

جداسازی مخلوط‌های آزنوتروپی به وسیله مایع یونی*

محمد رضا حیدری^(۱)بابک مختارانی^(۲)ناصر ثقه الاسلامی^(۳)علی شریفی^(۴)

چکیده در پروژه حاضر جداسازی ترکیبات آروماتیک (بنزن) از هیدروکربن‌های آلیفاتیک (هگزان و هپتان) با استفاده از مایع یونی ۳-متیل-۱-اکتیل ایمیدازولیوم سیانید ([Omim]SCN) مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تعادلی مایع-مایع دو سیستم سه جزئی (بنزن+ هگزان+ مایع یونی) و (بنزن+ هپتان+ مایع یونی) در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار اتمسفر به دست آمدند. میزان انتخاب‌پذیری و ضریب توزیع‌پذیری سیستم‌ها برای تعیین قابلیت حلال یونی در جداسازی آروماتیک‌ها از آلیفاتیک‌ها با استفاده از داده‌های خط رابط محاسبه گردید. ضریب توزیع‌پذیری به نوع آروماتیک سیستم بستگی دارد. در حالی که انتخاب‌پذیری سیستم‌هایی با زنجیره بلندتر بیشتر بوده است. میزان پیوستگی داده‌های خطوط رابط با استفاده از معادلات تجربی آفمر-تویباس و هند مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت نتایج آزمایشگاهی برای سیستم‌های سه جزئی همپوشانی خوبی را با مدل ترمودینامیکی NRTL از خود نشان دادند. داده‌های تعادلی گزارش شده در این کار، در گزارش‌های قبلی توسط سایر محققین ارائه نشده است.

واژه‌های کلیدی تعادل مایع-مایع، مایع یونی، آروماتیک، آلیفاتیک.

Separation of Azeotropic Mixtures by Using an Ionic Liquid

M.R. Heydari M. Mokhtari N. Seghatoleslami A. Sharifi

Abstract In this research, separation of an aromatic compound (benzene) from aliphatic hydrocarbons (hexane and heptane) was investigated using the ionic liquid 3-methyl-1-octyle imidazolium sciaenid, [Omim][SCN]. The liquid-liquid equilibrium data of the two ternary systems, i.e. {benzene + hexane + [Omim][SCN]} and {benzene+heptanes+[Omim][SCN]} were determined at 298.15 K and atmospheric pressure. Selectivity and distribution coefficient of the systems were derived from the tie line data in order to determine the capability of the ionic liquid in separation of the aromatic compound from the aliphatic compounds. The distribution coefficient depended on the type of the aromatic compound present in the system. However, the selectivity of systems which contain aliphatic compounds with longer chains was higher. The consistency of tie line data was studied using the Othmer-Tobias and Hand equations. Finally, the experimental data of the ternary systems were well correlated with the NRTL model. The equilibrium data reported in the present work were not presented by other researchers in the previous literature.

Key Words Liquid-Liquid Equilibria, Ionic Liquid, Aromatic, Aliphatic.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۰/۵/۱۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۰/۷/۱۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کرسناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی شیمی

(۲) پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده مهندسی شیمی

(۳) نویسنده‌ی مسول: دانشیار، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی شیمی

(۴) پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده شیمی

مقدمه

جداسازی مواد مختلف یکی از مهمترین موضوعات مطرح شده در مهندسی شیمی می‌باشد. جداسازی و خالص سازی مواد و محصولات در صنایع مختلف نظیر بیوتکنولوژی، صنایع غذایی، دارویی و غیره نقش مهمی ایفا می‌نماید. روش‌های مختلفی برای جداسازی، مانند تقطیر جزء به جزء، استخراج با حلال، استخراج با حلال فوق بحرانی و نظایر آن وجود دارد.

هیدروکربن‌های آروماتیک به عنوان ماده اولیه مورد استفاده در صنایع پتروشیمی بسیار با اهمیت می‌باشند. بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن مهمترین مواد آروماتیکی هستند که به عنوان ماده خام اولیه برای تولید بسیاری از مواد و محصولات پتروشیمی از جمله استایرن، آنیلین، فنل، مواد روان کننده، شوینده‌ها، مواد دارویی و پاک کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

استخراج آروماتیک‌ها از محصولات پالایش مانند نفتا، نفت سفید و سوخت جت از لحاظ اقتصادی در صنعت پالایش نفت بسیار حائز اهمیت می‌باشد. از طرفی جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) از مخلوط هیدروکربن‌های آلیفاتیک (C4-C10) به علت دارا بودن نقاط جوش نزدیک به هم و تشکیل آزنوتروپ ترکیبات آن‌ها به یکی از بزرگترین چالش‌های صنعت نفت تبدیل شده است [1].

جداسازی تعادلی مایع-مایع یک فرآیند جداسازی بسیار مفید با صرف انرژی بسیار پایین و حفظ شرایط زیست محیطی مطلوب به شمار می‌آید. اطلاعات سیستم‌های تعادلی از لحاظ تکنیکی در فرآیندهای توسعه یافته برای جداسازی محصولات مطلوب از مخلوط هیدروکربن‌ها بسیار مهم می‌باشد. داده‌های آزمایشگاهی تعادلات فازی برای بعضی از مواد شیمیایی و ترکیبات در مراجع یافت نمی‌شوند. بنابراین بررسی تعادلات فازی سیستم‌های چندجزئی به کمک روش‌های آزمایشگاهی جهت استفاده در طراحی

واحدهای جداسازی اهمیت زیادی دارد. استفاده از این اطلاعات برای گسترش کاربردهای صنعتی آن در مهندسی شیمی و واحدهای تولیدی نقش بسزایی را ایفا می‌نماید.

