



Experimental Investigation of the Effect of Preformed Particle Gel Size and Concentration and Permeability of Porous Medium on Residual Factor and Residual Resistance Factor

Pourya Malmir, Shima Ebrahimzadeh, Hamidreza Saghafi * and S. Majid Hashemi

EOR Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

ghpazuki@aut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5505.3449

Received: July 21, 2024

Accepted: October 05, 2024

Introduction

Water production in oil reservoirs poses significant challenges, including reduced oil recovery and increased operational costs. PPG injection has gained prominence as a cost-effective method to mitigate these issues by sealing high-permeability zones and improving sweep efficiency [1]. Unlike in-situ gels, PPGs offer advantages such as controllable particle size and concentration, eliminating gelation time uncertainties [2].

This study focuses on evaluating the effects of PPG size, concentration, porous medium permeability, and injection rate on RF and RRF. Understanding these parameters is critical for designing effective gel treatments that balance injectability and formation protection [3].

Materials and Methods

Gel Synthesis: PPG was synthesized using AM, AMPSNa, and NVP monomers, with MBA as a crosslinker. The gel was dried, meshed, and swollen in seawater before injection.

Slim Tube Experiments

1. Saturation: Slim tubes were evacuated and saturated with distilled water to determine pore volume and porosity.
2. Permeability Measurement: Seawater was injected at varying flow rates to calculate permeability using

Darcy's law.

3. Gel Injection: Swollen PPG was injected until pressure stabilization, followed by secondary brine injection to measure RRF.
4. Parameter Variation: Experiments were conducted with three gel sizes (41–100 μm), three concentrations (1000–5000 ppm), four permeabilities (50–500 mD), and three flow rates (0.01–0.1 cc/min).

Results and Discussion

1. Gel Size Effect: Larger particles (100 μm) exhibited higher retention and RRF due to increased pore blockage. Particle breakage was the dominant transport mechanism for swollen gels exceeding pore throat sizes.
2. Concentration Effect: Higher concentrations (5000 ppm) elevated threshold pressure and RRF, attributed to greater gel volume occupying pore spaces.
3. Permeability Effect: Lower permeability (50 mD) slim tubes showed higher injection pressures and RRF, as gel retention increased in tighter pores.
4. Flow Rate Effect: Increased flow rates raised pressure drops but had minimal impact on gel injectability, as viscous and inertial forces dominated.

Conclusions

This study highlights the critical role of PPG size, concentration, and porous medium permeability in

determining RF and RRF. Key findings include:

- Larger gel particles and higher concentrations enhance RRF but require careful optimization to avoid injectivity issues.
- Reduced permeability increases gel retention and injection pressure, emphasizing the need for tailored gel designs.
- Particle breakage is the primary transport mechanism for PPGs in porous media.

These insights provide a foundation for optimizing PPG applications in field-scale water control projects.

References

1. Bai, B., Li, L., Liu, Y., Liu, H., Wang, Z., & You, C. (2007). Preformed particle gel for conformance control: factors affecting its properties and applications. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 10(04), 415-422. doi.org/10.2118/89389-PA.
2. Seright, R. S. (1995). Gel placement in fractured systems. *SPE Production & Facilities*, 10(04), 241-248. doi.org/10.2118/27740-PA.
3. Imqam, A., Bai, B., Ramadan, M. A., Wei, M., Delshad, M., & Sepehrnoori, K. (2015). Preformed-particle-gel extrusion through open conduits during conformance-control treatments. *SPE Journal*, 20(05), 1083-1093. doi.org/10.2118/169107-PA.

اندازه‌گیری تجربی تعادل مایع-مایع مخلوط بنزن-هپتان-حلال‌های اتکتیک عمیق به‌منظور استخراج بنزن از هپتان

کیوان طریقتی، عباس نادری فر و غلامرضا پازوکی*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۱۴

چکیده

امروزه در صنایع نفت و پتروشیمی از حلال‌های اتکتیک عمیق به‌عنوان یک نسل جدید حلال‌های سبز و کارآمد برای جداسازی ترکیبات آزنوتروپ‌دار استفاده می‌شود. این حلال‌ها زیست‌سازگار بوده و از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه می‌باشد. در این روش جداسازی، حلال اتکتیک عمیق برای ماده مورد نظر (جزء استخراج شونده) نسبت به سایر اجزای موجود در مخلوط قدرت حل‌کنندگی بیشتری دارد. در این پژوهش حاضر، جداسازی ترکیب آزنوتروپ‌دار بنزن-هپتان به‌عنوان آروماتیک و آلیفاتیک نفتی به‌کمک حلال‌های اتکتیک عمیق سنتز شده (کولین کلراید/اوره، کولین کلراید/گلیسرول، کولین کلراید/اتیلن گلایکول، کولین کلراید/پروپان دی ال) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین مدل‌سازی ترمودینامیکی فرآیند استخراج به‌وسیله مدل ترمودینامیکی NRTL انجام شده است. نتایج حاصل از بررسی فرآیند استخراج بنزن از هپتان نشان دادند که گزینش‌پذیری حلال‌های اتکتیک عمیق بزرگتر از واحد بوده و از نظر اقتصادی برای واحدهای صنعتی استخراج مناسب می‌باشد. همچنین نتایج مدل‌سازی نشان داد مدل NRTL با دقت خوبی داده‌های تعادلی سامانه‌های مذکور را تطبیق می‌دهد.

کلمات کلیدی: حلال‌های اتکتیک عمیق، هپتان، بنزن، استخراج مایع-مایع، مدل‌سازی ترمودینامیکی

مقدمه

می‌گیرند [۱]. جداسازی و استخراج آروماتیک‌ها از محصولات پالایش مانند نفت سفید، مسئله‌ای بسیار مهم و پرچالشی در صنعت نفت می‌باشد. زیرا آروماتیک‌ها به‌راحتی با مخلوط‌های هیدروکربنی آلیفاتیکی، آزنوتروپ تشکیل می‌دهند. آزنوتروپ به مخلوط‌هایی گفته می‌شود که در نقطه جوش متفاوت‌تر از نقطه جوش هر یک اجزا به‌جوش می‌آید و منجر به یک ترکیب بسیار غیر ایده‌آل می‌شود [۲].

