

اندازه گیری و مدل سازی داده‌های تعادلی مایع-مایع سامانه سه تایی (آب + اسید

بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول) در دمای ۲۹۳/۲ K

سینا شکارسرائی^{۱*}، بهاره بوساری^۲^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

آزمایشگاه علمی شیمی، شرکت کیمیا طیف خزر

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۲/۲۶

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۲/۰۹

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۲۳

چکیده

در این تحقیق، تعادل‌های فازی سامانه سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول) مورد بررسی قرار گرفت و داده‌های تجربی تعادل مایع-مایع در دمای ۲۹۳/۲ کلوین و فشار محیط بدست آمدند. منحنی حلالیت بکمک روش نقطه ابری بدست آمد و برای مخلوط سه تایی مایع-مایع رفتار نوع ۱ مشاهده شد. خطوط گره بکمک عیارسنجی‌های اسید-باز و کارل فیشر اندازه‌گیری شدند. معادله‌های اوتمر-توبیاس و هند تایید کردند که نقاط خط گره تجربی قابل اعتمادند. ضریب برازش در هر دو معادله ۰/۹۹۱ بدست آمد. ضرایب توزیع و فاکتورهای انتخاب‌گری در ناحیه دوفازی تعیین گردیدند. بیشترین و کمترین مقدار بدست آمده برای این دو پارامتر به ترتیب ۵/۲۳ و ۳/۸۴ برای ضریب توزیع و ۴۸/۰ و ۳۲/۷ برای فاکتورهای انتخاب‌گری محاسبه شدند. مقادیر بدست آمده برای این پارامترها نشان داد که متیل سیکلوهگزانول حلال مناسبی برای جداسازی اسید بوتیریک از آب است. مدل ترمودینامیکی NRTL برای همبسته کردن خطوط گره تجربی مورد استفاده قرار گرفت. کیفیت مدل سازی با استفاده از محاسبه rmsd و انرژی آزاد گیبس مخلوط مورد بررسی قرار گرفت. مقدار بدست آمده برای rmsd (۰/۵۷٪) نشان داد که مدل سازی بخوبی انجام شده است.

کلمات کلیدی: تعادل مایع-مایع، سامانه سه تایی، اسید بوتیریک، مدل ترمودینامیکی NRTL.

۱-مقدمه

استخراج با حلال که استخراج مایع-مایع نیز نامیده می‌شود یکی از روش‌های متداول برای توزیع ترکیبات حل شده بین دو حلال با امتزاج پذیری محدود است که یکی از حلال‌ها معمولاً آب است. هدف از انجام چنین فرایندی عموماً خالص سازی جزء حل شده است. این روش هم کاربردهای آزمایشگاهی و هم کاربردهای صنعتی دارد. تولید انواع آنتی بیوتیک‌ها و ویتامین‌ها در صنعت داروسازی، صنایع کشاورزی، سوخت‌های زیستی، صنایع غذایی، عطر، پالایش نفت خام و استخراج مواد معدنی از جمله کاربردهای عمومی استخراج با حلال است [۱-۶].

اسید بوتیریک (BA)، یک اسید چرب راست زنجیر با وزن ملکولی پایین است که رنگی ندارد اما بوی بسیار نامطبوعی از آن استشمام می‌شود. این اسید تک عاملی دارای کاربردهای گوناگونی در صنایع غذایی، دارویی و شیمیایی می‌باشد [۷ و ۸]. بخش

عمده‌ای از تولید این اسید محلول در آب از طریق تخمیر و سنتز شیمیایی است [۹]. ازینرو استخراج و خالص سازی این اسید از محلول آبی آن از اهمیت بالایی برخوردار است و همواره با چالش‌هایی روبرو بوده است.

برای انجام استخراج کارآمد اسیدهای کربوکسیلیکی چون اسید بوتیریک، در دست داشتن داده‌های تعادلی مایع-مایع با دقت بالا از اهمیت بسزایی برخوردار است. در سال‌های گذشته محققان بسیاری بکمک حلال‌های آلی گوناگون، سامانه‌های سه تایی حاوی اسید بوتیریک را مورد بررسی قرار دادند [۳۷-۱۰]. در بین این حلال‌ها، استرها [۱۷-۱۲ و ۲۹ و ۳۷] و الکل‌ها [۱۰، ۲۱-۲۳، ۲۸ و ۲۹ و ۳۲ و ۳۳] بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته است. پژوهشگران همچنین از هیدروکربن‌ها [۲۸-۲۵ و ۳۰] و کتون‌ها [۲۴، ۲۹ و ۳۱ و ۳۵] نیز برای جداسازی اسید بوتیریک از آب استفاده کرده‌اند. برخی از محققان نیز از سامانه‌های چهارتایی برای استخراج اسید بوتیریک استفاده نمودند [۱۱، ۱۸ و ۱۹]. در این نوع استخراج ماده‌ای مانند تری اوکتیل آمین بعنوان استخراج کننده در حلال آلی رقیق می‌شود. علی‌رغم پژوهش‌های انجام شده، مطالعه در این زمینه هنوز از اهمیت بالایی برخوردار بوده و نیازمند داده‌های بیشتر و حلال‌هایی مناسب‌تر می‌باشد.

الکل‌های راست زنجیر در استخراج اسیدهای کربوکسیلیک بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند اما از الکل‌های حلقوی کمتر در این زمینه بهره گرفته شده است. متیل سیکلوهگزانول یک الکل حلقوی با فشار بخار پایین است که در جداسازی برخی اسیدهای کربوکسیلیک از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۴۰-۳۸]. این الکل حلقوی دارای ایزومرهای مختلفی می‌باشد و در مقاله‌های چاپ شده که از این حلال بعنوان استخراج کننده استفاده کرده‌اند عموماً اشاره دقیقی به استفاده از نوع خاصی از این ایزومرها نشده است. هرچند مخلوط ایزومرهای سیکلوهگزانول اختلالی در فرایند جداسازی و یا مدل سازی داده‌های تعادلی ایجاد نمی‌کنند اما برای ارائه نتایج دقیق‌تر در کار حاضر از مخلوط ایزومرهای سیس و ترانس ۲-متیل سیکلوهگزانول (که در مقاله آن را متیل سیکلوهگزانول -MCH- می‌نامیم) بعنوان حلال برای جداسازی احتمالاً کارآمد اسید بوتیریک از آب استفاده شد.