حلال‌های مختلفی برای جداسازی آروماتیک‌ها مانند سولفان [2-5]، N- فرمیل مورفولین [6]، N- متیل ایمیدازول یا N- اتیل ایمیدازول [7]، گلاکول‌ها [8-10] یا ترکیب این حلال‌ها برای افزایش ظرفیت آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این که سمی بودن و آتش‌گیر بودن این حلال‌ها از جمله معایب اصلی آن‌ها به حساب می‌آید، فراریت بسیار بالای این مواد شیمیایی باعث تبخیر سریع آن‌ها به جو می‌گردد که از دیدگاه زیست محیطی بسیار نامطلوب است. از طرف دیگر، کاربرد این حلال‌های آلی شامل یک مرحله تقطیر اضافی برای جداسازی حلال از دو فاز غنی و فقیر از حلال است و خالص‌سازی حلال متعاقباً به تجهیزات اضافی و مصرف انرژی بالاتری نیاز خواهد داشت [11].

در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به استفاده از مایعات یونی (ionic liquid) به عنوان حلال شده است. با توجه به فشار بخار ناچیزی که این حلال‌ها در اکثر شرایط عملیاتی از خود نشان می‌دهند، بهترین گزینه برای جایگزینی با حلال‌های آلی رایج می‌باشند. این نوع حلال‌ها ضمن افزایش عملکرد فرآیند، کمترین آسیب را برای محیط زیست به همراه خواهند داشت. اگرچه هزینه اولیه مایعات یونی نسبتاً بالا می‌باشد اما از آنجایی که به راحتی می‌توان آن‌ها را بازیابی نمود، موجب توجه اقتصادی هزینه‌های فرآیند خواهند شد.

حلالیت بالای هیدروکربن‌های آروماتیک در مایع یونی، عدم حلالیت و یا حلالیت بسیار ناچیز هیدروکربن‌های آلیفاتیک، بالا بودن فاکتور انتخاب-پذیری و ضریب توزیع‌پذیری، بازیابی آسان مایع یونی از دو فاز غنی و فقیر از حلال، انتقال جرم سریع از فاز خوراک به فاز مایع یونی و ایجاد دو فاز با دانسیته

سال ۲۰۰۹ برای جداسازی بنزن از هگزان و هپتان [15] و در سال ۲۰۱۰ برای جداسازی بنزن از اکتان و نونان مورد استفاده قرار گرفت [16].

در پروژه حاضر، جداسازی بنزن از هیدرو کربن‌های آلیفاتیک (هگزان و هپتان) توسط مایع یونی ۳-متیل-۱-اکتیل ایمیدازولیوم سیانید بررسی شده است. مایع یونی استفاده شده در این پروژه تاکنون در هیچ یک از کارهای تحقیقاتی در سال‌های اخیر در داخل و خارج از کشور به منظور جداسازی مخلوط آلیفاتیک‌ها از آروماتیک‌ها مورد استفاده قرار نگرفته است.

مواد و روش‌ها

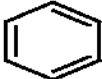
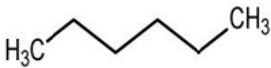

مواد. در طرح حاضر، بنزن به عنوان ماده آروماتیک و گروه آلکان‌های هگزان و هپتان به عنوان مواد آلیفاتیک مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. خصوصیات شیمیایی و فیزیکی این مواد در جدول (۱) نشان داده شده است.

م تفاوت از جمله مزایای یک مایع یونی مطلوب برای جداسازی ترکیبات آروماتیک از هیدروکربن‌های آلیفاتیک به شمار می‌آیند.

در حال حاضر، تعداد محدودی فعالیت در زمینه جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک از آلیفاتیک با استفاده از مایعات یونی انجام گرفته است. در سال ۲۰۰۷ جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک از آلکان‌ها با استفاده از مایعات یونی آمونیوم و بررسی اثر ۱-آکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس [(تری فلئورو متیل) سولفونیل] امید بر روی جداسازی بنزن از هگزان انجام شد [12]. جداسازی ترکیب فوق با استفاده از مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس [(تری فلئورومتیل) سولفونیل] امید در دماهای ۲۹۸/۱۵ K و ۳۱۳/۱۵ K نیز مورد بررسی قرار گرفت [13]. در سال ۲۰۰۸ سیستم‌های سه جزئی (سیکلو هگزان، بنزن (که بجای آن می‌توان از تولون یا اتیل بنزن یا زایلن نیز استفاده کرد) و ۴-متیل-N-بوتیل پیریدینیوم تترافلئوروبورات به عنوان مایع

یونی) در دمای ۳۰۳/۱۵ K مورد جداسازی قرار داده شد [14]. مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل پیریدینیوم در

جدول ۱ خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مواد شیمیایی مورد استفاده

ساختار شیمیایی	دانسیته (g/cm ³)	نقطه جوش (°C)	جرم مولکولی (gr/grmol)	ماده شیمیایی
	۰/۸۷۶۵	۸۰/۱	۷۸/۱۱	بنزن
	۰/۶۵۴۸	۶۹	۸۶/۱۸	هگزان
	۰/۶۸۴	۹۸/۴۲	۱۰۰/۲۱	هپتان

آزمایشاتی تعیین شد.