هیدروکربن‌های آروماتیک یکی از مواد اولیه پرکاربرد در صنایع پتروشیمی می‌باشند. بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن مهم‌ترین مواد آروماتیکی هستند که به‌عنوان ماده خام اولیه برای تولید بسیاری از مواد و محصولات پتروشیمی مانند شوینده‌ها، روان‌کننده‌ها و مواد دارویی مورد استفاده قرار

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

ghpazuki@aut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5505.3449)

پذیرنده پیوند هیدروژنی^۳ (HBAs) با یک یا چند دهنده پیوند هیدروژنی^۴ (HBDs) به دست می آیند [۱۱]. میزان خلوص حلال به دست آمده به خلوص اجزای جداگانه بستگی دارد [۱۲]. با در نظر گرفتن جنبه های اقتصادی و صنعتی، کولین کلرید (ChCl) به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی و اوره، گلیسرول (Gly)، ۱،۲- پروپان دی ال (PG) و اتیلن گلیکول (EG) به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی بهترین انتخاب برای تولید حلال های اتکتیک عمیق هستند که موجب می شود حلال های اتکتیک عمیق تولید شده مقرون به صرفه باشند. علاوه بر این، توانایی بالای این نوع حلال ها برای استخراج بیشتر حلال های آلی، آن ها را به انتخاب مناسبی برای استفاده در فرآیند استخراج مخلوط های آزنوتروپی تبدیل کرده اند [۱۳]. در تحقیق حاضر، قابلیت استخراج حلال های اتکتیک عمیق برای جداسازی بنزن از مخلوط های آزنوتروپی بنزن- هپتان مورد ارزیابی قرار گرفته و هم زمان مدل سازی فرآیند استخراج به کمک مدل ترمودینامیکی NRTL انجام گرفته است. حلال های اتکتیک عمیق که به عنوان حلال استخراج کننده برای جداسازی مورد استفاده قرار گرفتند از ترکیب موادی شامل کولین کلراید به عنوان دریافت کننده پیوند هیدروژنی و اوره، گلیسرول، اتیلن گلیکول و ۱،۲- پروپان دی ال به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی سنتز گردیده است. خواص فیزیکی حلال های اتکتیک سنتز شده ارزیابی شده و میزان استخراج هر کدام از مواد آروماتیک و آلیفاتیک به روش اندازه گیری ضرایب شکست تعیین شدند. به منظور مشخص کردن کیفیت استخراج انجام شده و همچنین مناسب بودن حلال های اتکتیک مورد استفاده در فرآیند استخراج، پارامترهای ضریب توزیع (β) و ضریب گرینش پذیری (S) محاسبه گردید.

برای جداسازی آزنوتروپ ها می توان از روش های مختلفی نظیر استخراج مایع-مایع، روش های غشایی و روش های تقطیر بهبود یافته استفاده کرد [۳ و ۴]. از میان این روش ها، استخراج مایع-مایع به عنوان یک روش اقتصادی تر و سازگارتر با محیط زیست و بر مبنای اختلاف در امتزاج پذیری در دو فاز مایع طراحی شده است [۵]. انتخاب حلال مناسب نقش بسیار مهمی در فرآیند استخراج مایع - مایع دارد. از مهم ترین ویژگی های حلال مناسب می توان به غیر قابل اشتعال بودن، فراریت کم، انتخاب پذیری بالا، زمان استخراج کوتاه، اقتصادی بودن، سازگاری با محیط زیست، در دسترس بودن و قابلیت تفکیک آسان اشاره نمود [۶]. حلال های اتکتیک عمیق^۱ (DES) به عنوان زیرگروهی از مخلوط های با دمای انتقال پایین^۲ (LTTMs)، پتانسیل بسیار زیادی برای جایگزینی ترکیبات آلی فرار دارند. حلال های اتکتیک عمیق (DES) در مقایسه با مایعات یونی (IL)، ارزان تر و سازگار با محیط زیست بوده و در عین حال خواص منحصر به فردی دارند [۷ و ۸]. بنزن و هپتان دو حلال پرمصرف هستند که به دلیل تمایل بالا به حل شدن در بیشتر مواد آلی، اغلب به عنوان حلال در صنایع دارویی و شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند. بنزن، هپتان و ترکیبات آن ها معمولاً در آزمایشگاه ها و مراکز آنالیز مواد استفاده می شوند و مقدار قابل توجهی از مخلوط آن ها به صورت ضایعات باقی می ماند [۹]. بنابراین برای حفظ منابع و حفاظت از محیط زیست، باید جداسازی هپتان و بنزن انجام گیرد. از طرف دیگر، پیچیدگی سیستم هپتان/ بنزن و داشتن آزنوتروپ های متمایز، مانع از جداسازی مؤثر توسط روش جداسازی استاندارد می شود. حلال های اتکتیک عمیق (DES) به عنوان یک جایگزین مقرون به صرفه، سبز و ایمن برای حلال های آلی فرار می توانند برای استخراج مؤثر بنزن از مخلوط هپتان مورد استفاده قرار گیرد [۱۰]. حلال های اتکتیک عمیق از طریق اختلاط و حرارت دادن یک یا چند

1. Deep Eutectic Solvent

2. Low-Transition-Temperature-Mixtures

3. Hydrogen Bond Acceptor

4. Hydrogen Bond Doner

بخش تجربی

مواد لازم

همه مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش با درجه آزمایشگاهی (خلوص بالا) از شرکت‌های معتبری نظیر مرک و سیگما آلدریج تهیه شدند. با توجه به جاذب رطوبت بودن کولین کلراید، این ماده قبل از استفاده، به مدت ۲۴ h در دمای 60°C قرار داده شد تا رطوبت موجود خشک گردد. مشخصات دقیق مواد استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است.

تهیه حلال‌های اتکتیک

به منظور استخراج بنزن از مخلوط بنزن-هپتان، انواع مختلفی از حلال‌های اتکتیک عمیق تهیه شد. در این فرآیند، گلیسرول، اوره، ۱،۲-پروپان دی‌ال و اتیلن گلیکول به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی انتخاب شدند، در حالی که کولین کلراید به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی استفاده شد. نسبت ایده‌آل پذیرنده پیوند هیدروژنی به دهنده پیوند

هیدروژنی پس از ارزیابی چندین نسبت مولی تعیین شد. عوامل متعددی از جمله ویسکوزیته، نقطه ذوب، پایداری و چگالی یک ترکیب اتکتیک، بر انتخاب صحیح نسبت‌های مولی در یک مخلوط تأثیر می‌گذارند. در مورد هر دو جفت مواد (پذیرنده پیوند هیدروژنی و دهنده پیوند هیدروژنی) نسبت‌های مولی مختلف (۱:۱، ۲:۱، ۳:۱ و ۴:۱) مورد ارزیابی قرار گرفت که پایدارترین حالت برای تهیه حلال‌های اتکتیک عمیق، نسبت مولی ۱:۲ برای ChCl: Gly، ChCl: EG، ChCl: Urea و نسبت مولی ۱:۳ برای ChCl: PG می‌باشد. در ادامه، هر یک از حلال‌های اتکتیک عمیق با ترکیب وزنی مناسبی از دهنده پیوند هیدروژنی و پذیرنده پیوند هیدروژنی، در یک بالن شیشه‌ای ریخته شد. این ترکیب‌ها به مدت ۴ h در دمای 80°C با دور ۵۰۰ rpm مخلوط شدند تا مایع بی‌رنگ و شفاف تهیه شود.