داده‌های بدست آمده از آزمایش‌ها ابتدا توسط دو معادله اوتمر-توبیاس^۱ [۴۱] و هند^۲ [۴۲] مورد بررسی قرار گرفتند و پس از عبور از این مرحله در مدل ترمودینامیکی NRTL [۴۳ و ۴۴] همبسته شدند. در نهایت بکمک محاسبه ضرایب توزیع و فاکتورهای جداسازی در ناحیه دوفازی، توانایی حلال برای استخراج اسید از محلول آبی مورد ارزیابی و سنجش قرار گرفت. چگالی تمامی محلول‌های بدست آمده اندازه‌گیری شد تا با مقایسه آن‌ها از قابلیت حلال برای جداسازی در تمامی نواحی دوفازی اطمینان حاصل شود. داده‌های بدست آمده در این کار همچنین با داده‌های منتشر شده در کارهای پیشین که به جداسازی

سایر اسیدهای کربوکسیلیک سبک راست زنجیر (اسیدهای فرمیک، استیک، پروپیونیک و والریک) پرداخته بودند مورد مقایسه قرار گرفت.

۲-روش آزمایشگاهی

۲-۱-مواد

اسید بوتیریک و ۲-متیل سیکلوهگزانول با خلوص بالای ۰/۹۹ از مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب دی یونیزه پیش از مصرف توسط تقطیر خالص تر شد. خلوص و ماهیت مواد مورد استفاده توسط داده‌های ضریب شکست مورد تایید قرار گرفتند. مواد مورد استفاده در این تحقیق به همراه ضریب شکست آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده به همراه ضریب شکست مواد خالص در ۲۹۸/۱۵ K و ۱۰۱/۱ kPa.

ماده شیمیایی	شرکت تامین کننده	درصد خلوص	ضریب شکست (n_D^{20})
آب	کیمیا طیف خزر	>۹۹/۹	۱/۳۳۳
اسید بوتیریک	مرک	>۹۹	۱/۳۹۸
۲-متیل سیکلوهگزانول (مخلوط ایزومرهای سیس و ترانس)	مرک	>۹۹	۱/۴۶۲

الف نایقینی‌های استاندارد u عبارتند از $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ، $u(P) = 0.5 \text{ kPa}$ و $u(n) = 0.001$.

۲-۲-دستگاه‌ها و روش‌ها

برای اندازه گیری چگالی محلول‌ها از چگالی سنج DA210 (کیوتو الکترونیک) استفاده شد. نایقینی در اندازه گیری های چگالی $\pm 1/2 \text{ kg.m}^{-3}$ بدست آمد. توزین‌ها توسط ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی Precisa (مدل LS120A) و با نایقینی 0.0002 g انجام شدند. داده‌های حلالیت سامانه سه تایی (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول) با استفاده از روش نقطه ابری اندازه گیری شدند [۴۵ و ۴۸]. ابتدا محلول‌های دوتایی آب-اسید و حلال-اسید با ترکیب درصدی معلوم بکمک ترازوی الکترونیکی بصورت وزنی تهیه شدند. یک سل شیشه‌ای مجهز به چرخش آب برای کنترل دما (با دقت $1 \pm 0 \text{ K}$) به همراه مگنت و مگنت گردان برای مخلوط کردن محلول‌های دوتایی با جزء سوم (حلال یا آب) مورد استفاده قرار گرفت. جزء سوم بصورت حجمی و بکمک میکروپیپت Brand Transferpette با دقت $0.01 \pm 0 \text{ ml}$ بطور تدریجی به محلول اضافه شد. عیارسنجی نقطه پایانی براساس کدورت محلول بصورت دیداری و با مشاهده انتقال محلول از حالت همگن به یک مخلوط ناهمگن تعیین شد. همه داده‌ها سه بار اندازه گیری شده و میانگین آن‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. نقاطی در جدول که غلظت اسید در آن‌ها برابر صفر است نشان دهنده داده‌های دوتایی (انحلال پذیری متقابل حلال در آب و آب در حلال) می‌باشند. نایقینی در کسر وزنی‌ها بکمک روش نایقینی‌های استاندارد [۴۷] و بهتر از 0.05 ± 0 بدست آمد.

جدول ۲- داده‌های منحنی حلالیت به کسر وزنی (W_i) برای [(آب (۱) + اسید بوتیریک (۲) + متیل سیکلوهگزانول (۳)] در 293.2 K و فشار جوی. الف

W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
سمت چپ منحنی حلالیت			سمت راست منحنی حلالیت		
۰/۰۹۹	۰/۶۴۶	۰/۲۵۵	۰/۹۲۶	- - -	۰/۰۷۴
۰/۰۶۴	۰/۵۷۳	۰/۳۶۳	۰/۷۷۲	۰/۱۴۷	۰/۰۸۱
۰/۰۶۰	۰/۵۰۹	۰/۴۳۱	۰/۶۵۰	۰/۲۵۲	۰/۰۹۸
۰/۰۵۴	۰/۴۳۱	۰/۵۱۵	۰/۵۵۶	۰/۳۳۸	۰/۱۰۶
۰/۰۳۷	۰/۳۴۳	۰/۶۲۰	۰/۴۰۲	۰/۴۸۰	۰/۱۱۸
۰/۰۳۱	۰/۲۷۹	۰/۶۹۰	۰/۳۰۹	۰/۵۶۵	۰/۱۲۶
۰/۰۱۹	۰/۲۲۶	۰/۷۵۵	۰/۲۰۷	۰/۶۵۱	۰/۱۴۲
۰/۰۱۶	۰/۱۶۴	۰/۸۲۰	۰/۱۵۰	۰/۶۶۳	۰/۱۸۷
۰/۰۱۳	۰/۰۸۹	۰/۸۹۸	- - -	- - -	- - -
۰/۰۱۳	۰۴۸	۰/۹۳۹	- - -	- - -	- - -
۰/۰۱۲	- - -	۰/۹۸۸	- - -	- - -	- - -

الف نایقینی‌های استاندارد u عبارتند از $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ، $u(P) = 0.5 \text{ kPa}$ ، $u(w) = 0.005$.

داده‌های تعادلی بکمک یک سل شیشه‌ای مجهز به چرخش آب بدست آمدند. دقت دما در حدود $\pm 0.1 \text{ K}$ تخمین زده شد که توسط یک دماسنج دیجیتال (Testo 735) مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های خط گره برای هر سامانه سه‌تایی با تهیه مخلوط-های سه‌تایی از مقادیر مشخص آب، اسید و حلال تعیین گردیدند. مخلوط‌های موجود در سل جداسازی ابتدا بشدت بکمک یک چرخنده مغناطیسی بمدت ۴ ساعت هم زده شده و سپس برای اینکه مخلوط به دو فاز بالایی و پایینی تقسیم شود برای ۴ ساعت استراحت داده شدند. مدت زمان لازم برای رسیدن به تعادل از طریق عیارسنجی اسید در فاز آلی تعیین شد. آزمایشات مقدماتی نشان داد که این زمان برای رسیدن به تعادل کافی هست. پس از گذشت ۴ ساعت از استراحت، هیچ تغییری در ترکیب اسید در فاز آلی اتفاق نیفتاد. ازینرو بنظر می رسد که این زمان برای رسیدن به تعادل ترمودینامیکی کافی باشد. فازهای بالایی (آلی) و پایینی (آبی) با استفاده از یک سرنگ شیشه‌ای به دقت نمونه برداری و از یکدیگر جدا شدند. نمونه‌های شفاف هر لایه سپس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند تا ترکیب‌ها و داده‌های خطوط گره تعیین گردد.