خوراک‌های متفاوت با ترکیب درصدی مختلف از اجزا تهیه گردید. به منظور جلوگیری از خروج احتمالی محلول از سل، درب سل‌های تعادلی با استفاده از کرامپر (Kramper) آب بندی شدند. جهت بالا بردن سطح تماس هر یک از اجزا در محلول و در نتیجه افزایش راندمان استخراج، اجزای سیستم سه تایی درون سل تعادلی قبل از استخراج مورد اختلاط قرار گرفت. فرآیند اختلاط سیستم به دلیل ویسکوزیته بالای آن در دو مرحله صورت پذیرفت: ابتدا از همزن معمولی که دارای اغتشاش نامنظم است استفاده شد. این مرحله برای مدت زمان ۵ دقیقه با دور ۱۰۰۰ rpm انجام گردید. برای مرحله دوم اختلاط، سل تعادلی درون دستگاه تکان دهنده قرار گرفت. این مرحله که دارای اغتشاش منظم می‌باشد، به مدت ۶۰ دقیقه با دمای 25°C با دور ۳۵۰ rpm برای محلول‌ها استفاده شد تا اختلاط به خوبی انجام گردد. بعد از مرحله اختلاط باید به محلول‌ها زمان داده شود تا به تعادل برسند. به این منظور محلول‌ها به مدت ۳ ساعت در سیرکولاتور قرار گرفتند. دمای داخل سیرکولاتور بر روی 25°C که همان دمای استخراج است، تنظیم شد تا فازها به تعادل برسند و عملیات استخراج به طور کامل انجام گیرد. بعد از خارج کردن ویال از سیرکولاتور، در کنار ویال مدرج (ویالی که از قبل برای ارتفاع‌های مختلف مایع مدرج شد و تابع حجم مایع بر حسب ارتفاع آن محاسبه شد) قرار گرفت و ارتفاع فاز پایین خوانده شد. سپس با توجه به تابع محاسبه شده، حجم فاز پایین به دست آمد.

در فاز بالا هیچ اثری از مایع یونی وجود ندارد؛ به بیان دیگر، فاز بالا تنها از اجزای آلیفاتیک و آروماتیک تشکیل شده است. برای مشخص کردن

مایع یونی ۳- متیل -۱- اکتیل ایمیدازولیوم سیانیت با جرم مولکولی $253/41 \text{ gr/grmol}$ [در آزمایشگاه شیمی آلی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران سنتز شد] به عنوان حلال فرآیند استخراج مورد استفاده قرار گرفت.

تجهیزات. به منظور انجام آزمایشات جداسازی از پیرکس با حجم ۲۰ cc به عنوان سل تعادلی استفاده شد. ترازوی دیجیتال مدل Adventurer AV264C با دقت $0/0001$ گرم ساخت شرکت OHAUS سوئد به منظور ساخت ترکیبات سیستم سه جزئی مورد استفاده قرار گرفت. دو نوع دستگاه تکان دهنده مکانیکی (shaker) به نام های Cabolo و Tiskan به منظور همزدن و ترکیب کردن بهتر اجزای سیستم مورد استفاده قرار گرفت.

برای ثابت نگه داشتن دمای محلول‌های تحت استخراج از سیرکولاتور Julabo مدل FP50 ساخت کشور آلمان به عنوان حمام دمایی با قابلیت کنترل دما با دقت $0/1^{\circ}\text{C} \pm$ استفاده شد. برای آنالیز محلول‌های استخراج شده در این تحقیق از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل Varian CP3800 ساخت کشور هلند استفاده شد. دستگاه مورد استفاده برای تعیین دانسیته Anton Paar (DMA 5000) می‌باشد. این دستگاه قابلیت اندازه‌گیری دانسیته محلول‌ها در دماهای مختلف با دقت $0/000001 \pm$ را دارد.

روش انجام آزمایش

برای بررسی قابلیت حلال ۳- متیل -۱- اکتیل ایمیدازولیوم سیانیت در جداسازی بنزن، با انجام آزمایشاتی خطوط بست و ترکیب درصدی تعادلی هر یک از اجزا در فازهای غنی و فقیر از حلال با انجام

گردید. مقدار زیادی از مواد اضافه شده به مایع یونی در مرحله اول از بازیافت از آن جدا شد. این مرحله به وسیله دستگاه روتاری (rotary) انجام پذیرفت. برای این منظور مایع یونی در بالن روتاری ریخته شد. دمای روتاری در ابتدا و قبل از روشن نمودن پمپ خلأ دستگاه بر روی 70°C تنظیم شده و بعد از مدت زمان ۱۵ دقیقه، دما به 90°C رسانده شد. در ۱۵ دقیقه بعد که مقدار زیادی از مواد از مایع یونی جداسازی شد، پمپ خلأ را روشن نموده و سیستم به مدت ۲ ساعت در همین حال باقی ماند. بعد از جدا نمودن بالن حاوی مایع یونی از روتاری، بالن به پمپ خلأ ادوارد (Edward) متصل شد تا به منظور خالص سازی بیشتر برای مدت ۲ ساعت در دمای 90°C تحت خلأ مطلق قرار گیرد.

مدل ترمودینامیکی. معقول بودن داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده را می‌توان با استفاده از روابط تجربی اتمر (Othmer) - توبیاس (Tobias) [۱۷] و هند (Hand) [۱۸] مورد بررسی قرار داد. اتمر - توبیاس نشان دادند که داده‌های تعادلی مایع - مایع در سیستم سه جزئی از رابطه زیر پیروی می‌کند.