فرآیند استخراج مایع-مایع

فرآیند استخراج با استفاده از حلال‌های اتکتیک در دمای ۲۹۸/۱۵ k انجام می‌شود.

جدول ۱ مشخصات مواد استفاده شده در پژوهش حاضر

نام ماده	Cas No.	شرکت سازنده	میزان خلوص (% وزنی)
کولین کلراید	۶۷-۴۸-۱	سیگما آلدریج	$\geq 98\%$
اوره	۵۷-۱۳-۶	سیگما آلدریج	$\geq 98\%$
اتیلن گلیکول	۱۰۷-۲۱-۱	مرک	$\geq 99\%$
۱،۲ پروپان دی‌ال	۵۷-۵۵-۶	مرک	$\geq 98\%$
گلیسرول	۵۶-۸۱-۵	مرک	$\geq 99\%$
بنزن	۷۱-۴۳-۲	سیگما آلدریج	$\geq 99\%$
هپتان	۱۴۲-۸۲-۵	مرک	$\geq 99\%$

و پایین انجام شد و تجزیه و تحلیل با استفاده از اندازه گیری ضرایب شکست صورت گرفت. کسر وزنی اجزا در نقاط پایانی تیتراسیون (به روش نقطه ابری در دمای k ۲۹۸/۱۵) در **جدول ۲** آورده شده است. همچنین ترکیبات حلالیت و ضرایب شکست در **جدول ۳** اشاره شده است.

بدین منظور مقدار مشخصی از هر کدام از حلال های اتکتیک به همراه بنزن و هپتان در داخل بالن ریخته شده و به مدت ۲ h بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۶۰۰ rpm قرار داده شد. پس از مرحله اختلاط هر کدام از نمونه ها به مدت ۲۴ h (تا رسیدن به حالت تعادل) در انکوباتور قرار داده شد. نمونه ها پس از تعادل دوفاز شده و نمونه برداری از فاز بالا

جدول ۲ اجزای وزنی اجزا در منحنی حلالیت سیستم هپتان- بنزن با چهار حلال اتکتیک در دمای k ۲۹۸/۱۵ و فشار kPa ۱۰۱

ChCl-Urea		ChCl -1,2 Propanediol		ChCl-Ethylene Glycol		ChCl - Glycerol	
ω_1	ω_2	ω_1	ω_2	ω_1	ω_2	ω_1	ω_2
۰/۹۸۹۹	۰/۰۱	۰/۹۸۰۹	۰/۰۱۷۳	۰/۹۳۵۵	۰/۰۶۲۵	۰/۹۸۳	۰/۰۱۴۷
۰/۹۸۹۵	۰/۰۱۰۴	۰/۹۶۵۸	۰/۰۳۲۳	۰/۹۲۰۱	۰/۰۷۷۶	۰/۹۷۵۷	۰/۰۲۱۹
۰/۹۶۸۳	۰/۰۳۱۶	۰/۹۲۴۸	۰/۰۷۳۱	۰/۹۰۸۷	۰/۰۸۸۷	۰/۹۶۲۲	۰/۰۳۵۴
۰/۹۵۰۱	۰/۰۴۸۷	۰/۸۹۹۲	۰/۰۹۵۲	۰/۹۰۳۷	۰/۰۹۳۴	۰/۹۴۶۵	۰/۰۵۱
۰/۹۳۸۲	۰/۰۶۰۳	۰/۸۵۲۵	۰/۱۴۴۲	۰/۸۰۱۹	۰/۱۹۵	۰/۹۲۴۳	۰/۰۷۳
۰/۹۱۲۱	۰/۰۸۶۲	۰/۷۹۴۸	۰/۲۰۱۶	۰/۷۱۳۶	۰/۲۸۳۱	۰/۹۰۹۳	۰/۰۸۸۱
۰/۹۱۰۶	۰/۰۸۷۶	۰/۷۶۰۴	۰/۲۳۵۸	۰/۶۴۰۸	۰/۳۵۵۵	۰/۸۷۶۶	۰/۱۲۰۶
۰/۸۹۰۱	۰/۱۰۷۶	۰/۷۰۰۳	۰/۲۹۵۲	۰/۵۷۰۲	۰/۴۲۵۷	۰/۸۲۰۶	۰/۱۷۶۵
۰/۸۸۳۱	۰/۱۱۶۸	۰/۶۱۰۹	۰/۳۸۴۹	۰/۵۰۱۹	۰/۴۹۴	۰/۷۹۱۸	۰/۲۰۵۲
۰/۸۶۷۸	۰/۱۲۹۹	۰/۵۲۷۶	۰/۴۶۸۱	۰/۴۵۰۰	۰/۵۴۵۸	۰/۶۸۴۳	۰/۳۱۲۴
۰/۸۶۱۸	۰/۱۳۵۸	۰/۴۶۸۱	۰/۵۲۶۹	۰/۴۱۱۹	۰/۵۸۳۸	۰/۵۹۱۹	۰/۴۰۴۶
۰/۸۴۰۱	۰/۱۵۷۳	۰/۴۴۷	۰/۵۴۸۵	۰/۳۹۱	۰/۶۰۴۵	۰/۵۵۸۴	۰/۴۳۷۹
۰/۸۱۸۲	۰/۱۷۹	۰/۴۱۳۶	۰/۵۸۱۸	۰/۲۶۵۵	۰/۶۶۵۳	۰/۴۰۱۱	۰/۵۸۷۲
۰/۷۹۰۹	۰/۲۰۸۲	۰/۲۹۳۶	۰/۶۶۸۸	۰/۱۹۵	۰/۶۵۱۵	۰/۳۱۵	۰/۶۳۸
۰/۷۸۵۱	۰/۲۱۲	۰/۲۰۱۱	۰/۷۲۰۱	۰/۱۸۴۷	۰/۵۸۲۹	۰/۲۳۴۶	۰/۶۶۷۱
۰/۷۵۲۷	۰/۲۴۴۱	۰/۱۳۶۵	۰/۷۲۰۳	۰/۱۷۶۷	۰/۴۱۴۵	۰/۱۵۸۹	۰/۵۷۸۲
۰/۷۲۱۴	۰/۲۷۵۲	۰/۰۷۸۱	۰/۷۰۱۱	۰/۱۷۳۶	۰/۵۰۳۹	۰/۱۲۷۱	۰/۴۵۲۶
۰/۷۱۱۶	۰/۲۸۴۹	۰/۰۷۳۸	۰/۶۳۷۸	۰/۱۶۱۳	۰/۳۲۱۵	۰/۱۰۱۹	۰/۳۷۲۳
۰/۶۸۷۹	۰/۳۰۶۶	۰/۰۶۸۵	۰/۵۵۷۲	۰/۱۵۵۸	۰/۲۸۹۵	۰/۰۸۵۵	۰/۲۹۳۵
۰/۵۱۱۸	۰/۴۸۴۵	۰/۰۶۸۱	۰/۵۲۸۲	۰/۱۴۵۱	۰/۲۵۳۶	۰/۰۵۱۵	۰/۲۲۰۹
۰/۴۰۲۶	۰/۵۹۳۷	۰/۰۶۷۹	۰/۴۰۱۹	۰/۱۲۱۸	۰/۲۱۱۹	۰/۰۴۵۹	۰/۲۰۹۹
۰/۳۱۲۷	۰/۶۸۴۳	۰/۰۶۷۴	۰/۳۴۱۸	۰/۰۹۸۴	۰/۱۶۷۸	۰/۰۳۴۹	۰/۱۵۸۴
۰/۱۸۲۱	۰/۷۸۴۲	۰/۰۶۶۱	۰/۳۱۲۵	۰/۰۷۵۹	۰/۱۱۳۶	۰/۰۲۶۹	۰/۱۷۹۹
۰/۱۴۵۱	۰/۸۰۰۲	۰/۰۶۴۶	۰/۲۷۶۹	۰/۰۶۱۲	۰/۰۹۸۷	۰/۰۲۰۸	۰/۱۰۴۵