۳-۲- آنالیز ترکیبی

عیارسنجی اسید-باز بکمک سدیم هیدروکسید برای تعیین کسر وزنی‌های اسید در فاز آبی (W_{21}) و فاز آلی (W_{23}) مورد استفاده قرار گرفت. روش عیارسنجی کارل-فیشر^۱ برای اندازه گیری کسر وزنی‌های آب در فاز آبی (W_{11}) و آلی (W_{13}) مورد استفاده قرار گرفت. کالیبراسیون دستگاه توسط محلول استاندارد سدیم تارتارات انجام شد. مقدار حلال (جزء سوم) در هر دو فاز (W_{31} برای فاز آبی و W_{13} برای فاز آلی) بسادگی بکمک معادله موازنه جرم (معادله ۱) قابل تعیین است.

$$W_{1i} + W_{2i} + W_{3i} = 1 \quad \text{معادله ۱}$$

W نشان دهنده کسر وزنی هر جزء و t نشان دهنده نوع فاز است. نایقینی در خطوط گره اندازه گیری شده براساس روش پیشنهادی تیلور و کووات^۱ [۴۷] بهتر از ۰/۰۰۴ بدست آمد.

۳- نتایج و تحلیل یافته‌ها

۳-۱- داده‌های خط گره تجربی

جدول ۳ داده‌های خط گره تجربی سامانه سه تایی (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول) و چگالی محلول‌های آبی و آلی پس از فرایند جداسازی را در دمای $293/2\text{ K}$ و فشار جوی نشان می‌دهد.

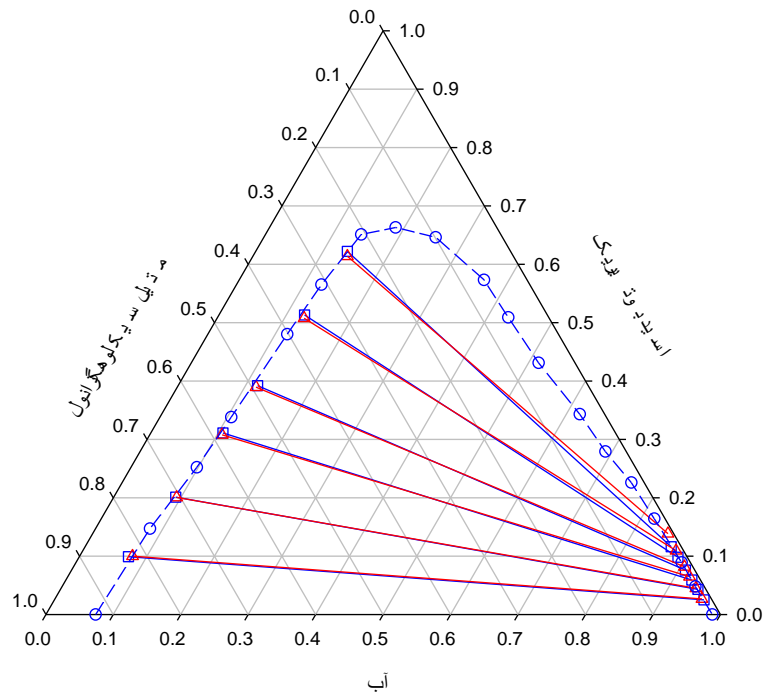
جدول ۳- داده‌های خط گره تجربی برای (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول) و چگالی محلول‌ها پس از جداسازی در $293/2\text{ K}$ و فشار جوی.

فاز آبی (کسر وزنی)			فاز آلی (کسر وزنی)		
W_{11}	W_{21}	$d\text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	W_{13}	W_{23}	$d\text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$
۰/۹۶۳	۰/۰۲۵	۹۴۱/۲	۰/۰۸۰	۰/۰۹۶	۹۲۹/۷
۰/۹۴۵	۰/۰۴۳	۹۴۵/۶	۰/۰۹۲	۰/۲۰۱	۹۳۴/۷
۰/۹۲۸	۰/۰۵۹	۹۴۵/۳	۰/۱۰۷	۰/۳۱۱	۹۴۰/۲
۰/۹۱۰	۰/۰۷۶	۹۴۹/۸	۰/۱۱۸	۰/۳۹۲	۹۴۴/۳
۰/۸۸۸	۰/۰۹۸	۹۶۱/۰	۰/۱۲۷	۰/۵۱۳	۹۵۰/۰
۰/۸۶۶	۰/۱۱۹	۹۷۱/۴	۰/۱۳۶	۰/۶۲۲	۹۵۵/۱

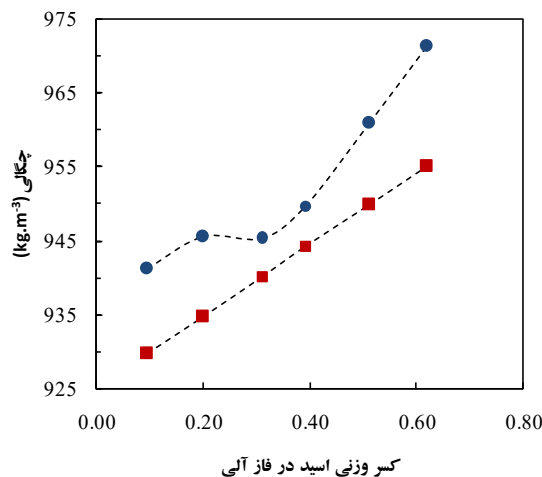
الف نایقینی‌های استاندارد u عبارتند از $u(P) = 0.5\text{ kPa}$ ، $u(T) = 0.1\text{ K}$ ، $u(w) = 0.003$ و $u(\rho) = 1.2\text{ kg.m}^{-3}$.

منحنی فازی سامانه سه تایی مورد مطالعه در شکل ۱ نمایش داده شده است. می‌توان دید که بخش قابل ملاحظه‌ای از نمودار متعلق به منطقه دوفازی بوده که این امر جداسازی در محدوده‌ی وسیعی از خوراک‌ها را ممکن می‌نماید.