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

که w_{AA} ، غلظت (کسر وزنی) ماده A (جز غیر آروماتیک) در فاز A یا فاز باقیمانده (فاز غنی از ماده A) و w_{BB} غلظت ماده B (حلال) در فاز B یا فاز استخراج شده (فاز غنی از حلال) هستند. k و b ثابت‌های این معادله هستند. مختصات لگاریتمی این معادله به صورت یک خط راست می‌باشد. رابطه (۱) برای

اجزای جرمی در فاز دو جزئی بالا از دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده شد. ابتدا با سرنگ ۱ میکرولیتری مقدار 0.3 میکرولیتر از فاز بالا نمونه گیری و به GC تزریق گردید. بعد با انتگرال‌گیری از هر پیک، سطح زیر پیک‌ها نسبت به هم سنجیده شد. برای این منظور از قبل نمونه‌های دوتایی با ترکیب درصدهای مختلف از اجزای آلیفاتیک و آروماتیک ساخته شده و با تزریق آن‌ها به GC منحنی کالیبراسیون درصد جرمی اجزای سیستم دوتایی بر حسب سطح زیر پیک آن‌ها به دست آمد. به این ترتیب با خواندن سطح زیر هر پیک و با قرار دادن در منحنی کالیبراسیون همان، می‌توان جز جرمی هر ماده (w_i) در فاز بالا را پیک محاسبه نمود.

در نهایت با استفاده از سرنگ دیگری مقداری از فاز پایین نمونه گیری شده و به دانسیتومتر تزریق گردید تا دانسیته فاز پایین در دمای 25°C محاسبه شود. با استفاده از مقدار دانسیته فاز پایین و حجم این فاز که قبلاً محاسبه شده بود، میتوان جرم مواد در فاز پایین را محاسبه نمود. از کم کردن جرم مایع یونی از جرم فاز پایین می‌توان مجموع جرم اجزای آلیفاتیک و آروماتیک در فاز پایین را محاسبه کرد. اختلاف جرم اجزای آلیفاتیک و آروماتیک موجود در خوراک با جرم همین مواد در فاز پایین برابر با مجموع جرم مواد آلیفاتیک و آروماتیک در فاز بالا می‌باشد. با داشتن جز جرمی هر ماده و مجموع جرم‌های دو ماده، جرم آلیفاتیک و آروماتیک به طور جداگانه در فاز بالا محاسبه شد. سپس با استفاده از روابط موازنه جرم، جرم اجزا در فاز پایین مشخص گردید.

همانطور که بیان گردید یکی از دلایل استفاده از مایعات یونی سهولت انجام بازیافت آن‌ها می‌باشد. پس از انجام آزمایش، بازیافت حلال در دو مرحله انجام

و عرض از مبدأ a می‌باشد. ضریب توزیع پذیری (β) برای اجزای آروماتیک و آلیفاتیک و انتخاب‌پذیری حلال (S) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\beta_{\text{Ben}} = \frac{X_{\text{Aromatic}}^{\text{II}}}{X_{\text{Aromatic}}^{\text{I}}} \quad (۷)$$

$$S = \frac{X_{\text{Aromatic}}^{\text{II}} X_{\text{Aliphatic}}^{\text{I}}}{X_{\text{Aromatic}}^{\text{I}} X_{\text{Aliphatic}}^{\text{II}}} \quad (۸)$$

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

این معادلات را می‌توان با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت داد. برای محاسبه تعادل مایع-مایع در دمای ثابت، به انرژی گیبس اضافی (g^E) به صورت تابعی از ترکیب جزئی نیاز است. این رابطه به پارامترهای دو تایی نیاز دارد، که بر هم کنش‌های بین جفت مولکول‌ها ۱-۲، ۱-۳ و ۲-۳ را مشخص می‌کنند. کم بودن روابط تروودینامیکی برای یک سیستم سبب می‌شود که نتوانیم یک دسته پارامترهای دو تایی برهم کنش منحصر به فرد را بدست آوریم. اندرسون (Anderson) [19] در محاسباتش نشان داد که در یک سیستم مشخص دسته پارامترهای مختلفی وجود دارند که هر کدام می‌توانند به خوبی داده‌های آزمایشگاهی را پیش‌بینی کنند. اگرچه در عمل، بدون توجه به اینکه چه مقدار و به چه اندازه داده‌ها خوب و زیاد هستند و همچنین بدون توجه به اینکه چه مقدار مدل انتخابی برای g^E مناسب است، همواره مقداری ابهام در پارامترهای دو تایی وجود دارد. در عمل هیچ دسته از پارامترهای دو تایی کاملاً عاری از خطا نیستند و هیچ مدلی نیز کامل نیست. بنابراین مشخص کردن یک دسته واحد از پارامترهای دو تایی امکان‌پذیر نیست.

همچنین به روش محاسباتی نیاز است که اجازه

سیستم آروماتیک-آلیفاتیک-مایع یونی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{1-w_{\text{Aliphatic}}}{w_{\text{Aliphatic}}} = k \left[\frac{1-w_{\text{IL}}}{w_{\text{IL}}} \right]^b \quad (۲)$$

و با لگاریتم‌گیری از دو طرف معادله خواهیم داشت:

$$\ln \left(\frac{1-w_{\text{Aliphatic}}}{w_{\text{Aliphatic}}} \right)^I = a + b \ln \left(\frac{1-w_{\text{IL}}}{w_{\text{IL}}} \right)^{\text{II}} \quad (۳)$$

که در رابطه بالا I معرف فاز بالا و II معرف فاز پایین می‌باشد. این معادله، معادله خط راستی با شیب b و عرض از مبدأ a است.