ادامه جدول ۲

۰/۰۹۸۸	۰/۱۱۸۸	۰/۰۶۳۳	۰/۲۱۶۸	۰/۰۵۵	۰/۰۶۱	۰/۰۱۸۹	۰/۱۰۰۱
۰/۰۸۳۲	۰/۷۶۱۷	۰/۰۶۲۸	۰/۱۶۵۵	۰/۰۱۰۹	۰/۰۳۲۲	۰/۰۱۴۲	۰/۰۷۲۸
۰/۰۸۳۴	۰/۳۳۹	۰/۰۶۱۶	۰/۱۲۴۹	۰/۰۰۹۷	۰/۰۰۹۶	۰/۰۱۰۶	۰/۰۴۰۳
۰/۰۸۰۶	۰/۴۶۹۵	۰/۰۵۸۸	۰/۰۹۲۵			۰/۰۰۴۱	۰/۰۲۷۱
۰/۰۶۷۷	۰/۵۸۹۱	۰/۰۵۲۶	۰/۰۳۵۶				
۰/۰۶۰۷	۰/۲۳۹۱	۰/۰۱۶۶	۰/۰۱۶۵				
۰/۰۴۱۱	۰/۲۰۱۷						
۰/۰۳۵۹	۰/۲۰۰۴						
۰/۰۳۴۴	۰/۱۵۷۸						
۰/۰۳۲۵	۰/۱۵۴۲						
۰/۰۳۰۵	۰/۱۳۵۶						
۰/۰۲۹۵	۰/۱۲۱۶						
۰/۰۱۸۹	۰/۰۹۴۲						
۰/۰۱۶۱	۰/۰۵۳۳						
۰/۰۰۶۴	۰/۱۸۴۰						

عدم قطعیت‌های استاندارد: $u(p) = 1 \text{ kPa}$ و $u(w) = 0055/0$ ، $g \cdot \text{cm}^{-3} 0008/0 = T = 05/0 \text{ K}$ ، $u(\rho)$

جدول ۳ ترکیب حلالیت و ضرایب شکست متناظر فاز غنی از بنزن (n_D^I) و فاز غنی از حلال اتکتیک (n_D^{II}) برای سیستم (هپتان (۱) - بنزن (۲) - حلال اتکتیک - اوره (۳))، در دمای $298/15 \text{ K}$ و فشار 101 kPa

فاز بالا (فاز غنی از حلال اتکتیک)				فاز پایین (فاز غنی از حلال اتکتیک)			
ω_{11}	ω_{21}	ω_{31}	n_D^I	ω_{13}	ω_{23}	ω_{33}	n_D^{II}
(ChCl-Urea (3)-(Benzene (2)-(Heptane (1							
۰/۹۸۹۵	۰/۰۱۰۴	۰/۰۰۰۱	۱/۳۸۸۱	۰/۰۶۰۷	۰/۲۹۹۱	۰/۶۴۰۲	۱/۴۹۶۶
۰/۹۶۸۳	۰/۰۳۱۶	۰/۰۰۰۱	۱/۳۸۹۴	۰/۰۴۴۱	۰/۲۰۱۷	۰/۷۵۴۲	۱/۴۹۸۹
۰/۹۵۰۱	۰/۰۴۸۷	۰/۰۰۱۳	۱/۳۹۲۷	۰/۰۳۹۵	۰/۲۰۰۴	۰/۷۰۳۷	۱/۴۹۹۹
۰/۹۴۵۴	۰/۰۵۳۳	۰/۰۰۱۳	۱/۳۹۵۰	۰/۰۳۴۴	۰/۱۸۷۸	۰/۷۷۷۸	۱/۵۰۰۱
۰/۹۳۸۲	۰/۰۶۰۳	۰/۰۰۱۳	۱/۳۹۹۸	۰/۰۲۲۵	۰/۱۵۴۲	۰/۸۱۳۳	۱/۵۰۰۲
۰/۹۱۲۱	۰/۰۸۶۲	۰/۰۰۱۷	۱/۴۰۱۸	۰/۰۲۰۵	۰/۱۳۵۶	۰/۸۳۰۹	۱/۵۰۰۱
۰/۹۱۰۶	۰/۰۸۷۶	۰/۰۰۱۸	۱/۴۰۵۱	۰/۰۱۵۰	۰/۱۲۱۶	۰/۸۴۸۹	۱/۵۰۱۰
۰/۸۹۰۱	۰/۱۰۷۸	۰/۰۰۲۱	۱/۴۰۸۸	۰/۰۱۵۹	۰/۰۹۴۲	۰/۸۸۶۹	۱/۵۰۲۳
۰/۸۶۷۸	۰/۱۲۹۹	۰/۰۰۲۳	۱/۴۰۹۵	۰/۰۱۶۱	۰/۰۵۳۳	۰/۹۳۰۶	۱/۵۰۲۳
۰/۸۶۱۸	۰/۱۳۵۸	۰/۰۰۲۴	۱/۴۰۳۹	۰/۰۰۹۴	۰/۰۱۸۲	۰/۹۷۵۲	۱/۵۰۴۲
۰/۸۴۰۱	۰/۱۵۷۳	۰/۰۰۲۶	۱/۴۱۰۷				
۰/۸۱۸۲	۰/۱۷۹۰	۰/۰۰۲۸	۱/۴۹۰۲				
۰/۷۹۰۹	۰/۲۰۶۲	۰/۰۰۲۹	۱/۴۱۴۵				
۰/۷۸۵۱	۰/۲۱۲۰	۰/۰۰۲۹	۱/۴۹۹۷				
۰/۷۸۲۷	۰/۲۴۴۱	۰/۰۰۳۲	۱/۴۹۸۸				
۰/۷۲۱۴	۰/۲۷۵۲	۰/۰۰۳۴	۱/۴۱۹۸				
۰/۷۱۱۶	۰/۲۸۴۹	۰/۰۰۳۵	۱/۴۲۰۰				
۰/۶۹۸۷	۰/۳۰۶۶	۰/۰۰۳۷	۱/۴۹۰۲				
۰/۶۲۸۳	۰/۳۶۷۸	۰/۰۰۳۹	۱/۴۲۳۴				