چگالی‌های اندازه‌گیری شده مندرج در جدول ۳ در برابر کسر وزنی اسید در فاز آلی (W_{23}) در شکل ۲ رسم شده‌اند. همانطور که از شکل بخوبی پیداست، چگالی‌های دو فاز همواره از هم فاصله داشته که این امر موجب تسریع فرایند جداسازی خواهد شد. نکته قابل تامل در شکل ۲ این است که چگالی فاز آبی در نواحی میانی به چگالی فاز آلی نزدیک می‌شود بنابراین در این غلظت‌ها برای اطمینان از جداسازی باید وقت بیشتری صرف استراحت محلول‌ها شود.



شکل ۱- منحنی حلالیت و داده‌های خطوط گره برای سامانه سه‌تایی (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلو هگزانول) در $293/2\text{ K}$ و فشار جوی. (O) نقاط منحنی حلالیت، (\square) خطوط گره تجربی، (Δ) داده‌های مدل NRTL ($\alpha = 0.2$).



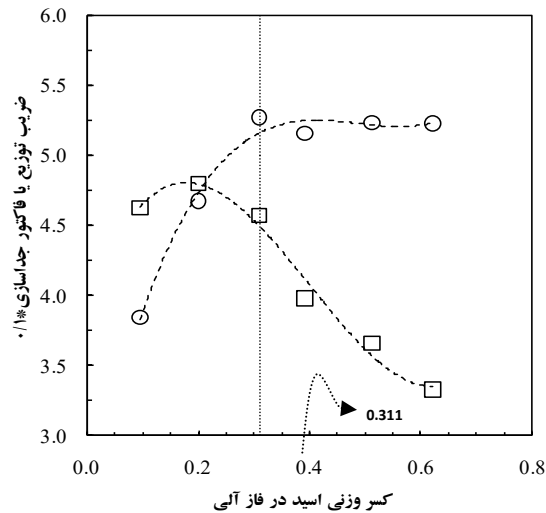
شکل ۲- چگالی (kg.m^{-3}) محلول‌های جدا شده در برابر کسر وزنی اسید در فاز آبی (w_{23}) در $293/2\text{ K}$: چگالی فاز آبی، (\bullet) چگالی فاز آلی، (\blacksquare) چگالی فاز آلی. بکمک داده‌های خطوط گره، ضرایب توزیع برای آب ($D_1 = w_{13}/w_{11}$) و اسید ($D_2 = w_{23}/w_{21}$) و فاکتورهای جداسازی ($S = D_2/D_1$) تعیین گردیدند. ضریب توزیع اسید و فاکتور جداسازی می‌توانند در ارزیابی توانایی حلال برای فرایند استخراج مورد استفاده قرار گیرند. ضرایب توزیع و فاکتورهای جداسازی تجربی به‌مراه خوراک‌های مورد آزمایش در جدول ۴ درج شده‌اند. داده‌های جدول نشان می‌دهند که حلال از قابلیت بالایی برای استخراج اسید بوتیریک از فاز آبی آن برخوردار است.

جدول ۴- کسر وزنی خوراک‌ها (f_1 و f_2)، ضرایب توزیع (D_1 و D_2) و فاکتورهای جداسازی (S) بدست آمده از داده‌های تجربی خطوط گره در K ۲۹۳/۲ و فشار جوی.

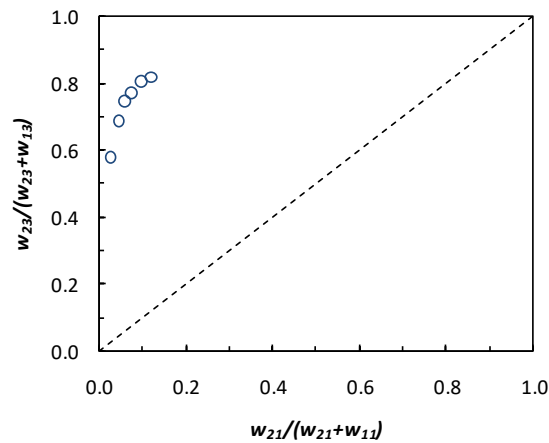
f_1 (آب)	f_2 (اسید)	D_1 (آب)	D_2 (اسید)	S
۰/۵۵۸	۰/۰۵۹	۰/۰۸	۳/۸۴	۴۸/۰
۰/۵۳۲	۰/۱۲۲	۰/۱۰	۴/۶۷	۴۶/۷
۰/۵۰۲	۰/۱۹۱	۰/۱۲	۵/۲۷	۴۳/۹
۰/۴۷۴	۰/۲۴۸	۰/۱۳	۵/۱۶	۳۹/۷
۰/۴۲۶	۰/۳۵۰	۰/۱۴	۵/۲۳	۳۷/۴
۰/۳۷۸	۰/۴۵۵	۰/۱۶	۵/۲۳	۳۲/۷

شکل ۳ تغییرات ضرایب توزیع اسید و فاکتور جداسازی را در مقابل افزایش کسر وزنی اسید در فاز آلی نمایش می‌دهد. برای نمایش همزمان تغییرات دو پارامتر، مقادیر فاکتور جداسازی یک دهم برابر شده است. همانطور که از شکل پیداست، ضرایب توزیع با افزایش غلظت اسید در فاز آلی افزایش یافته اما روند افزایشی آن کم کم می‌گردد. فاکتورهای جداسازی هر چند همگی از یک بزرگترند و شرط جداسازی برای تمام غلظت‌های مورد مطالعه برآورده شده است اما روند وارونه‌ای نسبت به افزایش غلظت اسید در فاز آلی از خود نشان می‌دهند یعنی کاهش می‌یابند. این نتیجه بدان معنی است که گرچه با غلیظتر شدن محلول آبی به حلال کمتری برای جداسازی نیاز داریم اما در عوض بازدهی فرایند نیز کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استخراج اسید بوتیریک از فاز آبی بکمک حلالی که کسر وزنی اسید در آن به ۰/۳۱۱ رسیده است فایده‌ای ندارد. همچنین نمودار انتخاب‌گری بر اساس عدم حضور حلال در شکل ۴ رسم شده است. تجمع نقاط در سمت چپ و بالای نمودار نشان دهنده کیفیت بالای حلال برای انتقال اسید از فاز آبی به فاز آلی می‌باشد.

