۳ - مقایسه نتیجه‌های تجربی با نتیجه‌های مدل‌های ترمودینامیکی در فازهای آبی و آلی در دمای ۲۹۸/۲ کلون

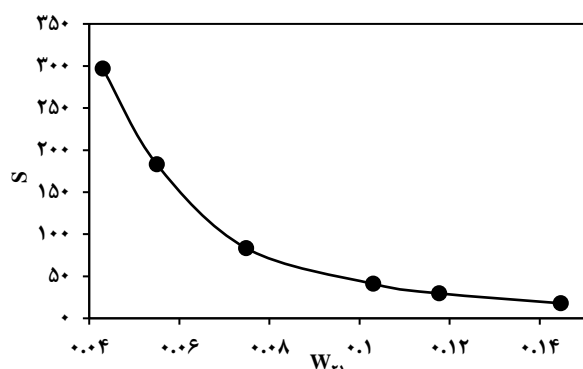
متیل اتیل کتون				دی اتیل اتر			
فاز آبی							
کسر وزنی	تجربی	UNIQUAC	NRTL	کسر وزنی	تجربی	UNIQUAC	NRTL
W ₁₁	-۰/۹۳۱۴	-۰/۹۳۳۴	-۰/۹۳۳۴	W ₁₁	-۰/۹۳۵۵	-۰/۹۳۵۹	-۰/۹۳۳۳
	-۰/۹۲۲۷	-۰/۹۲۴۶	-۰/۹۲۳۹		-۰/۹۲۳۱	-۰/۹۲۵۴	-۰/۹۲۶۵
	-۰/۹۱۵۶	-۰/۹۱۲۸	-۰/۹۱۲۴		-۰/۹۰۵۹	-۰/۹۰۲۵	-۰/۹۰۵۳
	-۰/۹۰۶۴	-۰/۹۰۵۸	-۰/۹۰۵۷		-۰/۸۷۸۳	-۰/۸۷۹۵	-۰/۸۷۷۲
	-۰/۸۹۸۴	-۰/۸۹۸۴	-۰/۸۹۸۸		-۰/۸۶۷۹	-۰/۸۶۳۲	-۰/۸۵۹۰
	-۰/۸۸۵۱	-۰/۸۸۵۰	-۰/۸۸۶۰		-۰/۸۴۰۵	-۰/۸۴۴۱	-۰/۸۴۲۹
W ₂₁	-۰/۰۲۹۰	-۰/۰۲۹۰	-۰/۰۲۹۲	W ₂₁	-۰/۰۴۳۰	-۰/۰۴۲۵	-۰/۰۴۴۸
	-۰/۰۳۹۰	-۰/۰۳۸۶	-۰/۰۳۸۷		-۰/۰۵۵۰	-۰/۰۵۳۵	-۰/۰۵۱۸
	-۰/۰۵۱۷	-۰/۰۵۱۷	-۰/۰۵۲۰		-۰/۰۷۴۸	-۰/۰۷۷۷	-۰/۰۷۴۴
	-۰/۰۶۰۰	-۰/۰۵۹۵	-۰/۰۵۹۷		-۰/۱۰۳۰	-۰/۱۰۲۵	-۰/۱۰۵۲
	-۰/۰۶۸۰	-۰/۰۶۷۸	-۰/۰۶۷۸		-۰/۱۱۷۶	-۰/۱۲۰۶	-۰/۱۲۵۴
	-۰/۰۸۲۰	-۰/۰۸۳۰	-۰/۰۸۲۹		-۰/۱۴۴۶	-۰/۱۴۱۸	-۰/۱۴۳۱
W ₃₁	-۰/۰۳۹۶	-۰/۰۳۷۶	-۰/۰۳۸۴	W ₃₁	-۰/۰۲۱۵	-۰/۰۲۱۶	-۰/۰۲۱۹
	-۰/۰۳۸۳	-۰/۰۳۶۸	-۰/۰۳۷۴		-۰/۰۲۱۹	-۰/۰۲۱۱	-۰/۰۲۱۸
	-۰/۰۳۲۷	-۰/۰۳۵۵	-۰/۰۳۵۵		-۰/۰۱۹۳	-۰/۰۱۹۸	-۰/۰۲۰۳
	-۰/۰۳۳۶	-۰/۰۳۴۷	-۰/۰۳۴۶		-۰/۰۱۸۷	-۰/۰۱۸۰	-۰/۰۱۷۷
	-۰/۰۳۳۶	-۰/۰۳۳۸	-۰/۰۳۳۴		-۰/۰۱۴۶	-۰/۰۱۶۱	-۰/۰۱۵۶
	-۰/۰۳۲۹	-۰/۰۳۲۰	-۰/۰۳۱۱		-۰/۰۱۴۹	-۰/۰۱۴۱	-۰/۰۱۳۹
فاز آلی							
کسر وزنی	تجربی	UNIQUAC	NRTL	کسر وزنی	تجربی	UNIQUAC	NRTL
W ₁₁	-۰/۱۵۱۳	-۰/۱۵۰۱	-۰/۱۴۶۷	W ₁₁	-۰/۰۲۱۸	-۰/۰۲۲۲	-۰/۰۲۳۳
	-۰/۱۶۸۷	-۰/۱۷۱۹	-۰/۱۷۱۴		-۰/۰۳۲۰	-۰/۰۳۲۵	-۰/۰۳۵۲
	-۰/۱۹۹۷	-۰/۲۰۳۲	-۰/۲۰۵۵		-۰/۰۶۷۴	-۰/۰۶۵۷	-۰/۰۷۲۲
	-۰/۲۱۴۴	-۰/۲۲۲۱	-۰/۲۲۴۱		-۰/۱۱۷۶	-۰/۱۱۶۷	-۰/۱۰۸۹
	-۰/۲۳۸۷	-۰/۲۴۲۴	-۰/۲۴۳۴		-۰/۱۴۵۴	-۰/۱۵۳۱	-۰/۱۳۰۰
	-۰/۲۸۲۹	-۰/۲۷۹۴	-۰/۲۷۷۸		-۰/۱۹۷۰	-۰/۱۸۵۷	-۰/۱۴۶۲
W ₂₁	-۰/۱۹۳۸	-۰/۱۹۳۵	-۰/۱۹۲۳	W ₂₁	-۰/۲۹۷۹	-۰/۲۹۳۴	-۰/۲۵۳۳
	-۰/۲۴۵۷	-۰/۲۴۹۴	-۰/۲۴۷۶		-۰/۳۴۸۵	-۰/۳۵۰۴	-۰/۳۰۴۶
	-۰/۳۱۲۲	-۰/۳۱۵۶	-۰/۳۱۴۱		-۰/۴۶۵۱	-۰/۴۶۲۵	-۰/۴۳۱۸
	-۰/۳۴۰۰	-۰/۳۴۸۰	-۰/۳۴۵۸		-۰/۵۶۴۹	-۰/۵۴۹۳	-۰/۵۴۵۱
	-۰/۳۷۵۱	-۰/۳۷۷۷	-۰/۳۷۵۲		-۰/۵۸۴۱	-۰/۵۹۱۲	-۰/۶۰۲۲
	-۰/۴۱۸۷	-۰/۴۱۹۷	-۰/۴۱۹۰		-۰/۶۰۶۰	-۰/۶۲۰۲	-۰/۶۴۰۴
W ₃₁	-۰/۶۵۴۹	-۰/۶۵۶۴	-۰/۶۶۱۰	W ₃₁	-۰/۶۵۴۹	-۰/۶۸۴۴	-۰/۷۲۳۴
	-۰/۵۸۵۵	-۰/۵۷۸۷	-۰/۵۸۱۰		-۰/۵۸۵۵	-۰/۶۱۷۰	-۰/۶۶۰۲
	-۰/۴۸۸۱	-۰/۴۸۱۳	-۰/۴۸۰۴		-۰/۴۸۸۱	-۰/۴۷۱۸	-۰/۴۹۵۹
	-۰/۴۴۵۶	-۰/۴۲۹۹	-۰/۴۳۰۱		-۰/۴۴۵۶	-۰/۳۳۴۰	-۰/۳۴۶۰
	-۰/۳۸۶۲	-۰/۳۷۹۸	-۰/۳۸۱۴		-۰/۳۸۶۲	-۰/۲۵۵۷	-۰/۲۶۷۸
	-۰/۲۹۹۳	-۰/۳۰۱۴	-۰/۳۰۳۲		-۰/۲۹۹۳	-۰/۱۹۴۱	-۰/۲۱۳۴