ادامه جدول ۳

(ChCl-1,2Propanediol (3 - (Benzene (2 - (Heptane (1								
۰/۹۸۰۹	۰/۰۱۷۳	۰/۰۰۱۸	۱/۳۸۹۱		۰/۰۶۷۹	۰/۴۰۱۹	۰/۵۳۰۲	۱/۴۷۱۵
۰/۹۶۵۸	۰/۰۳۲۳	۰/۰۰۱۹	۱/۳۹۰۸		۰/۰۶۱۴	۰/۳۴۱۶	۰/۵۹۰۸	۱/۴۶۹۲
۰/۹۲۴۸	۰/۰۷۳۱	۰/۰۰۲۱	۱/۷۹۵۴		۰/۰۶۶۱	۰/۳۱۲۵	۰/۶۲۱۴	۱/۴۶۸۷
۰/۸۹۹۲	۰/۰۹۸۲	۰/۰۰۲۶	۱/۳۹۵۷		۰/۰۶۴۶	۰/۲۷۶۹	۰/۶۵۶۵	۱/۴۶۶۳
۰/۸۵۲۵	۰/۱۴۴۲	۰/۰۰۳۳	۱/۴۰۳۷		۰/۰۶۳۳	۰/۲۱۶۸	۰/۷۱۹۹	۱/۴۶۴۲
۰/۷۹۶۸	۰/۲۰۱۶	۰/۰۰۳۶	۱/۴۱۰۲		۰/۰۶۲۸	۰/۱۸۵۵	۰/۷۵۱۷	۱/۴۰۳۱
۰/۷۶۰۴	۰/۲۳۵۸	۰/۰۰۳۸	۱/۴۱۴۴		۰/۰۶۱۶	۰/۱۲۴۹	۰/۸۱۳۵	۱/۴۶۰۷
۰/۷۰۰۸	۰/۲۹۵۲	۰/۰۰۴۰	۱/۴۲۰۷		۰/۰۵۸۸	۰/۰۹۲۵	۰/۸۴۸۷	۱/۴۵۹۵
۰/۶۱۰۹	۰/۳۸۴۹	۰/۰۰۴۲	۱/۴۳۲۱		۰/۰۵۲۶	۰/۰۳۵۶	۰/۹۱۸۰	۱/۴۵۷۵
۰/۵۲۷۴	۰/۴۶۸۱	۰/۰۰۴۳	۱/۴۴۰۶		۰/۰۱۸۶	۰/۰۱۶۵	۰/۹۶۴۹	۱/۴۵۷۲
۰/۴۶۸۷	۰/۵۲۶۹	۰/۰۰۴۴	۱/۴۴۷۴					
۰/۴۴۷۰	۰/۵۴۸۵	۰/۰۰۴۵	۱/۴۵۰۷					
۰/۴۱۳۶	۰/۵۸۱۸	۰/۰۰۴۶	۱/۴۵۳۶					
(ChCl-Ethylene Glycol (3 - (Benzene (2 - (Heptane (1								
۰/۹۳۵۳	۰/۰۶۲۵	۰/۰۰۲۳	۱/۳۹۰۲		۰/۱۹۲۳	۰/۳۲۱۵	۰/۴۸۶۱	۱/۴۶۳۹
۰/۹۲۰۱	۰/۰۷۷۶	۰/۰۰۲۳	۱/۳۹۶۰		۰/۱۷۸۸	۰/۲۸۹۵	۰/۵۳۱۷	۱/۴۶۴۲
۰/۹۰۸۷	۰/۰۸۸۷	۰/۰۰۲۶	۱/۳۹۶۶		۰/۱۴۵۱	۰/۲۵۳۶	۰/۶۰۱۳	۱/۴۶۵۸
۰/۹۰۳۷	۰/۰۵۳۴	۰/۰۰۲۹	۱/۳۹۷۷		۰/۱۲۱۱	۰/۲۱۱۱	۰/۶۶۶۳	۱/۴۶۶۳
۰/۸۰۱۹	۰/۱۹۵۰	۰/۰۰۳۱	۱/۴۰۰۲		۰/۰۹۸۴	۰/۱۶۷۸	۰/۷۳۳۷	۱/۴۶۷۰
۰/۷۱۵۶	۰/۲۸۳۱	۰/۰۰۳۳	۱/۴۱۹۵		۰/۰۷۵۹	۰/۱۱۳۶	۰/۸۱۰۵	۱/۴۶۷۲
۰/۶۴۰۸	۰/۳۵۵۵	۰/۰۰۳۷	۱/۴۲۱۱		۰/۰۶۱۲	۰/۰۹۸۷	۰/۸۴۰۱	۱/۴۶۷۳
۰/۵۷۰۲	۰/۴۲۵۷	۰/۰۰۴۱	۱/۴۳۵۸		۰/۰۵۳۰	۰/۰۶۱۰	۰/۸۵۴۰	۱/۴۶۷۳
۰/۵۰۱۹	۰/۴۹۴۰	۰/۰۰۴۱	۱/۴۳۹۸		۰/۰۱۰۹	۰/۰۳۲۲	۰/۹۵۶۹	۱/۴۷۰۰
۰/۴۵۰۰	۰/۵۴۵۸	۰/۰۰۴۲	۱/۴۴۹۶		۰/۰۰۹۷	۰/۰۰۹۶	۰/۹۸۰۷	۱/۴۷۱۰
۰/۴۱۱۹	۰/۵۸۳۸	۰/۰۰۴۳	۱/۴۵۰۲					
۰/۳۹۱۰	۰/۶۰۴۵	۰/۰۰۴۵	۱/۴۵۶۲					
(ChCl-Glycerol (3 - (Benzene (2 - (Heptane (1								
۰/۹۸۳۰	۰/۰۱۴۷	۰/۰۰۲۳	۱/۳۶۸۹		۰/۰۸۵۵	۰/۲۹۳۵	۰/۶۲۱۱	۱/۴۸۲۰
۰/۹۷۵۷	۰/۰۲۱۹	۰/۰۰۲۳	۱/۳۸۹۸		۰/۰۵۱۵	۰/۲۲۰۹	۰/۷۲۷۶	۱/۴۶۴۲
۰/۹۶۲۲	۰/۰۳۵۴	۰/۰۰۲۴	۱/۳۹۱۲		۰/۰۴۵۹	۰/۲۰۹۹	۰/۷۴۴۲	۱/۴۸۴۵
۰/۹۴۶۵	۰/۰۵۱۰	۰/۰۰۲۵	۱/۳۹۲۳		۰/۰۳۴۹	۰/۱۵۸۴	۰/۸۰۶۷	۱/۴۸۴۷
۰/۹۲۴۳	۰/۰۷۳۰	۰/۰۰۲۰	۱/۳۹۵۵		۰/۰۲۶۹	۰/۱۷۹۹	۰/۷۹۳۱	۱/۴۸۴۹
۰/۹۰۳۳	۰/۰۸۸۱	۰/۰۰۲۶	۱/۳۹۹۶		۰/۰۲۰۸	۰/۱۰۴۵	۰/۸۷۴۷	۱/۴۶۹۰
۰/۸۷۶۶	۰/۱۲۰۶	۰/۰۰۲۸	۱/۴۰۱۰		۰/۰۱۸۹	۰/۱۰۰۱	۰/۸۹۱۰	۱/۴۶۵۲
۰/۸۲۰۶	۰/۱۷۶۵	۰/۰۰۲۹	۱/۴۰۹۰		۰/۰۱۴۲	۰/۰۷۲۸	۰/۹۱۲۹	۱/۴۸۵۸
۰/۷۹۱۸	۰/۲۰۵۲	۰/۰۰۳۰	۱/۴۱۰۶		۰/۰۱۰۶	۰/۰۴۰۳	۰/۹۴۹۲	۱/۴۸۹۸
۰/۶۸۴۳	۰/۳۱۳۴	۰/۰۰۳۳	۱/۴۲۲۹		۰/۰۰۴۱	۰/۰۲۷۱	۰/۹۶۸۸	۱/۴۸۴۱
۰/۵۹۱۹	۰/۴۰۴۶	۰/۰۰۳۵	۱/۴۳۰۱					
۰/۵۵۸۴	۰/۴۳۷۹	۰/۰۰۳۷	۱/۴۳۷۲					