همچنین هند (Hand) رابطه زیر را برای اثبات همبستگی داده‌های تعادلی پیشنهاد داد:

$$\frac{w_{\text{AA}}}{w_{\text{CA}}} = k \left[\frac{w_{\text{CB}}}{w_{\text{BB}}} \right]^b \quad (۴)$$

که w_{CA} کسر وزنی ماده C (ماده آروماتیک) در فاز A (فاز غنی از ماده A) و w_{CB} کسر وزنی ماده C در فاز B (فاز غنی از حلال) و k و b ثابت‌های این معادله می‌باشند.

این رابطه برای سیستم جداسازی آروماتیک-آلیفاتیک-مایع یونی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{w_{\text{Aliphatic}}}{w_{\text{Aromatic}}} = k \left[\frac{w_{\text{Aromatic}}}{w_{\text{IL}}} \right]^b \quad (۵)$$

و با لگاریتم‌گیری از دو طرف معادله خواهیم داشت:

$$\ln \left(\frac{w_{\text{Aliphatic}}}{w_{\text{Aromatic}}} \right)^I = a + b \ln \left(\frac{w_{\text{Aromatic}}}{w_{\text{IL}}} \right)^{\text{II}} \quad (۶)$$

در رابطه بالا I معرف فاز بالا و II معرف فاز پایین می‌باشد. این معادله، معادله خط راستی با شیب b

$$\text{RMSD \%} = 100 \times$$

$$\left[\sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk}^{\text{Exp}} - x_{ijk}^{\text{Cal}})^2 / 6m \right]^{1/2} \quad (10)$$

در این رابطه i تعداد اجزای موجود در سیستم، j شماره هر فاز و m تعداد خطوط ربط را نشان می‌دهد [20].

همچنین در این تحقیق، از مدل NRTL برای پیش بینی تعادل مایع-مایع در سیستم سه تایی بنزن-هگزان-مایع یونی استفاده شده است.

نتایج و بحث

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

داده‌های درصد مولی فاز بالا و فاز پایین هر یک از سیستم‌ها در جدول (۳) گزارش شده است. سپس با استفاده از ترکیب درصد مولی هر یک از اجزا در دو فاز غنی و فقیر از حلال، نتایج همبستگی داده‌های تعادلی در سیستم سه جزئی بنزن-هگزان-مایع یونی و بنزن-هپتان-مایع یونی به کمک معادلات آفر-تویبیس و هند به دست آمد. این نتایج در جدول (۴) نمایش داده شده است. ضریب خطی سازی (رگرسیون) برای هر دو معادله به واحد بسیار نزدیک می‌باشد و این قابل قبول بودن داده‌ها را تأیید می‌نماید.

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

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

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

در این رابطه x_{ik}^{II} ، x_{ik}^{I} به ترتیب کسرهای مولی تجربی ماده i در فاز بالا و پایین و روی خط رابط k هستند. γ_{ik}^{II} ، γ_{ik}^{I} ضرایب فعالیت متناظر هستند که از مدل مربوطه محاسبه می‌شوند و m تعداد کل خطوط رابط است.

این مرحله فقط مقادیری به عنوان حدس اولیه در اختیار قرار می‌دهد و لزوماً نتایج آزمایشگاهی به دست آمده با نتایج به دست آمده از پارامترهای حاصل از تابع هدف تطابق ندارند. درصد ریشه متوسط مربعات انحراف که در واقع انحراف کسرهای مولی محاسبه شده نسبت به مقدار آزمایشگاهی را نشان می‌دهد، به صورت زیر تعریف و محاسبه شده است:

جدول ۲ درصد وزنی اجزا خطوط ربط

سیستم های سه جزئی

شماره محلول	فاز بالا		فاز پایین		
	بنزن	هگزان	بنزن	هگزان	مایع یونی
۱	۷۴/۳۲	۲۵/۶۸	۳۴/۴۷	۷/۴۸	۵۸/۰۵
۲	۱۲/۳۰	۸۷/۷۰	۸/۱۵	۸/۳۵	۸۳/۵۰
۳	۳۰/۰۷	۶۹/۹۳	۱۴/۵۰	۸/۲۰	۷۷/۳۰
۴	۵۸/۲۹	۴۱/۷۱	۲۷/۰۶	۷/۴۷	۶۵/۴۷
۵	۵۱/۷۷	۴۸/۲۳	۲۵/۲۴	۷/۶۰	۶۷/۱۶
۶	۴۴/۷۴	۵۵/۲۶	۲۰/۰۳	۸/۲۰	۷۱/۷۷
۷	۲۰/۹۶	۷۹/۰۴	۱۱/۹۱	۸/۰۹	۸۰/۰۰
۸	۶۷/۰۹	۳۲/۹۱	۳۱/۱۴	۷/۷۵	۶۱/۱۱
۹	۳۸/۲۲	۶۱/۷۸	۱۸/۰۲	۸/۷۱	۷۳/۲۷
۱۰	۲۵/۷۷	۷۴/۲۳	۱۳/۷۴	۷/۷۹	۸۷/۴۷
	بنزن	هپتان	بنزن	هپتان	مایع یونی
۱	۲۱/۳۶	۸۷/۶۴	۸/۱۰	۱/۶۵	۹۰/۲۵
۲	۲۷/۹۱	۷۲/۰۹	۱۵/۳۴	۴/۹۴	۷۹/۷۲
۳	۴۵/۲۸	۵۴/۷۲	۲۳/۳۹	۴/۹۴	۷۱/۶۷
۴	۶۵/۵۷	۳۴/۴۳	۳۵/۳۰	۵/۴۸	۵۹/۲۲
۵	۳۶/۱۷	۶۳/۸۳	۱۹/۱۵	۴/۴۹	۷۶/۳۶
۶	۱۸/۵۱	۸۱/۴۹	۱۱/۰۵	۴/۰۷	۸۴/۸۸
۷	۳۲/۹۵	۶۷/۰۵	۱۷/۵۶	۴/۷۳	۷۷/۷۱
۸	۴۸/۰۰	۵۲/۰۰	۲۵/۲۴	۴/۶۷	۷۰/۰۹
۹	۶۴/۹۲	۳۵/۰۸	۳۵/۳۰	۵/۲۸	۵۹/۴۲
۱۰	۴۰/۸۳	۵۹/۲۷	۲۰/۸۰	۴/۷۲	۷۴/۴۸