جدول ۵ - مقایسه بیشترین فاکتور جداسازی حلال‌های این بررسی با حلال‌های پژوهش‌های دیگر در دمای مشترک ۲۹۸/۲ کلوین

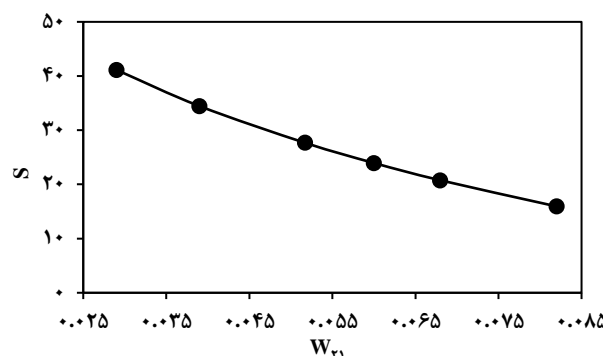
مرجع	فاکتور جداسازی	حلال
این کار	۴۱/۱۲۳۸	متیل اتیل کتون
[۴۴]	۸۰/۹۱	متیل ترشری بوتیل کتون
[۵]	۱۰۵/۵	نرمال - هگزانول
[۴۵]	۱۰۶/۸	نرمال - هپتانول
[۳۵]	۱۱۵	نرمال - اکتانول
[۵]	۱۲۲/۵	نرمال - هگزان
[۴۶]	۱۳۳/۷	ایزو آمیل استات
[۴۶]	۱۵۴/۶	متیل ایزو آمیل کتون
[۳۶]	۲۰۰	ایزو بوتیل استات
[۴۷]	۲۰۱	۲- اتیل - ۱- هگزانول
این کار	۲۹۶/۷۰۸۹	دی اتیل اتر
[۴۸]	۳۹۶/۷	اتیل بنزن
[۴۹]	۴۰۹	بوتیل استات

جدول ۴ - ضرایب توزیع آب و اسید بوتیریک و فاکتور جداسازی متیل اتیل کتون دی اتیل اتر در دمای ۲۹۸/۲ کلوین

متیل اتیل کتون		
D ₁	D ₂	S
۰/۱۶۲۵	۶/۶۸۱۵	۴۱/۱۲۳۸
۰/۱۸۲۹	۶/۳۰۰۷	۳۴/۴۵۳۹
۰/۲۱۱۸	۶/۰۳۹۵	۲۷/۶۹۱۹
۰/۲۳۶۶	۵/۶۶۵۹	۲۳/۹۴۹۲
۰/۲۶۵۷	۵/۵۱۵۶	۲۰/۷۵۹۶
۰/۳۱۹۶	۵/۰۹۴۹	۱۵/۹۳۹۰
دی اتیل اتر		
D ₁	D ₂	S
۰/۰۲۳۳	۶/۹۲۸۴	۲۹۶/۷۰۸۹
۰/۰۳۴۶	۶/۳۴۰۴	۱۸۳/۱۵۵۲
۰/۰۷۴۴	۶/۲۱۵۹	۸۳/۴۹۰۷
۰/۱۳۳۸	۵/۴۸۴۳	۴۰/۹۷۳۶
۰/۱۶۷۵	۴/۹۶۸۶	۲۹/۶۶۰۲
۰/۲۳۴۴	۴/۱۹۱۷	۱۷/۸۸۳۶



شکل ۴ - تغییرهای فاکتور جداسازی دی اتیل اتر (S) بر حسب کسر وزنی اسید بوتیریک در فاز آبی



شکل ۳ - تغییرهای فاکتور جداسازی متیل اتیل کتون (S) بر حسب کسر وزنی اسید بوتیریک در فاز آبی