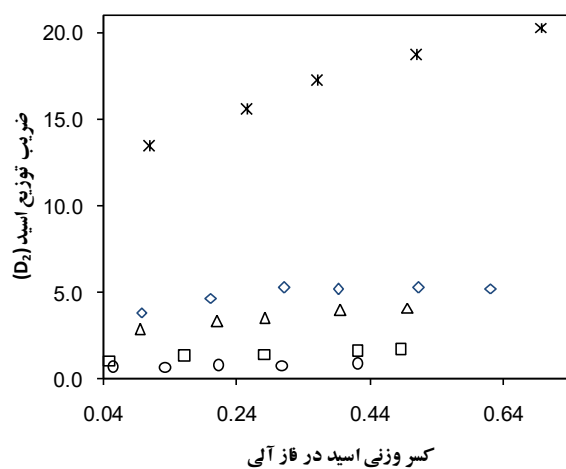
سنول با استفاده از متیل سیکلوهگزانول، ۴ اسید کربوکسیلیک (اسید فرمیک، اسید استیک، اسید پروپیونیک و اسید والرک) را مورد بررسی قرار داد [۳۸]. شکل ۵ مقایسه ضرایب توزیع این اسیدها را در برابر اسید بوتیریک نشان می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست تمامی اسیدهای ۱ تا ۴ کربنه رفتار مشابهی از خود نشان می‌دهند و هرچه جرم ملکولی اسید بیشتر شده، توانایی حلال برای جداسازی آن افزایش یافته است. اصلی‌ترین دلیل این نتیجه احتمالاً بخاطر شبیه‌تر شدن نیروهای بین ملکولی اسید و حلال است. انحلال پذیری والرک اسید در آب محدود است (۵ g در ۱۰۰ ml) در حالیکه اسیدهای سبک‌تر (C_1 تا C_4) امتزاج پذیری نامحدود دارند بنابراین والرک اسید تمایل بسیار بیشتری برای خروج از فاز آبی از خود نشان می‌دهد و ضریب توزیع آن بسیار بیشتر از اسیدهای سبک‌تر از خود است.



شکل ۳- نمودار ضریب توزیع اسید (D_2) و فاکتور جداسازی (S) برحسب کسر وزنی اسید در فاز آلی (w_{23}) برای سامانه (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول) در 293.2 K و فشار جوی؛ (O) ضریب توزیع و (□) فاکتور جداسازی $\times 0.1$.



شکل ۴- نمودار انتخاب‌گری (براساس عدم حضور حلال) برای سامانه (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول)



شکل ۵- نمودار ضریب توزیع اسیدهای راست زنجیر ۱ تا ۵ کربنه. (O) اسید فرمیک، (□) اسید استیک، (Δ) اسید پروپیونیک، (◇) اسید بوتیریک، (*) اسید والریک.

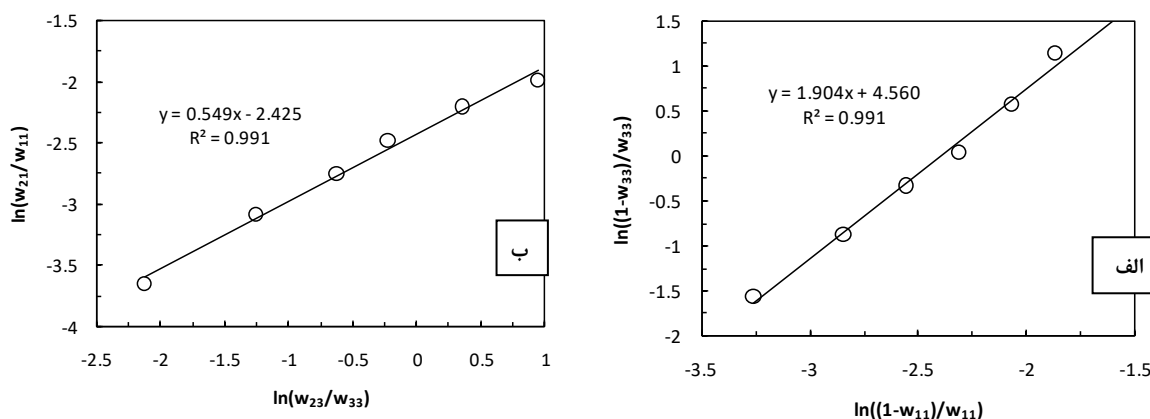
۲-۳- کیفیت داده‌های خط گره

معادله‌های اوتمر-تویبایس (معادله ۱) و هَند (معادله ۲) که برای همبسته کردن خطوط گره تجربی مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توانند معیاری برای تعیین کیفیت داده‌های تجربی باشند. هرچه ضریب همبستگی (R^2) بدست آمده از این معادلات به یک نزدیک‌تر باشد، کیفیت داده‌های تجربی نیز بالاتر است.

$$\ln\left(\frac{(1-w_{33})}{w_{33}}\right) = A + B \ln\left(\frac{(1-w_{11})}{w_{11}}\right) \quad \text{معادله ۱}$$

$$\ln\left(\frac{w_{21}}{w_{11}}\right) = A' + B' \ln\left(\frac{w_{23}}{w_{33}}\right) \quad \text{معادله ۲}$$

کسر وزنی‌های استفاده شده در معادلات بالا، در بخش ۲-۳ توضیح داده شده‌اند. A, B, A', B' پارمترهای به ترتیب اوتمر-تویبایس و هند هستند. این پارمترها ثابت‌های عددی بوده و به نوع سامانه، درجه امتزاج ناپذیری و ترکیب‌های تعادلی بستگی دارند و توسط روش کمینه مربعات قابل محاسبه می‌باشند. نمودارهای مربوط به معادله‌های اوتمر-تویبایس و هند در شکل‌های ۶-الف و ۶-ب نمایش داده شده‌اند. خطی بودن نمودارها نشان از کیفیت بالای داده‌های تعادلی بدست آمده دارد. ضرایب برازش برای هر دو معادله ۰/۹۹۱ بدست آمد که ثابت می‌کند نقاط تجربی بخوبی روی یک خط قرار گرفته‌اند.



شکل ۶- نمودار (الف) اوتمر-تویبایس و (ب) هند برای سامانه سه تایی (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول) در $K = 293/2$.

۳-۳- مدل سازی ترمودینامیکی

در تعادل‌های مایع-مایع، بین دو فاز امتزاج ناپذیر (در اینجا آبی و آلی) رابطه اساسی زیر (معادله ۳) برقرار است:

$$(\gamma_i x_i)^{aq} = (\gamma_i x_i)^{org} \quad \text{معادله ۳}$$

که در آن x_i و γ_i به ترتیب کسر مولی و ضریب فعالیت گونه i در هر یک از فازهای آبی (aq) و آلی (org) است. با وارد کردن قانون موازنه جرم برای تمامی گونه‌ها، معادله ۴ بصورت زیر بدست می‌آید:

$$Z_i = x_i^{aq} \cdot L + x_i^{org} \cdot (1 - L) \quad \text{معادله ۴}$$

که در آن، Z_i کسر مولی گونه i در خوراک است و L از تقسیم مجموع مول‌های گونه i در فاز آبی بر مجموع تعداد مول‌ها در خوراک بدست می‌آید. L عددی بین صفر و یک است. ضریب توزیع گونه i با استفاده از معادله ۵ قابل محاسبه است:

$$K_i = x_i^{aq} / x_i^{org} \quad \text{معادله ۵}$$

از ترکیب معادله‌های ۴ و ۵ و با توجه به این نکته که مجموع کسر مولی‌های تمام گونه‌ها در هر فاز برابر با یک است، رابطه زیر (معادله ۶) که معادله راجفورد-رایس نامیده می‌شود، بدست می‌آید:

$$\sum_i \frac{Z_i(1 - K_i)}{1 + L(1 - K_i)} = 0 \quad \text{معادله ۶}$$

با کمینه کردن یک تابع هدف که در اینجا اختلاف بین کسر مولی‌های تجربی و محاسبه شده است، می‌توان ضرایب فعالیت را بدست آورد. برای بدست آوردن این ضرایب فعالیت باید پارامترهای برهمکنش را در یک مدل ترمودینامیکی بهینه نمود. در کار حاضر کسر مولی‌های تجربی توسط مدل ترمودینامیکی NRTL همبسته شدند. ضرایب فعالیت در این مدل بصورت زیر (معادله ۷) تعریف می‌شوند:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad \text{معادله ۷}$$