عدم قطعیت‌های استاندارد: $u(p) = 1\text{kpa}$, $u(T) = 0.05\text{ K}$, $u(\rho) = 0.0008\text{g. cm}^{-3}$, $u(w) = 0.0055$

مدل ترمودینامیکی است. متداول ترین مدلی که در طراحی و بهینه‌سازی فرآیندها استفاده می‌شود، مدل ترمودینامیکی NRTL است. مدل ضریب اکتیویته NRTL که در این بخش استفاده شده است به صورت زیر است [۱۶]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{j=1}^m G_{ji} X_j} + \sum_{j=1}^m \frac{X_j G_{ij}}{\sum_{i=1}^m G_{ij} X_i} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m X_r \tau_r G_{rj}}{\sum_{i=1}^m G_{ji} X_j} \right) \quad (6)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (7)$$

که در این رابطه X_i جزء مولی ترکیب، Y_i ضریب اکتیویته جزء i است. τ_{ij} پارامتر تعادلی دو جزء بین اجزای i و j است که از همبستگی نتایج تجربی و مدل ترمودینامیکی به دست می‌آید. α_{ij} ضریب غیر تصادفی است که در این محاسبات به صورت ثابت و برابر با ۰/۲۸ در نظر گرفته شده است. برای به دست آوردن پارامترهای مدل از نتایج LLE، از تابع هدف زیر برای تخمین پارامترهای تنظیمی مدل NRTL استفاده شده است.

$$OF = \sum_{K=1}^N \sum_{J=1}^2 \sum_{i=1}^3 (X_{ijk}^{exp} - X_{ijk}^{cal})^2 \quad (8)$$

که در این رابطه، N خطوط رابط (tie-line)، X^{exp} و X^{cal} اجزای مولی تجربی و محاسباتی، i ، j و k به ترتیب نشان‌دهنده تعداد اجزا، فاز و خطوط رابط هستند. با توجه به تعداد اجزای موجود در سامانه می‌توان بیان داشت که مدل دارای ۶ پارامتر تنظیمی است. پارامترهای تنظیمی مدل NRTL بین اجزای هپتان و بنزن $\Delta g_{12}, \Delta g_{21}$ از منابع اخذ شده و در این کار به عنوان پارامترهای تنظیمی در نظر گرفته شده است [۱۷].

$$\Delta g_{ij} = \Delta g_{ij}^c + \Delta g_{ij}^T (T - 273.15) \quad (9)$$

به منظور تخمین پارامترهای تنظیمی این مدل از بهینه‌سازی تابع معیار انحراف جذر مجموع مربعات (%RMSD) استفاده شد:

$$rmsd = \sqrt{\frac{\sum_{K=1}^n \sum_{J=1}^2 \sum_{i=1}^3 (X_{ijk}^{exp} - X_{ijk}^{cal})^2}{6n}} \quad (10)$$

سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره سیستم‌های سه‌تایی (بنزن-هپتان-حلال‌های اتکتیک عمیق) با استفاده از روابط همبستگی اتمر-توماس و هند ثابت شد. این روابط به صورت زیر نوشته می‌شوند [۱۴]:

$$\ln[(1-\omega_{33})/\omega_{33}] = a + b \ln[(1-\omega_{33})/\omega_{33}] \quad (1)$$

$$\ln(\omega_{21}/\omega_{11}) = c + d \ln(\omega_{23}/\omega_{33}) \quad (2)$$

که در آن حلال اتکتیک و هیدروکربن به ترتیب با زیرنویس‌های ۱ و ۳ نشان داده می‌شوند. کسرهای وزنی بنزن و DES در فازهای غنی از هیدروکربن‌ها و DES به ترتیب با ω_{11} و ω_{33} نشان داده می‌شوند. پارامترهای a, b, c, d ثابت هستند که به صورت پارامتر تنظیمی در نظر گرفته می‌شوند. همچنین ضرایب توزیع و گزینش‌پذیری برای فازها به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\beta_i = \frac{\chi_i^{extract}}{\chi_i^{raffinate}} \quad (3)$$

$$S_{ij} = \frac{(\chi_i^{extract} / \chi_i^{raffinate})}{(\chi_j^{extract} / \chi_j^{raffinate})} \quad (4)$$

در حالی که $X_i^{extract}$ و $X_i^{raffinate}$ به ترتیب نشان‌دهنده کسر مولی جزء i (ترکیب استخراج شونده) در فاز استخراج شده و خوراک است. $X_j^{raffinate}$ و $X_j^{extract}$ نیز نشان‌دهنده کسر مولی جزء j (ترکیب هیدروکربن) در فاز استخراج شده و خوراک است.