و کتون‌ها با دو گروه عاملی گوناگون هیدروکسیل و کربونیل، به این نتیجه می‌توان رسید که گروه عاملی کربونیل با خاصیت هیدروژن‌پذیری، نسبت به گروه عاملی هیدروکسیل با خاصیت هیدروژن دهی، از فاکتور انتخاب‌پذیری مناسب‌تری برخوردار است. با مراجعه به نتیجه‌ها پژوهش‌ها صورت گرفته، به خوبی می‌توان دریافت که الکل‌ها با دارا بودن گروه OH الکلی، به‌عنوان بهترین جذب‌کننده‌های بوتیریک اسید، و هیدروکربن‌ها به‌دلیل نداشتن هیچ گروه عاملی در ساختار خود، ضعیف‌ترین جذب‌کننده‌های این اسید می‌باشند، و به‌عنوان دو حد بالا و پایین برای استخراج اسید به‌شمار می‌روند. همچنین، در مورد الکل، با افزایش طول زنجیره، قابلیت حلال برای حل کردن اسید به‌واسطه کاهش قطبیت گروه

مقدارهای فاکتور انتخاب‌پذیری و ضریب توزیع در جدول ۴ آورده شده است. تغییرهای فاکتور انتخاب‌پذیری بر حسب کسر وزنی اسید در فاز آبی در شکل‌های ۳ و ۴ قابل دیدن می‌باشد. همچنین، مشاهده می‌شود که نوع حلال بر فاکتور انتخاب‌پذیری مؤثر بوده و بیشترین مقدار جداسازی اسید بوتیریک از محیط آبی در حلال متیل اتیل کتون بوده است.

در این بخش، مقایسه‌ای بین بیشترین فاکتور جداسازی حلال‌های به‌کار رفته در این پژوهش با حلال‌های خالص دیگر که در مراجع یافت می‌شود، در دمای مشترک ۲۹۸/۲ کلوین در جدول ۵ صورت گرفته است. با توجه به جدول ۵، با مقایسه الکل‌ها

جدول ۷ - پارامترهای ساختاری UNIQUAC برای مواد خالص [۵۴]

Q	r	اجزا
۱,۴۰	۰,۹۲	آب
۳,۱۵	۳,۵۵	بوتیریک اسید
۲,۸۸	۲,۲۵	متیل اتیل کتون
۳,۰۲	۳,۳۹	دی اتیل اتر

نیاز است که این پارامترها در جدول ۷ لیست شده‌اند.

نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌های NRTL و UNIQUAC برای سامانه‌های سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) و (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در جدول ۳ گزارش شده است. با توجه به جدول‌های ۷ و ۸، مقادیرهای RSMD برای حلال متیل اتیل کتون در مدل‌های UNIQUAC و NRTL، به ترتیب ۰/۴۱۸۰ و ۰/۶۱۱۱ تعیین شد. به علاوه، مقادیرهای RSMD برای حلال دی اتیل اتر در مدل‌های UNIQUAC و NRTL به ترتیب ۰/۶۱۱۱ و ۲/۰۷۲۹ محاسبه شد، که نشان از تطابق مناسب مدل UNIQUAC با داده‌های تجربی در هر دو سامانه می‌باشد. همچنین، جدول ۳ تطابق بهتر این مدل را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد.

از دیگر نتیجه‌های به دست آمده از این شبیه‌سازی، تخمین پارامترهای برهم‌کنش دو جزئی b_{ij} و b_{ji} می‌باشد که برای سامانه‌های سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) و (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در جدول ۶ نشان داده شده است. این پارامترها بدون بعد بوده و معیاری از برهم‌کنش بین هر دو جزء i - j در سامانه سه جزئی هستند که به‌طور عمومی در دامنه‌های کوچک دمایی، مستقل از دما می‌باشند. برای تعیین میزان همبستگی نقاط محاسبه شده نظریه با نقاط اندازه‌گیری شده تجربی و نیز به عنوان تابع هدف در فرایند بهینه‌سازی، از معیار انحراف جذر میانگین مربعات^۷ (RMSD) استفاده می‌شود. مقدار RMSD بر مبنای درصد، مطابق معادله (۳۲) محاسبه می‌شود [۵۵].

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2}{n \times 2 \times 3}} \quad (32)$$

در این معادله n ، تعداد خط‌های رابط، x و x به ترتیب، داده‌های

جدول ۶ - مقایسه ضریب توزیع حلال‌های پژوهش حاضر با سایر حلال‌ها در سایر پژوهش‌ها

مرجع	ضریب توزیع اسید	حلال	پژوهشگر
[۵۰]	۱۲۰	دودکان به همراه مایع‌های یونی	مارتک و همکاران ^۱
[۵۱]	۲,۲	آلکان‌های خطی	سابولوا و همکاران ^۲
[۵۲]	۲,۷۵	TOPO ^۴	آلکایا و همکاران ^۳
[۵۳]	۶۰	دودکان به همراه مایع‌های یونی	بلاهوسیاک و همکاران ^۵
	۶,۶۸	متیل اتیل کتون	این کار
	۶,۹۲	دی اتیل اتر	این کار

هیدروکسیل در نتیجه الکترون‌دهندگی زنجیره هیدروکربنی، کم شده است، و مقدار آب کم‌تری وارد سامانه حلالی شده و بنابراین، فاکتور انتخاب‌پذیری را اندکی بالا برده است.

در جدول ۶، ضریب توزیع بوتیریک اسید توسط متیل اتیل کتون در این کار با ضریب توزیع این اسید توسط حلال‌های گوناگون در سایر پژوهش‌ها، مقایسه شده است. با توجه به جدول ۶، این نکته برداشت می‌شود که، استخراج مایع-مایع بوتیریک اسید توسط آلکان‌ها (به‌ویژه دودکان^۶) به‌طور گسترده انجام شده است. پژوهش‌ها نشان داده است که ضریب توزیع بوتیریک اسید توسط دودکان، به‌طور معمول در بازه ۲,۲-۲,۷۵ تغییر می‌کند. همچنین، برای افزایش ضریب توزیع بوتیریک اسید توسط آلکان‌ها، از مایع‌های یونی استفاده شده است، که ضریب توزیع اسید را تا ۱۲۰ بهبود بخشید. با این وجود، استفاده از مایع‌های یونی به‌ویژه در صنعت، هزینه بالایی را در پی خواهد داشت. بنابراین، بایستی از حلال‌های دیگر که ارزان قیمت و دارای ضریب توزیع بالایی هستند، استفاده شود. با توجه به این پژوهش، حلال‌های متیل اتیل کتون و دی اتیل اتر به ترتیب دارای ضریب توزیع ۶,۶۸ و ۶,۹۲ می‌باشند، که نسبت به آلکان‌ها، ضریب توزیع بالایی می‌باشند. به علاوه، ارزان قیمت نیز هستند [۵۰-۵۳].