که در آن τ_{ij} پارامتر برهمکنش دوتایی بین گونه‌های i و j است. این پارامتر بی بعد است و با استفاده از رابطه $a + \frac{b}{T(K)}$ قابل تعریف است. پارامتر a در بسیاری از مقالات برابر صفر در نظر گرفته می‌شود و پارامتر b نیز بکمک رابطه $b_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/R$ تعریف می‌شود. پارامتر g دارای بعد انرژی است. همچنین G_{ij} با استفاده از رابطه $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij})$ بدست می‌آید. پارامتر غیر تصادفی (α_{ij}) عددی بین صفر و یک است. این پارامتر در محلول‌های ایده‌آل برابر صفر است و بدان معنی است که تمامی ملکول‌ها بصورت کاملاً تصادفی توزیع می‌شوند. در نتیجه برای مخلوط‌های غیر ایده‌آل این عدد بزرگتر از صفر خواهد بود و می‌توان آن را نیز بهینه کرد هر چند در بسیاری از موارد اعداد ۰/۲ یا ۰/۳ برای آن استفاده می‌شود. در معادله ۷، τ_{ij} صفر در نظر گرفته می‌شود و α_{ij} با α_{ji} برابر است. در فایل تکمیلی معادلات ضرایب فعالیت بصورت کامل آورده شده است.

داده‌های بدست آمده از این روش در ادامه با داده‌های تجربی مقایسه گردید. خطوط گره همبسته شده توسط مدل NRTL در جدول ۵ خلاصه شده است. مقایسه بین داده‌های تجربی و داده‌های این مدل ترمودینامیکی در شکل ۱ گنجانده شده است. در جدول ۵ همچنین ضرایب فعالیت بدست آمده از مدل سازی داده‌های ترمودینامیکی نیز آورده شده است. ضریب فعالیت آب در فاز آبی تقریباً ثابت و در حدود یک است زیرا هیچ یک از ترکیب دیگر (اسید بوتیریک و متیل سیکلوهگزانول) به مقدار قابل

توجهی در آب حل نشده و به همین دلیل ضرایب فعالیت آب در فاز آبی تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشته است. ضرایب فعالیت متیل سیکلوهگزانول در فاز آبی به شدت از یک انحراف مثبت نشان داده است که دلیل آن عدم تشابه این حل شونده با فاز آبی می‌باشد. با افزایش غلظت اسید بوتیریک در آب ضرایب فعالیت متیل سیکلوهگزانول به یک نزدیک تر می‌شود. ضرایب فعالیت هر سه جزء فاز آلی از یک بیشتر بوده و آب و اسید انحراف مثبت اندکی از یک نشان دادند. وجود مقادیر زیاد اسید بوتیریک در فاز آلی سبب یکپارچگی نسبی محیط شده و ضرایب فعالیت را نزدیک به یک نگاه می‌دارد. ضرایب فعالیت متیل سیکلوهگزانول با افزایش غلظت اسید و آب در فاز آلی به تدریج از یک فاصله بیشتری می‌گیرد.

جدول ۵- داده‌های تعادلی خطوط گره و ضرایب فعالیت بدست آمده از مدل NRTL ($\alpha = 0.2$) برای سامانه سه تایی [آب (۱) + اسید بوتیریک (۲) + متیل سیکلوهگزانول (۳)] در $K = 293.2$.

w_{11}	w_{21}	w_{31}	w_{13}	w_{23}	w_{33}	γ_1^{aq}	γ_2^{aq}	γ_3^{aq}	γ_1^{org}	γ_2^{org}	γ_3^{org}
۰/۹۵۹	۰/۰۲۷	۰/۰۱۴	۰/۰۷۹	۰/۱۰۰	۰/۸۲۱	۱/۰۱	۲۰/۶۹	۳۳۳/۸۱	۲/۸۸	۱/۲۸	۱/۱۵
۰/۹۴۱	۰/۰۴۵	۰/۰۱۴	۰/۰۹۴	۰/۲۰۱	۰/۷۰۶	۰/۹۹	۲۰/۱۶	۲۹۳/۶۶	۲/۶۱	۱/۱۰	۱/۲۸
۰/۹۲۲	۰/۰۶۵	۰/۰۱۴	۰/۱۰۷	۰/۳۰۸	۰/۵۸۵	۱/۰۰	۲۰/۱۴	۲۹۴/۹۵	۲/۴۲	۱/۰۶	۱/۴۰
۰/۹۰۶	۰/۰۸۲	۰/۰۱۳	۰/۱۱۷	۰/۳۸۹	۰/۴۹۴	۱/۰۱	۱۸/۶۶	۱۷۳/۷۳	۲/۳۱	۱/۰۷	۱/۴۷
۰/۸۷۹	۰/۱۰۹	۰/۰۱۱	۰/۱۲۹	۰/۵۰۷	۰/۳۶۳	۰/۹۷	۱۷/۱۷	۱۳۱/۳۵	۲/۱۶	۱/۰۴	۱/۶۲
۰/۸۵۳	۰/۱۳۸	۰/۰۰۹	۰/۱۴۰	۰/۶۱۴	۰/۲۴۶	۰/۹۴	۱۵/۶۴	۸۳/۶۴	۲/۰۳	۱/۰۱	۱/۷۵

پارامترهای برهمکنش دوتایی (b_{ji} و b_{ij}) برای مدل NRTL که از انطباق داده‌های تجربی و مدل بدست آمدند در جدول ۶ لیست شده‌اند. این پارامترهای بهینه شده با محاسبات عددی و کمینه کردن تابع هدف که توسط سورن سن^۱ [۴۸] توسعه داده شد بدست آمده‌اند. در مدل ترمودینامیکی NRTL پارامتر غیر تصادفی (α) نیز باید بهینه شود. برای اینکار هر دو عدد 0.2 و 0.3 مورد استفاده قرار گرفتند که مقدار 0.2 بهترین نتیجه را بدست داد. اختلاف بین نقاط تجربی و همبسته شده با استفاده از یک برنامه دارای حلقه تکرار به کمترین مقدار ممکن رسانده شد. نقاط بهینه شده پایانی بکمک انحراف جذر میانگین مربعات^۲ (معادله ۸) با نقاط تجربی مقایسه شدند. این انحراف، معیاری برای ارزیابی کیفیت نتایج بدست آمده است.

$$\text{rmsd} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (w_{ijk}^{\text{exp}} - w_{ijk}^{\text{cal}})^2}{n}} \quad \text{معادله ۸}$$

که در آن w^{exp} و w^{cal} به ترتیب کسر وزنی‌های تجربی و محاسبه شده بوده و n تعداد کل داده‌های تجربی است.