جدول ۳ درصد مولی اجزا خطوط ربط سیستم سه جزئی بنزن- هگزان- مایع یونی

شماره محلول	فاز بالا		فاز پایین			β	S
	بنزن	هگزان	بنزن	هگزان	مایع یونی		
۱	۷۶/۱۵	۲۳/۸۵	/۲۹	۱۱/۴۶	۳۰/۲۵	۰/۷۶	۱/۵۹
۲	۱۳/۴۱	۸۶/۵۹	/۶۵	۱۸/۲۵	۶۲/۱۰	۱/۴۷	۶/۹۶
۳	۳۲/۱۸	۶۷/۸۲	/۷۰	۱۶/۲۳	۵۲/۰۷	۰/۹۸	۴/۱۱
۴	۶۰/۶۵	۳۹/۳۴	/۱۰۵	۱۲/۵۸	۳۷/۳۷	۰/۸۲	۲/۵۸
۵	۵۴/۲۲	۴۵/۷۸	/۷۷	۱۳/۰۵	۳۹/۱۸	۰/۸۸	۳/۰۹
۶	۴۷/۱۸	۵۲/۸۲	/۳۹	۱۴/۹۹	۴۴/۶۲	۰/۸۶	۳/۰۲
۷	۲۲/۶۳	۷۷/۳۷	/۱۳	۱۶/۷۰	۵۶/۱۷	۱/۲۰	۵/۵۵
۸	۶۹/۲۲	۳۰/۷۸	/۸۵	۱۲/۱۴	۳۴/۰۱	۰/۷۸	۱/۹۷
۹	۴۰/۵۶	۵۹/۴۴	/۱۵	۱۶/۲۷	۴۶/۵۸	۰/۹۲	۳/۳۵
۱۰	۲۷/۶۹	۷۲/۳۱	/۵۴	۱۵/۷۰	۵۳/۷۶	۱/۱۰	۵/۰۸
	بنزن	هپتان	بنزن	هپتان	مایع یونی	β	S
۱	۱۵/۳۲	۸۴/۶۸	/۷۹	۳/۴۵	۷۴/۷۶	۱/۴۲	۳۴/۹۱
۲	۳۳/۱۸	۶۶/۸۲	/۱۰۵	۸/۸۰	۵۶/۱۵	۱/۰۶	۸/۰۲
۳	۵۱/۴۹	۴۸/۵۱	/۴۲	۷/۸۰	۴۴/۷۸	۰/۹۲	۵/۷۲
۴	۷۰/۹۶	۲۹/۰۴	/۱۰۴	۷/۳۹	۳۱/۵۷	۰/۸۶	۳/۳۸
۵	۴۲/۰۹	۵۷/۹۱	/۴۷	۷/۵۷	۵۰/۹۶	۰/۹۹	۷/۵۳
۶	۲۲/۵۶	۷۷/۴۴	/۳۵	۷/۸۶	۶۴/۷۹	۱/۲۱	۱۱/۹۴
۷	۳۸/۶۷	۶۱/۳۳	/۸۲	۸/۱۶	۵۲/۹۲	۱/۰۰	۷/۵۵
۸	۵۴/۲۱	۴۵/۷۹	/۹۹	۷/۲۲	۴۲/۷۹	۰/۹۲	۵/۸۵
۹	۷۰/۳۶	۲۹/۶۴	/۱۴	۷/۱۳	۳۱/۷۳	۰/۸۷	۳/۶۱
۱۰	۴۶/۸۵	۵۳/۱۵	/۸۵	۷/۷۵	۴۸/۴۰	۰/۹۴	۶/۴۲

در هر خط رابط از این مقدار برای جزء آلیفاتیک نشان دهنده این است که حلال یونی تمایل بیشتری به جذب ماده آروماتیک نسبت به آلیفاتیک دارد. از طرفی مقدار