همبستگی مدل

داده‌های تجربی خط‌های رابط، توسط مدل‌های NRTL و UNIQUAC شبیه‌سازی شد. برای انجام شبیه‌سازی UNIQUAC، پارامترهای ساختاری r و q هر یک از اجزاء در حالت خالص مورد

(۱) Martak et al

(۳) Alkaya et al

(۵) Blahušiak

(۷) Root-Mean-Square Deviation

(۲) Sabolova et al

(۴) Trioctylphosphine Oxide

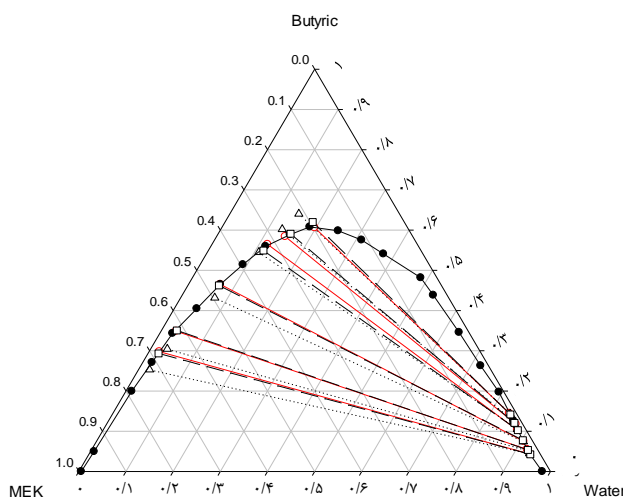
(۶) Dodecane

جدول ۹ - پارامترهای برهم‌کنش دوتایی NRTL ($\alpha=0.3$)، در سامانه سه جزئی [آب (۱) + اسید بوتیریک (۲) + متیل اتیل کتون (۳)] و [آب (۱) + اسید بوتیریک (۲) + دی اتیل اتر (۳)] در دمای ۲۹۸/۲ کلوین

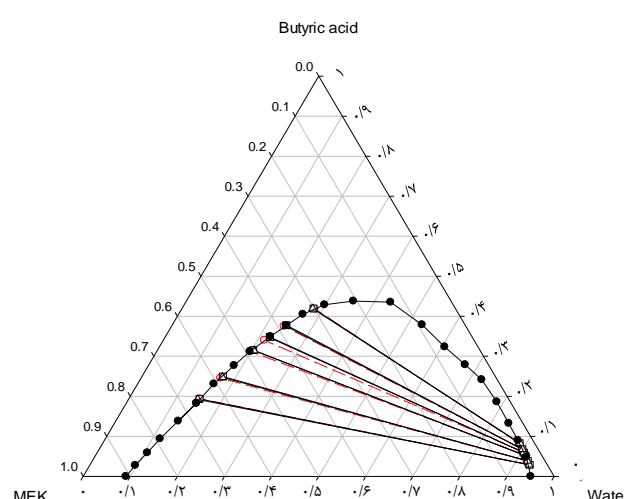
متیل اتیل کتون			
%RMSD	a_{ji}	a_{ij}	i-j
۰/۴۱۸۰	۱۸۶/۵۸۶۲	-۴۲۹/۵۵۱۵	۲-۱
	-۱۰۷/۰۵۴۵	-۲۴۵/۷۹۲۶	۳-۱
	-۱۶۷/۸۰۱۳	۱۱۱/۱۳۵۴	۳-۲
دی اتیل اتر			
%RMSD	a_{ji}	a_{ij}	i-j
۰/۶۱۱۱	-۶۲۴/۱۴۶۴	۱۰۷/۲۱۱۳	۲-۱
	-۴۰۱۶/۳۰۳۲	-۹۹/۳۳۸۹	۳-۱
	۳۵۰/۴۶۷۸	-۳۰۶۴/۷۵۹۷	۳-۲

جدول ۸ - پارامترهای برهم‌کنش دوتایی UNIQUAC، در سامانه سه جزئی [آب (۱) + اسید بوتیریک (۲) + متیل اتیل کتون (۳)] و [آب (۱) + اسید بوتیریک (۲) + دی اتیل اتر (۳)] در دمای ۲۹۸/۲ کلوین

متیل اتیل کتون			
%RMSD	a_{ji}	a_{ij}	i-j
۰/۴۱۸۰	۱۸۶/۵۸۶۲	-۴۲۹/۵۵۱۵	۲-۱
	-۱۰۷/۰۵۴۵	-۲۴۵/۷۹۲۶	۳-۱
	-۱۶۷/۸۰۱۳	۱۱۱/۱۳۵۴	۳-۲
دی اتیل اتر			
%RMSD	a_{ji}	a_{ij}	i-j
۰/۶۱۱۱	-۶۲۴/۱۴۶۴	۱۰۷/۲۱۱۳	۲-۱
	-۴۰۱۶/۳۰۳۲	-۹۹/۳۳۸۹	۳-۱
	۳۵۰/۴۶۷۸	-۳۰۶۴/۷۵۹۷	۳-۲



شکل ۶ - دیاگرام فازی سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین، داده‌های تجربی (خط دایره‌ای)، داده‌های محاسباتی UNIQUAC (خط مربعی)، داده‌های محاسباتی NRTL (خط مثلثی) ($\alpha=0.3$)