مدل‌سازی ترمودینامیکی

مدل‌سازی ترمودینامیکی توسط مدل NRTL انجام شده است. این مدل به عنوان یکی از مهم‌ترین مدل‌های شبیه‌سازی در تعادلات فاز مایع-مایع^۱ (LLE) مورد استفاده قرار می‌گیرد. پارامترهای مدل با استفاده از داده‌های تجربی با همبستگی نتایج تجربی و مدل ترمودینامیکی به دست می‌آید. برای محاسبه اجزای مولی از رابطه زیر استفاده می‌شود [۱۵]:

$$X_i^I Y_i^I = X_i^{II} Y_i^{II} \quad (5)$$

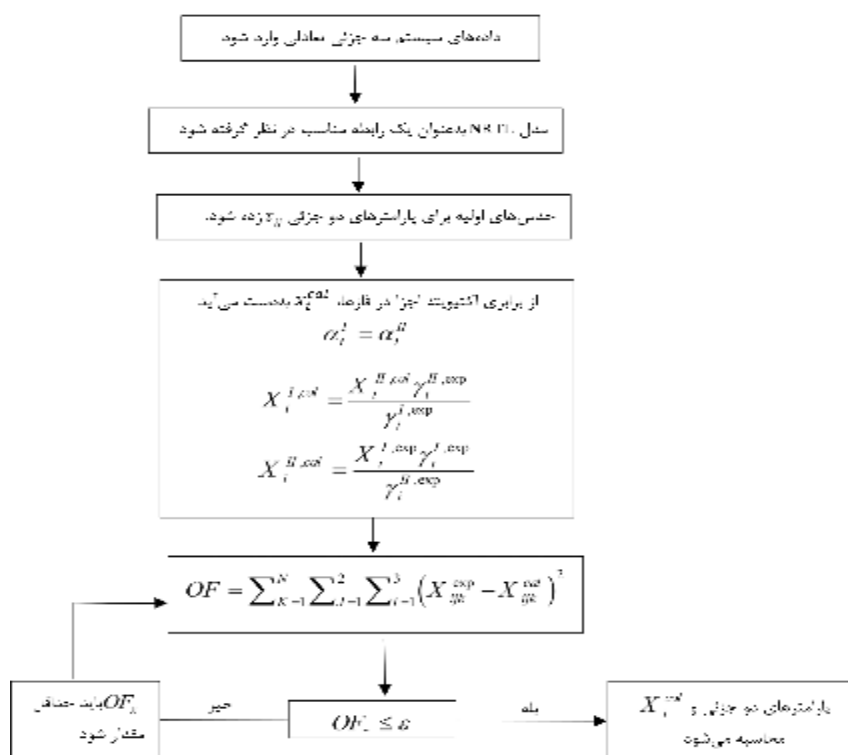
که در این رابطه جزء مولی، ضریب اکتیویته و بالانویس I و II مربوط به فازهای بالا و پایین است. مهم‌ترین نقطه کلیدی این معادله انتخاب

در این رابطه، X^{cal} و X^{exp} به ترتیب داده‌های تجربی و محاسباتی را نشان می‌دهند و همچنین، n تعداد خطوط رابط هستند. زیروندهای i و z و K نیز به ترتیب بیان‌کننده تعداد اجزا، تعداد فازها و تعداد خطوط رابط می‌باشد. به‌منظور درک بهتر از فرآیند مدل‌سازی، الگوریتم محاسبات مدل در شکل ۱ آورده شده است.

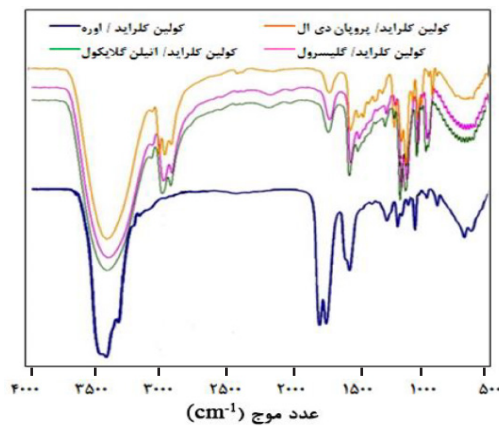
بحث و نتیجه‌گیری
خواص فیزیکی و ساختاری حلال‌های اتکتیک

شکل ۲ طیف FTIR حلال‌های اتکتیک استفاده شده در کار پژوهشی حاضر را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده با یافته‌های FTIR که قبلاً توسط تحقیقات مختلف بر روی حلال‌های اتکتیک عمیق مبتنی بر کولین کلراید به‌دست آمده بود، مطابقت کامل دارند [۱۸]. ارتعاشات کششی گروه NH_2 اوره در محدوده 3202 تا 3400 cm^{-1} قرار دارد [۱۹]. ارتعاشات کششی مربوط به گروه $C=O$ را می‌توان در $1620-1668$ cm^{-1} مشاهده کرد [۲۰].

خمشی گروه CH_3 در عدد موج 1400 cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیک ناحیه 1500 cm^{-1} متعلق به گروه $C-N$ است. نوار جذب مرتبط با ارتعاش خمشی $C-C-O$ در حدود 1900 cm^{-1} قرار می‌گیرد. پیک ظاهر شده در محدوده $3300 - 3400$ cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های OH گلیسرول، 1 و 2 - پروپان دی ول و اتیلن گلیکول نسبت داده می‌شود [۲۱]. پیک جذب در 3160 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه OH پس از تشکیل یک حلال اتکتیک اشاره دارد. ارتعاش گروه $N-H$ کولین کلرید نیز در 3200 cm^{-1} قابل مشاهده است [۲۲]. ارتعاشات گروه‌های $C-H$ در حدود 2900 cm^{-1} دیده می‌شود. نوار ارتعاش $C-O$ در حدود 2100 cm^{-1} یافت می‌شود. ارتعاشات خمشی پیوندهای $N-H$ و $C-N$ به ترتیب در 1730 و 1435 cm^{-1} قرار دارند [۲۳]. نتایج مربوط به خواص فیزیکی حلال‌های اتکتیک سنتز شده نظیر pH ، ویسکوزیته، دانسیته، ضریب شکست در دمای K $298/15$ با خواص به‌دست آمده از مقالات دیگر در جدول ۴ با هم مقایسه شده‌اند.