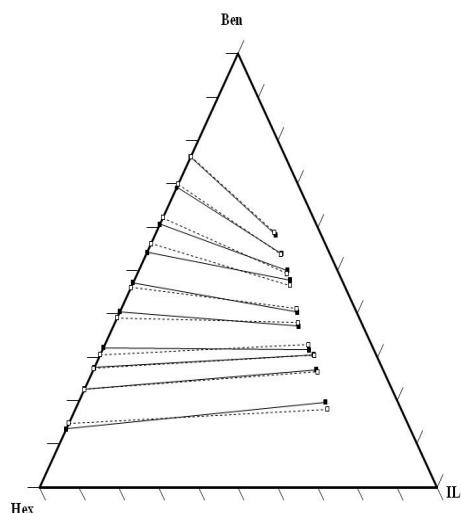
در جدول (۳) مقادیر ضریب توزیع پذیری و فاکتور انتخاب پذیری سیستم های تعادلی نشان داده شده است. بالاتر بودن ضریب توزیع پذیری جزء آروماتیک

محاسبه گردید. این مقدار نشان می‌دهد که مدل NRTL برای این سیستم به خوبی با داده‌های تجربی به دست آمده تطابق دارد.

جدول ۵ پارامترهای بر هم کنش مدل NRTL

برای سیستم‌های سه جزئی ($T=298/15 \text{ K}$)

α_{ij}	$i-j$	τ_{ij}	τ_{ji}	%RMSD
بنزن(۱)+ هگزان(۲) + مایع یونی(۳)				
۰/۳	۱-۲	۱/۱۹۰۶	۰/۵۴۰۶	۰/۷۳۱
	۱-۳	۳/۱۷۰۴	-۰/۱۳۱۳	
	۲-۳	۱۱/۳۲۶۶	۴/۲۳۱۶	
بنزن(۱)+ هپتان(۲) + مایع یونی(۳)				
۰/۳	۱-۲	۶/۳۱۵۱	۳/۲۰۷۹	۰/۴۹۹
	۱-۳	۵/۳۸۶۵	۴/۴۱۸۱	
	۲-۳	۰/۰۶۲۶	۳/۹۵۶۵	



شکل ۱ مقایسه خطوط رابط آزمایشگاهی (—) و محاسبه شده توسط مدل NRTL (---) برای سیستم سه تایی بنزن-هگزان-هپتان حلال یونی

این ضریب در سیستم بنزن+ هگزان+ مایع یونی بیشتر از سیستم بنزن+ هپتان+ مایع یونی به دست آمد. نتایج نشان دادند برای هر خط رابط مقادیر انتخاب‌پذیری مایع یونی بزرگتر از واحد است. هر چه مقدار این پارامتر بیشتر باشد نشان می‌دهد توانایی جداسازی حلال بیشتر خواهد بود.

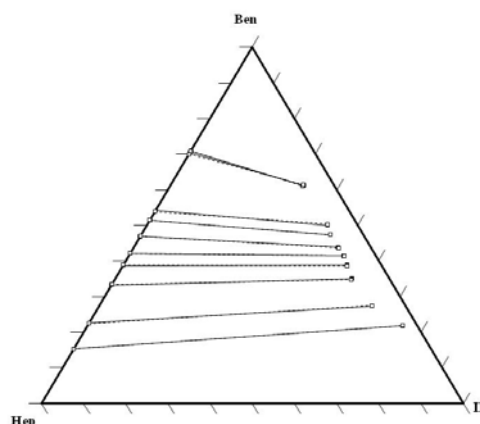
جدول ۴ پارامترهای معادله آفر-تویاس و

معادله هند ($T=298/15 \text{ K}$)

R^2	b	A
معادله آفر-تویاس		
بنزن(۱)+ هگزان(۲) + مایع یونی(۳)		
۰/۹۹۴۵	۲/۲۵۶۷	۱/۸۱۱۷
بنزن(۱)+ هپتان(۲) + مایع یونی(۳)		
۰/۹۹۲۳	۱/۴۵۹۵	۱/۱۵۰۵
معادله هند		
بنزن(۱)+ هگزان(۲) + مایع یونی(۳)		
۰/۹۹۵۷	- ۱/۶۵۳۵	- ۱/۸۴۵۷
بنزن(۱)+ هپتان(۲) + مایع یونی(۳)		
۰/۹۹۹۵	- ۱/۳۷۸۳	- ۱/۳۴۴۷

پارامترهای بر هم کنش مدل NRTL که از مینیمم کردن تابع هدف (رابطه ۱۰) به دست آمده اند در جدول ۵ گزارش شده‌اند. خطوط رابط محاسبه شده توسط مدل NRTL به همراه خطوط رابط تجربی در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده‌اند. درصد ریشه متوسط مربعات محاسبه شده (%RMSD) برای این مدل از رابطه ۱۰

یونی) در دمای $298/15\text{ K}$ و فشار اتمسفریک به دست آمدند. انتخاب پذیری و ضریب توزیع پذیری سیستم‌ها محاسبه گردید. مقادیر انتخاب پذیری بزرگتر از واحد بوده و این پارامتر برای سیستم شامل آلکان با زنجیره بلندتر، بیشتر بوده و در واقع رابطه زیر برقرار می‌باشد: انتخاب پذیری سیستم شامل هپتان $>$ انتخاب پذیری سیستم شامل هگزان میزان اعتبار داده‌های خطوط ربط با استفاده از معادلات آفمر-تویاس و هند نشان داده شد. مقادیر آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی مایع-مایع با استفاده از مدل NRTL به خوبی همپوشانی می‌شود. بازیابی مایعات یونی بسیار آسان و ارزان‌تر از حلال‌های آلی متداول بوده و پتانسیل بکارگیری برای جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک از آلیفاتیک را دارا می‌باشد.