1 -Sorensen

2 -root mean square deviation (rmsd)

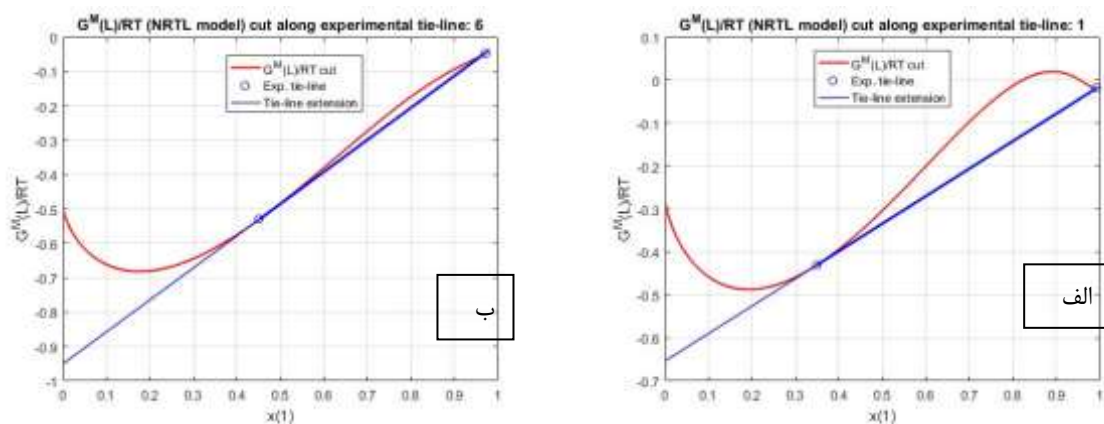
جدول ۶- پارامترهای برهمکنش دوتایی (b_{ij} و b_{ji}) بدست آمده از مدل NRTL ($\alpha = 0.2$) و انحراف جذر میانگین مربعات (rmsd) برای سامانه سه تایی (آب + اسید بوتیریک + متیل سیکلوهگزانول) در 293.2 K .

i-j	$b_{ij} (K)$	$b_{ji} (K)$	τ_{ij}	τ_{ji}	% rmsd
۲-۱	۱۱۶۶/۸۵	-۱۹۱/۰۴	۳/۹۸	-۰/۶۵	
۳-۱	۱۹۰۸/۰۲	-۱۱۵/۸۰	۶/۵۱	-۰/۳۹	۰/۵۷
۳-۲	-۴۶۳/۰۳	۹۷۴/۸۷	-۱/۵۸	۳/۳۲	

مقدار rmsd بدست آمده عدد کوچکی بوده و نشان می‌دهد که داده‌های تجربی و بدست آمده از مدل به یکدیگر بسیار نزدیک هستند. برای بررسی کیفیت مدل سازی ماریسا و همکارانش [۴۹] برنامه‌ای را توسعه داده‌اند که اخیرا مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. این برنامه با محاسبه منحنی انرژی آزاد کیبیس مخلوط (G^M) از روی ضرایب برهمکنش دوتایی بی بعد و انطباق خطوط گره با این منحنی، تایید می‌کند که این ضرایب از نظر ترمودینامیکی هم بخوبی توجیه کننده رفتار سامانه هستند. لازم به ذکر است که در این برنامه داده‌های خطوط گره باید به کسر مولی وارد شوند. با استفاده از معادله ۹ داده‌های کسر وزنی بدست آمده در این کار را می‌توان براحتی به کسر مولی تبدیل کرد:

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_{j=1}^3 w_j/M_j} \quad \text{معادله ۹}$$

که در آن x_i ، w_i و M_i به ترتیب، کسر مولی، کسر وزنی و جرم مولی هر از گونه‌ها هستند. شکل‌های ۷-الف و ۷-ب بعنوان نمونه، از خطوط گره ۱ و ۶ انتخاب شده‌اند. همانطور که از شکل‌ها قابل مشاهده است خطوط گره کاملا بر منحنی G^M مماس هستند و این یکی از نشانه‌های کیفیت مطلوب مدل سازی است.



شکل ۷- منحنی انطباق انرژی آزاد کیبیس مخلوط و خط گره (الف) خط گره ۱ و (ب) خط گره ۶.

۴- جمع بندی

داده‌های نقاط ابری و خطوط گره برای سامانه سه‌تایی مورد مطالعه (آب، اسید بوتیریک و متیل سیکلوهگزانول) در دمای K ۲۹۳/۲ گزارش شدند. فاکتورهای جداسازی و ضرایب توزیع برای حلال مورد بررسی بدست آمدند و هر دو پارامتر نشان دادند که متیل سیکلوهگزانول حلال مناسبی برای استخراج اسید بوتیریک از فاز آبی است. هرچند که وقتی کسر وزنی اسید در فاز آلی به ۰/۳۱۱ می‌رسد ادامه جداسازی با این حلال تاثیر چندانی بر تغلیظ بیشتر اسید در فاز آلی ندارد اما در تمامی خوراکی‌های مورد بررسی فاکتورهای جداسازی بسیار بزرگتر از ۱ بودند. ضرایب برازش معادله‌های اوتمر-تویبیس و هند هر دو ۰/۹۹۱ بدست آمدند و تایید کردند که خطوط گره بدست آمده از مخلوط‌های سه‌تایی قابل اعتمادند. خطوط گره تجربی سپس بکمک مدل ترمودینامیکی NRTL ($\alpha = 0.2$) همبسته شده و پارامترهای برهمکنش دوتایی برای این مدل محاسبه گردید. پارامتر انحراف جذر میانگین مربعات بین داده‌های تجربی و مدل ۰/۵۷٪ درصد بدست آمد و نشان داد که فرایند مدل سازی بخوبی انجام شده است. کیفیت پارامترهای برهمکنش دوتایی نیز با استفاده از انطباق خط گره‌ها و منحنی انرژی آزاد گیبس مخلوط بررسی شد و مماس بودن خطوط بر منحنی اثبات کرد که پارامترهای برهمکنش از لحاظ ترمودینامیکی قابل اعتماد است.