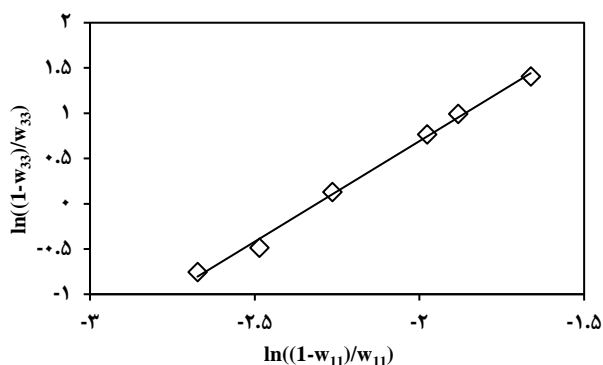
شکل ۵ - دیاگرام فازی سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین، داده‌های تجربی (خط دایره‌ای)، داده‌های محاسباتی UNIQUAC (خط مربعی)، داده‌های محاسباتی NRTL (خط مثلثی) ($\alpha=0.3$)

به صورت نمودارهای مثلثی، در شکل‌های ۵ و ۶ رسم شده است.

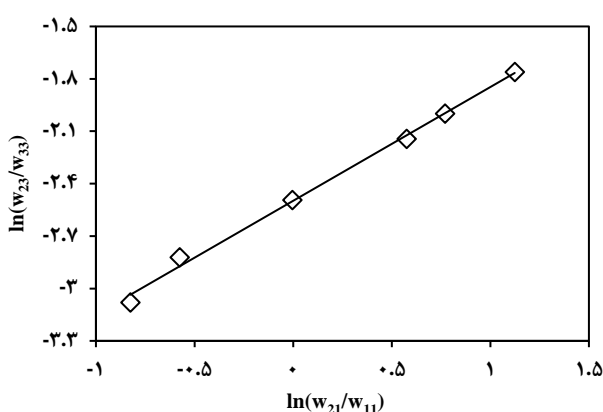
سازگاری خط‌های رابط تعادلی

توافق و سازگاری داده‌های تجربی مربوط به خطوط رابط سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) و (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) توسط معادله‌های اوتمر-توبیاس و هند مورد ارزیابی قرار گرفته است. نمودارهای اوتمر-توبیاس و هند به ترتیب، در شکل‌های ۷ و ۸ برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) و شکل‌های ۹ و ۱۰ برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین

تجربی و محاسبه‌ای می‌باشند. زیروندهای h و k به ترتیب بیان‌گر تعداد اجزاء، تعداد فازها و تعداد خط‌های رابط ($k = 1, 2, 3, \dots, n$) می‌باشند. مقدار فاکتور $\%RMSD$ و نیز پارامترهای برهم‌کنش‌های دوتایی UNIQUAC و NRTL به ترتیب، در جدول‌های ۸ و ۹ گزارش شده است. کوچک بودن مقدارهای $\%RMSD$ دلیلی بر دقت و کارایی این مدل در شبیه‌سازی داده‌های سامانه مورد بررسی می‌باشد. با این حال در مجموع تمامی مدل‌های به کار برده شده نتیجه‌های قابل قبول و رضایت‌بخشی برای سامانه مورد بررسی در بازه دمایی بالا ارایه نموده‌اند. داده‌های تجربی به همراه داده‌های شبیه‌سازی شده،



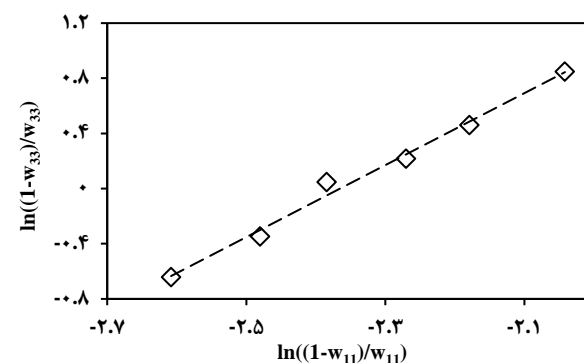
شکل ۹ - نمودار اوتمر-تویبیس برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر)



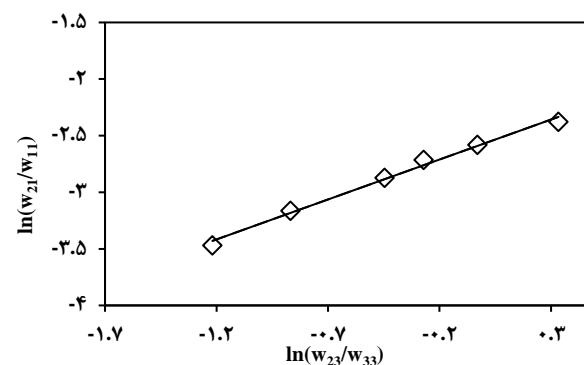
شکل ۱۰ - نمودار هند برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر)

جدول ۱۰ - ثابت‌های معادله اوتمر-تویبیس و هند برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) و (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین

متیل اتیل کتون					
اوتر-تویبیس			هند		
A	B	R ²	A'	B'	R ²
۶/۱۷۳۴	۲/۶۱۰۱	۰/۹۹۱۱	-۲/۵۶۹۷	۰/۷۰۵۹	۰/۹۹۲۱
دی اتیل اتر					
اوتر-تویبیس			هند		
A	B	R ²	A'	B'	R ²
۵/۱۳۵۲	۲/۳۳۱۸	۰/۹۹۵۵	-۲/۴۹۸۳	۰/۶۵۱۳	۰/۹۹۶۰



شکل ۷ - نمودار اوتمر-تویبیس برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون)



شکل ۸ - نمودار هند برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون)

نتیجه‌گیری

در این بخش، از نتیجه‌های تجربی به‌دست‌آمده و نتیجه‌های به‌دست آمده از تحلیل داده‌ها توسط مدل‌های ترمودینامیکی به کار برده شده به منظور ارزیابی قابلیت جداسازی حلال‌های مورد مطالعه و مقایسه اثرهای برهم‌کنش‌های گوناگون مولکولی بر تعادل‌های فازي سامانه‌های سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) و (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) استفاده شد. سامانه‌های مورد بررسی از نوع ۱ می‌باشند زیرا در این سامانه‌های سه جزئی، تنها دو جزء (آب + حلال) به‌صورت جزئی در یکدیگر انحلال پذیرند و سایر سامانه‌های دوتایی به‌طور کامل در یکدیگر حل می‌شوند. مقایسه بین منحنی حلالیت به‌دست آمده از این دو سامانه از لحاظ کیفی نشان می‌دهد که منطقه دو فازي در سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) نسبت به سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون) بیش‌تر است

رسم شده‌اند. همچنین، مقدارهای ثابت‌های به‌دست‌آمده از تطابق داده‌های تجربی با معادله‌های بالا و ضریب همبستگی معادله‌های خطی مربوط به هر یک در جدول ۱۰ ارایه شده‌اند. خطی بودن این نمودارها و مقدارهای قابل قبول ضریب‌های همبستگی ($R^2 \approx 1$) دلیلی بر قابل اطمینان بودن داده‌های تجربی به‌دست‌آمده می‌باشد [۵۶].