شکل ۲ مقایسه خطوط رابط آزمایشگاهی (—) و محاسبه شده توسط مدل NRTL (---) برای سیستم سه تایی بنزن-هپتان-حلال یونی

نتیجه گیری

داده‌های تعادلی مایع-مایع برای سیستم‌های سه تایی (بنزن+هگزان+مایع یونی) و (بنزن+هپتان+مایع

مراجع

1. Maduro, R.M., Aznar, M., "Liquid-liquid equilibrium of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic", Fluid Phase Equilibr. Vol 265, pp. 129-138, (2008).
2. Rappel, R., Nelson, L.M., Mattedi, S., "Liquid-liquid equilibria data for systems containing aromatic + nonaromatic + sulfolane at 308.15 and 323.15 K", Fluid Phase Equilibr., Vol 202, pp. 263-276, (2002).
3. Ashour, I., Abu-Eishah, S.I., "Liquid-Liquid Equilibria of Ternary and Six-Component Systems Including Cyclohexane, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Cumene, and Sulfolane at 303.15 K", J. Chem. Eng. Data 51, pp. 1717-1722, (2006).
4. Lin, W., Tsai, T., Lin, T., Yang, C., "Influence of the Temperature on the Liquid Liquid Equilibria of Heptane + Toluene + Sulfolane and Heptane + m-Xylene + Sulfolane", J. Chem. Eng. Data, Vol 53, pp. 760-764, (2008).
5. Lee, S., Kim, H., "Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Sulfolane + Octane + Benzene, Sulfolane + Octane + Toluene", J. Chem. Eng. Data, Vol 40, pp. 499-503, (2008).

6. DongChu, C., HongQi, Y., Hao, W., "(Liquid + liquid) equilibria of three ternary systems: (heptane + benzene + N-formylmorpholine), (heptane + toluene + N-formylmorpholine), (heptane + xylene + N-formylmorpholine) from T = (298.15 to 353.15) K", J. Chem. Thermodyn., Vol 39, pp. 1182–1188, (2007).
7. Wang, R., Li, C., Meng, H., Wang, J., Wang, Z., "Ternary Liquid–Liquid Equilibria Measurement for Benzene + Cyclohexane + N-Methylimidazole, or N-Ethylimidazole, or N-Methylimidazolium Dibutylphosphate at 298.2 K and Atmospheric Pressure", J. Chem. Eng. Data, Vol 53, pp. 2170–2174, (2008).
8. Al-Sahhaf, T.A., Kapetanovic, E., "Measurement and prediction of phase equilibria in the extraction of aromatics from naphtha reformat by tetraethylene glycol", Fluid Phase Equilib. Vol 118, pp. 271–285, (1996).
9. Wang, W., Gou, Z.M., Zhu, S.L., "Liquid–Liquid Equilibria for Aromatics Extraction Systems with Tetraethylene Glycol", J. Chem. Eng. Data, Vol 43, pp. 81–83, (1998).
10. Yorulmaz, Y., Karpuzcu, F., "Sulfolane versus diethylene glycol in recovery of aromatics", Chem. Eng. Res. Des., Vol 63, pp. 184–190, (1985).
11. Meidersma, G.W., Podt, A., de Haan, A.B., "Ternary liquid–liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid", Fluid Phase Equilib. Vol 247, pp. 158–168, (2006).
12. Domanska, U., Pobudkowska, A., Krolkowski, M., "Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using ammonium ionic liquid", Fluid Phase Equilibria, Vol 259, pp. 173–179, (2007).
13. Alonso, L., Arce, A., Francisco, M., Soto, A., "(Liquid+ liquid) equilibria of C₈ mim]NTf₂] ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons", J.chem. Thermodynamics, Vol 40, pp. 265–270, (2008).
14. Abu-Eishah, S.I., Dowaidar, A.M., J. Chem. Eng. Data, Vol 53, pp. 1708–1712, (2008).
15. Gonzalez, E.J., Calvar, N., Gonzalez, B., Dominguez, A., "(Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (alkane + benzene + [EMpy][ESO₄]) at several temperatures and atmospheric pressure", J. Chem. Thermodynamics. Vol 41, pp. 1215–1221, (2009).
16. Gonzalez, E. J., Calvar, N., Gomez, E., Dominguez, A., "Separation of benzene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at several temperatures and atmospheric pressure: Effect of the size of the aliphatic hydrocarbons", J. Chem. Thermodynamics, Vol 42, pp. 104–109, (2010).
17. Othmer, D.F., Tobias, P.E., "Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation", Ind. Eng. Chem. Rec., Vol 34, pp. 693–696, (1942).

18. Hand, D.B., "Dimeric Distribution", J. Phys. Chem. Vol 34, pp. 1961-2000, (1930).
19. Prausnitz, J. M., Anderson, T. F., Grens, E. A., Eckert, C. A., Hsieh, R., O'Connell, J. P., "Computer Calculation for Multicomponent Vapor - Liquid and Liquid - Liquid Equilibria", Prentice- Hall Inc, (1980).
20. Hashemi, Sh., Ghotbi, C., Taghikhani, V., Behzadi, B., "Application of Quasi- Chemical Models to Liquid-Liquid Equilibrium Calculations for Ternary Systems Containing Water", Propionic Acid and Organic Solvents , Fluid Phase Equilibria, Vol 226, pp. 251-259, (2004).

Archive of SID