۵- مراجع

- [1] H. Pahlavanzadeh, G. Khayati, N. Ghaemi and E. Vasheghani-Farahani, *Iran. Chem. Chem. Eng.* **31** (2012) 59.
- [2] S. Shekarsaraee and K. Kazemi, *Adv. J. Chem. A* **3** (2020) 432.
- [3] M. Yaftian and M. Vahedpoor, *Iran. Chem. Chem. Eng.* **19** (2000) 60.
- [4] M. Alimoradi, M. Gharib, S. M. Hosseini, R. heydari, *J. Of Applied Chemistry*, **12** (1396) 171.
- [5] S. Kiaparspour, F. Abbasitabar, *J. Of Applied Chemistry*, **14** (1398) 97.
- [6] S. M. Sorouraddin, K. Asadpour-Zeynali, I. Fathollahi, *J. Of Applied Chemistry*, **14** (1398) 139.
- [7] J. Zigova and E. Sturdik, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **24** (2000) 153.
- [8] W. Li, H.-J. Han and C-h. Zhang, *Afr. J. Microbiol. Res.* **5** (2011) 661.
- [9] W. Franco and I. M. Perez-Diaz, *Food Microbiol.*, **32** (2012) 338.
- [10] Y. Chao, W. Shutian, Z. Yang, Z. Zuoxiang and X. Weilan, *J. Chem. Eng. Data* **62** (2017) 2244.
- [11] M. Bilgin, S. I. Kırbaslar, O. Ozcan and U. Dramur, *J. Chem. Eng. Data* **51** (2006) 1546.
- [12] S. I. Kırbaslar, S. Sahin and M. Bilgin, *J. Chem. Thermodyn.* **39** (2007) 1279.
- [13] S. I. Kırbaslar, M. Bilgin and D. Batr, *J. Chem. Thermodyn.* **37** (2005) 175.
- [14] S. I. Kırbaslar, S. Sahin and M. Bilgin, *J. Chem. Thermodyn.* **39** (2007) 284.
- [15] D. Ozmen, *Fluid Phase Equilibr.* **269** (2008) 12.
- [16] S. Cehreli and T. Gundogdu, *Fluid Phase Equilibr.* **303** (2011) 168.
- [17] A. Gok, S. I. Kırbaslar, H. Uslu and H. Ghanadzadeh Gilani, *Fluid Phase Equilibr.* **303** (2011) 71.

- [18] Z. Li, W. Qin and Y. Dai, *J. Chem. Eng. Data* **47** (2002) 843.
- [19] E. Sabolova, S. Schlosser and J. Martak, *J. Chem. Eng. Data* **46** (2001) 735.
- [20] T. M. Letcher and G. G. Redhi, *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999) 1183.
- [21] S. I. Kırbaslar, *J. Chem. Thermodyn.* **38** (2006) 696.
- [22] M. Bilgin, S. I. Kırbaslar, O. Ozcan and U. Dramur, *J. Chem. Thermodyn.* **37** (2005) 297.
- [23] M. Bilgin, *J. Chem. Thermodyn.* **38** (2006) 1634.
- [24] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, S. Asgharzadeh and M. Moghadam, *J. Chem. Thermodyn.* **47** (2012) 288.
- [25] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, S. Asgharzadeh and N. Dastmoozeh, *Thermochimica Acta* **523** (2011) 154.
- [26] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, M. Janbaz and S. Shekarsaraee, *Fluid Phase Equilibr.* **332** (2012) 151.
- [27] H. Ghanadzadeh Gilani, A. Ghanadzadeh Gilani and M. Janbaz, *J. Chem. Thermodyn.* **57** (2013) 152.
- [28] A. Ghanadzadeh Gilani, H. Ghanadzadeh Gilani, S. L. Seyed Saadat and M. Janbaz, *J. Chem. Thermodyn.* **60** (2013) 63.
- [29] M. Lalikoglu and M. Bilgin, *Fluid Phase Equilibr.* **371** (2014) 50.
- [30] L. Luo, D. Liu, L. Li and Y. Chen, *Fluid Phase Equilibr.* **403** (2015) 30-35.
- [31] D. Liu, L. Li, L. Luo and Y. Chen, *J. Chem. Eng. Data* **60** (2015) 2612.
- [32] A. Ghanadzadeh Gilani, F. Amouzadeh and B. Ghalami-Choobar, *J. Chem. Thermodyn.* **43** (2020) 106026.
- [33] A. G. Gilani, F. Amouzadeh and T. Taki, *J. Mol. Liq.* **324** (2021) 114733.
- [34] I. Yalın, S. Cehreli, A. E. Andreatta and A. Senol, *J. Sol. Chem.* **49** (2020) 1009.
- [35] Y. Chen, Y. Wang, S. Zhou, H. Chen, D. Liu and L. Li, *J. Chem. Thermodyn.* **111** (2017) 72.
- [36] A. Türkmenoğlu, D. Özmen and S. Bekri, *J. Chem. Eng. Jpn.* **52** (2019) 377.
- [37] S. Shekarsaraee, H. T. Nahzomi and E. Nasiri-Touli, *Russ. J. Phys. Chem. A* **91** (2017) 2078.
- [38] A. Senol, *J. Chem. Eng. Data* **49** (2004) 1815.
- [39] A. Senol, *J. Chem. Thermodyn.* **37** (2005) 1104.
- [40] N. Arda, *J. Chem. Thermodyn.* **24** (1992) 145.
- [41] D. F. Othmer and P. E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.* **34** (1942) 690.
- [42] D. B. Hand, *J. Phys. Chem.* **34** (1930) 1961.
- [43] H. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **14** (1968) 135.
- [44] M. J. Ebrahim Khani, H. Ghanadzadeh, *Iranian Chem. Eng. J.*, **19** (2020) 81, in Persian.
- [45] S. Cehreli, B. Tatli and P. Bagman, *J. Chem. Thermodyn.* **37** (2005) 1288.
- [46] A. Senol, *Fluid Phase Equilibr.* **227** (2005) 87.

-
- [47] B. N. Taylor, C. E. Kuyatt, Guidelines for the Evaluation and Expression of Uncertainty in NIST Measurement Results Technical Note 1297 for NIST, MD, Gaithersburg, (1994) pp. 13.
- [48] J. M. Sørensen, T. Magnussen, P. Rasmussen and A. Fredenslund, *Fluid Phase Equilib.* **3** (1979) 47.
- [49] A. Marcilla, J. A. Labarta, M. D. Serrano Cayuelas, M. D. M. Olaya, *Open Thermodyn. J.* **5** (2011) 48.