داشته و برای جداسازی اسید بوتیریک از محلول آبی مناسب‌تر است. برای بررسی کیفیت داده‌های تجربی از معادله‌های اوتر-تویاس و هند استفاده شد که با به‌دست آوردن ضریب‌های همبستگی $R^2 \approx 1$ کیفیت داده‌ها تأیید شد. کوچک بودن مقادیرهای میانگین درصد RMSD مربوط به انطباق مدل‌های ترمودینامیکی UNIQUAC و NRTL با داده‌های تجربی، کارآمدی مدل‌های بالا برای شبیه‌سازی تعادل فازی سامانه‌های مورد نظر را نشان می‌دهند. با توجه به مقادیرهای RMSD، مدل ترمودینامیکی UNIQUAC برای جداسازی اسید بوتیریک، مناسب‌تر می‌باشد.

که این بدان معنی است که جداسازی در سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) راحت‌تر انجام می‌گیرد. مقادیرهای فاکتور جداسازی در هر دو سامانه، بزرگ‌تر از یک می‌باشد که بیانگر قابلیت حلال‌های متیل اتیل کتون و دی اتیل اتر در استخراج اسید بوتیریک از محلول‌های رقیق آبی است. حال اگر مقدار فاکتور جداسازی حلالی بزرگ‌تر باشد، حلال توانایی بیشتری در جداسازی اسید از محلول‌های آبی دارد. فاکتور جداسازی تنها ملاک مناسب بودن حلال نیست و مقدار ضریب توزیع نیز یکی از عامل‌های مهم دیگر در انتخاب حلال مناسب می‌باشد. با این که لازم نیست این پارامتر بیش‌تر از یک باشد ولی مقادیرهای بزرگ‌تر آن به دلیل کاهش مصرف حلال مناسب‌تر است. فاکتور جداسازی برای سامانه سه جزئی (آب + اسید بوتیریک + متیل اتیل کتون و (آب + اسید بوتیریک + دی اتیل اتر) بزرگ‌تر از یک می‌باشد. بنابراین بیش‌ترین بازده استخراج اسید بوتیریک از محلول‌های رقیق آبی توسط حلال‌های به کار برده شده در دمای بهینه مورد بررسی قرار گرفته است. از مقایسه تغییرهای فاکتور جداسازی دو حلال، می‌توان نتیجه گرفت که حلال دی اتیل اتر عملکرد بهتری

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۲۴

مراجع

- [1] Masoumi H., Ghaemi A., Gilani H.G., *Evaluation of Hyper-Cross-Linked Polymers Performances in the Removal of Hazardous Heavy Metal Ions: A Review*, *Sep. Purif. Technol.*, **260**: 118221 (2021).
- [۲] معصومی ح.، قنادزاده گیلانی ح.، اثر نمک‌های فسفات در استخراج مالیک اسید به وسیله سامانه دو فازی آبی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۳۹: ۱۶۷ تا ۱۷۵ (۱۳۹۹).
- [۳] قنادزاده گیلانی ح.، معصومی ح.، یوسفی م.، مطالعه مقایسه حذف فلز روی با استفاده از ریزچلیک اسپیرولینا خام و اصلاح شده با نانو جاذب مغناطیسی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۴۱: ۵۷ تا ۷۰ (۱۴۰۱).
- [۴] معصومی ح.، ردایی س.، قنادزاده گیلانی ح.، بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی در حذف منیزیم از محلول‌های آبی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۴۰: ۵۵ تا ۷۳ (۱۴۰۰).
- [5] Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A., *(Liquid + Liquid) Equilibria in (Water + Ethanol + 2-Ethyl-1-Hexanol) at T=(298.2, 303.2, 308.2, and 313.2) K*, *J. Chem. Thermodyn.*, **35(9)**: 1393-1401 (2003).
- [6] Masoumi H., Penchah H.R., Gilani H.G., Shaldehi T.J., *Malic Acid Extraction from Aqueous Solution by using Aqueous Two-Phase System Method*, *Res. Chem.*, **1**: 1-9 (2019).
- [7] Roman C., García-Morales M., *Achieving a Better Understanding of Binary Azeotropic Mixtures Distillation through Aspen Plus Process Simulations*, *Comput. Appl. Eng. Educ.*, **27(6)**: 1453-1464 (2019).

- [8] Jiang Z., Agrawal R., [Process Intensification in Multicomponent Distillation: A Review of Recent Advancements](#), *Chem. Eng. Res. Des.*, **147**: 122-145 (2019).
- [9] Ebrahimkhani M.J., Ghanadzadeh Gilani H., [Experimental Data and Thermodynamic Modeling of Liquid–Liquid Equilibrium for Valeric Acid Extraction from Aqueous Solutions with Methyl Ethyl Ketone and Methyl Isobutyl Ketone at Several Temperatures](#), *J. Ch. E. D.*, **65(5)**: 2422-2434 (2020).
- [10] Ghanadzadeh H., Haghi A., [Liquid–Liquid Equilibrium Data for Water + Ethanol + Trans-Decalin: Measurement and Predication](#), *Fluid Ph. Equilibria.*, **243(1-2)**: 45-50 (2006).
- [11] Moradi Estalkhiz F., Ramezanipour Penchah H., Ghanadzadeh Gilani H., Mikayilzadeh H., [Experimental Data of Citric Acid Extraction from Aqueous Solution with 1-Decanol by Using Liquid–Liquid Equilibrium](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **63(9)**: 3227-3236 (2018).
- [12] Gomis V., Dolores Saquete M., Boluda N., [The Influence of Temperature on the Liquid–Liquid–Solid Equilibria of the Ternary System Water+ Ethanol+ 1-Dodecanol](#), *Fluid Ph. Equilibria.*, **235(1)**: 99-103 (2005).
- [13] Gomis V., Font A., Saquete M.D., [Vapour–Liquid–Liquid and Vapour–Liquid Equilibrium of the System Water+ Ethanol+ Heptane at 101.3 kPa](#), *Fluid Ph. Equilibria.*, **248(2)**: 206-210 (2006).
- [14] Özmen D.S., Dramur U., [\(Liquid+ Liquid\) Equilibria of \(Water+ Propionic Acid+ Dimethyl Phthalate\) at Several Temperatures](#), *J. Chemical. Thermodyn.*, **37(8)**: 837-842 (2005).
- [15] Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A., [Liquid–Liquid Phase Equilibria of the Ternary System of Water/TBA/2-Ethyl-1-Hexanol](#), *Fluid Ph. Equilibria.*, **202(2)**: 337-344 (2002).
- [16] Franco W., Pérez-Díaz I.M., [Role of Selected Oxidative Yeasts and Bacteria in Cucumber Secondary Fermentation Associated with Spoilage of the Fermented Fruit](#), *Food Microbiol.*, **32(2)**: 338-344 (2012).
- [17] Stephenson R.M., [Mutual Solubilities: Water-Ketones, Water-Ethers, and Water-Gasoline-Alcohols](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **37(1)**: 80-95 (1992).
- [18] Ginnings P., Plonk D., Carter E., [Aqueous Solubilities of some Aliphatic Ketones](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **62(8)**: 1923-1924 (1940).
- [19] Kletz T.A., Amyotte P., ["Process plants: A handbook for inherently safer design"](#), CRC Press. New York, (2010).
- [20] Fuess L.T., Santos G.M., Delforno T.P., Souza B., Silva A.J., [Biochemical Butyrate Production via Dark Fermentation as an Energetically Efficient Alternative Management Approach for Vinasse in Sugarcane Biorefineries](#), *Renew. Energy.*, **158**: 3-12 (2020).
- [21] Liu B., Kleinstüber S., Centler F., Harms H., Sträuber H., [Competition between Butyrate Fermenters and Chain-Elongating Bacteria Limits the Efficiency of Medium-Chain Carboxylate Production](#), *Front. Microbiol.*, **11**: 336 (2020).
- [22] Appert O., García A.R., Frei R., Roduit C., Constancias F., Neuzil-Bunesova V., Ferstl R., Zhang J., [Initial Butyrate Producers during Infant Gut Microbiota Development are Endospore Formers](#), *Environ. Microbiol.*, **22(9)**: 3909-3921 (2020).

- [23] Leung R.W., Badakhshan A., Prediction of Liquid-Liquid Equilibria using UNIFAC for Organic Acid-Water-Toluene Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26(8)**: 1593-1597 (1987).
- [24] Kırbaşlar Ş.İ., Bilgin M., Batr D., (Liquid+ Liquid) Equilibria of (Water+ Butyric Acid+ Cyclohexyl Acetate) Ternary System, *J. Chem. Thermodyn.*, **37(2)**: 175-180 (2005).
- [25] Bilgin M., Kırbaşlar S., Dramur U., Ozcan O., (Liquid+ Liquid) Equilibria of (Water+ Butyric Acid+ Isoamyl Alcohol) Ternary System, *J. Chem. Thermodyn.*, **37(4)**: 297-303 (2005).
- [26] Bilgin M., Arısoy Ç., Liquid Phase Equilibria of (Water+ Propionic Acid+ Oleyl Alcohol) Ternary System at Several Temperatures, *Fluid ph. equilibria.*, **250(1-2)**: 59-63 (2006).
- [27] Kırbaşlar Ş.İ., (Liquid+ Liquid) Equilibria of the (Water+ Butyric Acid+ Dodecanol) Ternary System, *J. Chem. Thermodyn.*, **23(3)**: 696-700 (2006).
- [28] Kırbaşlar Ş.İ., Şahin S., Bilgin M., (Liquid+ Liquid) Equilibria of (Water+ Butyric Acid+ Esters) Ternary Systems, *J. Chem. Thermodyn.*, **39(9)**: 1279-1285 (2007).
- [29] Kırbaşlar Ş.İ., Şahin S., Bilgin M., (Liquid+ Liquid) Equilibria of (Water+ Butyric Acid+ Dibasic Esters) Ternary Systems, *J. Chem. Thermodyn.*, **39(2)**: 284-290 (2007).
- [30] Gök A., Kırbaşlar S., Ghanadzadeh H., Uslu H., Liquid-Liquid Equilibria of (Water+ Butyric Acid+ Diethyl Succinate or Diethyl Glutarate or Diethyl Adipate) Ternary Systems, *Fluid ph. equilibria.*, **303(1)**: 71-75 (2011).
- [31] Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A., Asgharzadeh S., Dastmoozeh N., Phase Diagrams for the Aqueous Solutions of Butyric Acid with Cyclohexane at Different Temperatures: Experimental and Correlated Data, *Thermochim. Acta.*, **523(1-2)**: 154-160 (2011).
- [32] Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A., Asgharzadeh Moghadam M., Measurement and Correlation of Phase Equilibrium Data of the Mixtures Consisting of Butyric Acid, Water, Cyclohexanone at Different Temperatures, *J. Chem. Thermodyn.*, **47**: 288-294 (2012).
- [33] Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A., Janbaz M., Shekarsaraee S., Experimental Determination and Correlation of Tie Line Data for the System (Water+ Butyric Acid+ Methylcyclohexane) at Four Temperatures, *Fluid ph. equilibria.*, **332**: 151-158 (2012).
- [34] Gilani H.G., Gilani A.G., Janbaz M., (Liquid+ Liquid) Equilibria of Aqueous Solutions of Butyric Acid with n-Heptane and Toluene at T=(298.2, 308.2, and 318.2) K, *J. Chem. Thermodyn.*, **57**: 152-159 (2013).
- [35] Gilani A.G., Gilani H.G., Saadat S.S., Solubility and Tie Line Data for the Aqueous Solutions of Butyric Acid with 1-Octanol and 2-Ethyl-1-Hexanol at Various Temperatures, *Fluid Ph. Equilibria.*, **361**: 45-53 (2014).
- [36] Ghanadzadeh H., Asgharzadeh S., Dastmoozeh N., Shekarsaraee S., Tie-Line Data for Aqueous Mixtures of Butyric Acid with Isobutyl Acetate at Various Temperatures, *KOREAN. J. CHEM. ENG.*, **29(11)**: 1615-1621 (2012).
- [37] Giles N.F., Wilson G.M., Vapor-Liquid Equilibria on Seven Binary Systems: Ethylene Oxide+ 2-Methylpropane; Acetophenone+ Phenol; cis-1, 3-Dichloropropene+ 1, 2-Dichloropropane; 1,

- 5-Hexadiene+ Allyl Chloride; Isopropyl Acetate+ Acetonitrile; Vinyl Chloride+ Methyl Chloride; and 1, 4-Butanediol+ γ -Butyrolactone, *J. Chem. Eng. Data.*, **51(6)**: 1954-1962 (2006).
- [38] Marták J.N., Liptaj T., Schlosser S.T., [Extraction of Butyric Acid by Phosphonium Decanoate Ionic Liquid](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **64(7)**: 2973-2984 (2019).
- [39] Li Z., Sun Y., Wei B., Xio Z., [Two-Step Salting-out Extraction of 1,3-Propanediol, Butyric Acid and Acetic Acid from Fermentation Broths](#), *Sep. Purif. Technol.*, **209**: 246-253 (2019).
- [40] Jänisch T., Reinhardt S., Pohsner U., Böringer S., Bolduan R., Steinbrenner J., Oechsner H., [Separation of Volatile Fatty Acids from Biogas Plant Hydrolysates](#), *Sep. Purif. Technol.*, **223**: 264-273 (2019).
- [41] Zhu Y., Yang S.-T., [Effect of pH on Metabolic Pathway Shift in Fermentation of Xylose by Clostridium Tyrobutyricum](#), *J. Biotechnol.*, **110(2)**: 143-157 (2004).
- [42] Treybal R.E., "Liquid Extraction. Industrial & Engineering Chemistry", CRC Press. New York (1958).
- [43] Treybal R.E., "Mass transfer operations", CRC Press. New York (1980).
- [44] Negadi L., Mokbel I., Chiali-Baba-Ahmed N., [Phase Equilibrium Properties of Binary Mixtures Containing 2, 5-Dimethylfuran and Furfuryl Alcohol or Methyl Isobutyl Ketone at Several Temperatures](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **70**: 233-238 (2014).
- [45] Gilani A.G., Gilani H.G., Saadat S.S., Nasiri-Touli E., Peer M., [Liquid-Liquid Equilibrium Data in Aqueous Solutions of Propionic and Butyric Acids with 1-Heptanol at T=\(298.15, 308.15, and 318.15 \(K\)\)](#), *Korean. J.Chem. Eng.*, **33(4)**: 1408-1415 (2016).
- [46] Gilani H.G., Gilani A.G., Shekarsaraee S., [Experimental Study of Phase Equilibria in Aqueous Mixtures of Phosphoric Acid with Isoamyl Acetate and Methyl Isoamyl Ketone at T=\(298.2, 308.2, and 318.2\) K](#), *Fluid ph. equilibria.*, **337**: 32-38 (2013).
- [47] Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A., [\(Liquid+ Liquid\) Equilibria in \(Water+ Ethanol+ 2-Ethyl-1-Hexanol\) at T=\(298.2, 303.2, 308.2, and 313.2\) K](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **35(9)**: 1393-1401 (2003).
- [48] Seyed Saadat S.L., Gilani A.G., Gilani H.G., Kashef A., Fallahi S., [Liquid Phase Equilibria of Aqueous Mixtures of Carboxylic Acids \(C1-C4\) with Ethylbenzene: Thermodynamic and Mathematical Modeling](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **61(10)**: 3391-3397 (2016).
- [49] Bayazit K., Gok A., Uslu H., Kirbaşlar S., [Equilibria of \(Water+ Butyric Acid+ Butyl Acetate\) Ternary Systems at Different Temperatures](#), *Fluid Ph. Equilibria.*, **379**: 185-190 (2014).
- [50] Marták J., Schlosser Š., [Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid for Solvents Containing a Phosphonium Ionic Liquid](#), *Chem. Zvesti.*, **62(1)**: 42-50 (2008).
- [51] Sabolova E., Schlosser Š., Martak J., [Liquid- Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water+ Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **46(3)**: 735-745 (2001).
- [52] Alkaya E., Kaptan S., Ozcan L., Demirer U., Demirer G., [Recovery of Acids from Anaerobic Acidification Broth by Liquid-Liquid Extraction](#), *Chemosphere.*, **77(8)**: 1137-1142 (2009).

- [53] Blahušiak M., Schlosser Š., Marták J., *Extraction of Butyric Acid with a Solvent Containing Ammonium Ionic Liquid*, *Sep. Purif. Technol.*, **119**: 102-111 (2013).
- [54] Wu J., Prausnitz J.M., *110th Anniversary: Molecular Thermodynamics: An Endless Frontier*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58(23)**: 9707-9708 (2019).
- [55] Ji G., Liu G., *Study on the Feasibility of Split Crossing Distillation Compartment Boundary*, *Chem Eng Process.*, **46(1)**: 52-62 (2007).
- [۵۶] ابراهیم خوانی م.ج.، قنادزاده گیلانی ح.، استفاده از شبکه عصبی ANFIS و MLP در پیش‌بینی استخراج ترکیب‌های آروماتیکی از ترکیب‌های آلیفاتیک توسط مایع‌های یونی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۹(۳)**: ۱۴۱ تا ۱۵۴ (۱۳۹۹).