شکل ۱ طرح واره محاسبات مدل NRTL



شکل ۲ طیف‌های FTIR مربوط به حلال‌های اتکتیک تهیه شده

جدول ۴ خواص فیزیکی حلال‌های اتکتیک مورد استفاده در تحقیق حاضر

مرجع	ضریب شکست		pH		ویسکوزیته (Pa.s)		دانسیته (g/cm ³)		HBA-HBD
	منابع	کار حاضر	منابع	کار حاضر	منابع	کار حاضر	منابع	کار حاضر	
[۱۳]	۱/۵	۱/۵۰۵	۱۰/۲۱	۱۰/۱	۰/۷۵۰	۰/۸۳۲	۱/۲۴	۱/۱۹۸	ChCl-Urea (1:2)
[۱۳]	۱/۳۹	۱/۴۶۰	۶/۷	۶/۸	۰/۰۳۶	۰/۰۸۴	۱/۰۴	۱/۰۷۷	ChCl-PG (1:3)
[۱۳]	۱/۴۶	۱/۴۷۰	۴/۹	۴/۹	۰/۰۴۸	۰/۰۵۵	۱/۱۲	۱/۱۱۶	ChCl-EG (1:2)
[۱۳]	۱/۴۸	۱/۴۸۶	۶/۰۱	۶/۰	۰/۳۰۱	۰/۴۶۱	۱/۱۸	۱/۱۸۳	ChCl-Gly (1:2)

طبقه‌بندی می‌شوند (شکل ۳).

گزینش‌پذیری و ضریب توزیع

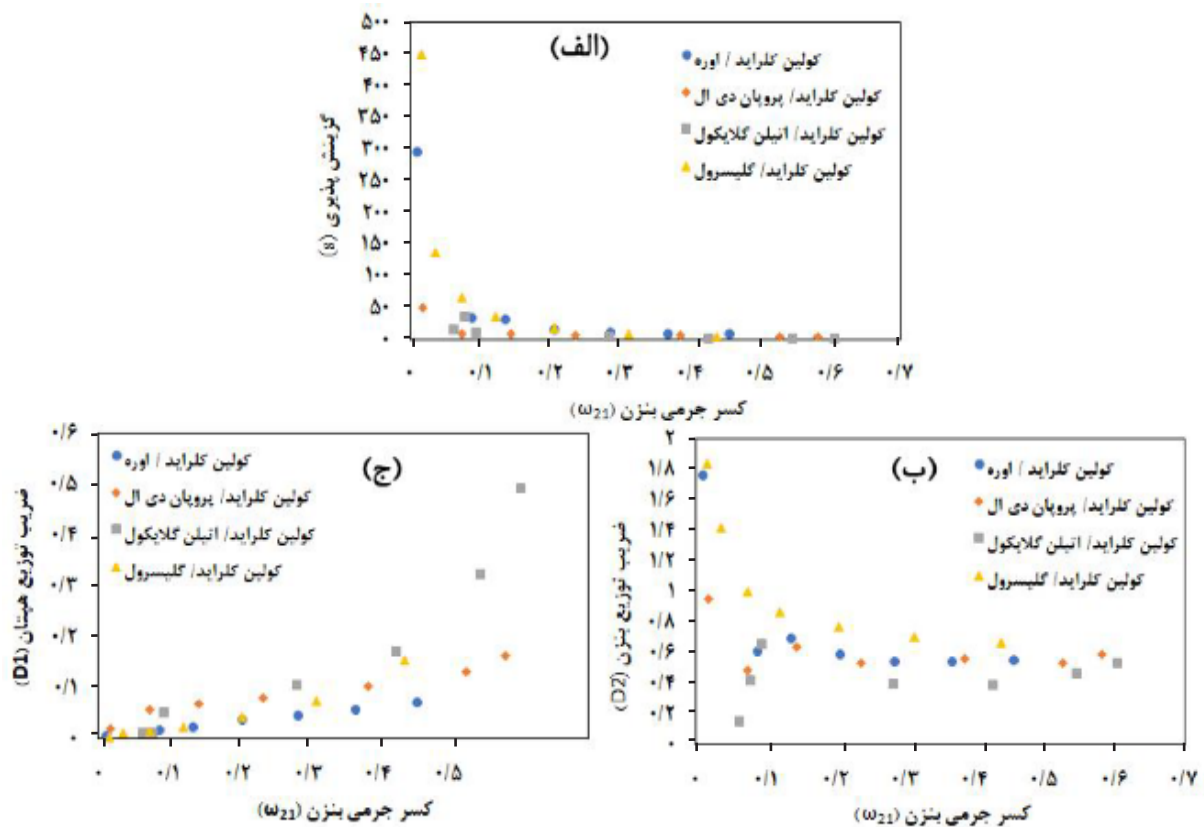
دو پارامتر گزینش‌پذیری (S) و فاکتور ضریب توزیع^۱ (β) کارآیی جداسازی سیستم بنزن-هپتان را نشان می‌دهد. در شکل ۴-الف روند تغییرات گزینش‌پذیری (S) برای جزء جرمی بنزن در چهار حلال اتکتیک نشان داده شده است. تصویر نشان می‌دهد که مقادیر پارامتر S سیستم‌های مورد مطالعه، با افزایش کسر مولی جزء جداشونده (بنزن) در فاز آلیفاتیک (هپتان) کاهش می‌یابد. مقادیر مربوط به فاکتور گزینش‌پذیری (S) برای حلال‌های حاوی اوره و گلیسرول بزرگتر از دو حلال دیگر می‌باشد که نشان‌دهنده مناسب بودن این حلال‌ها برای استخراج بنزن از ترکیب (بنزن - هپتان) می‌باشد.

لازم به ذکر است که برای اندازه‌گیری پارامترهای مذکور به ترتیب از دستگاه‌های pH متر مدل 837 (Metrohm, Netherlands)، ویسکومتر مدل SVM 3000 (Anton Paar, Austria) $0.0001 \Delta\eta/\eta$ براساس استاندارد ASTM D445، دانسیتومتر مدل KEM DA-100 (Japan) 0.03 mN.m براساس استاندارد ASTM D4053 و رفاکتومتر مدل nD= 0.0002 357 (Rudolph, USA) براساس استاندارد ASTM D1218 استفاده شده است.

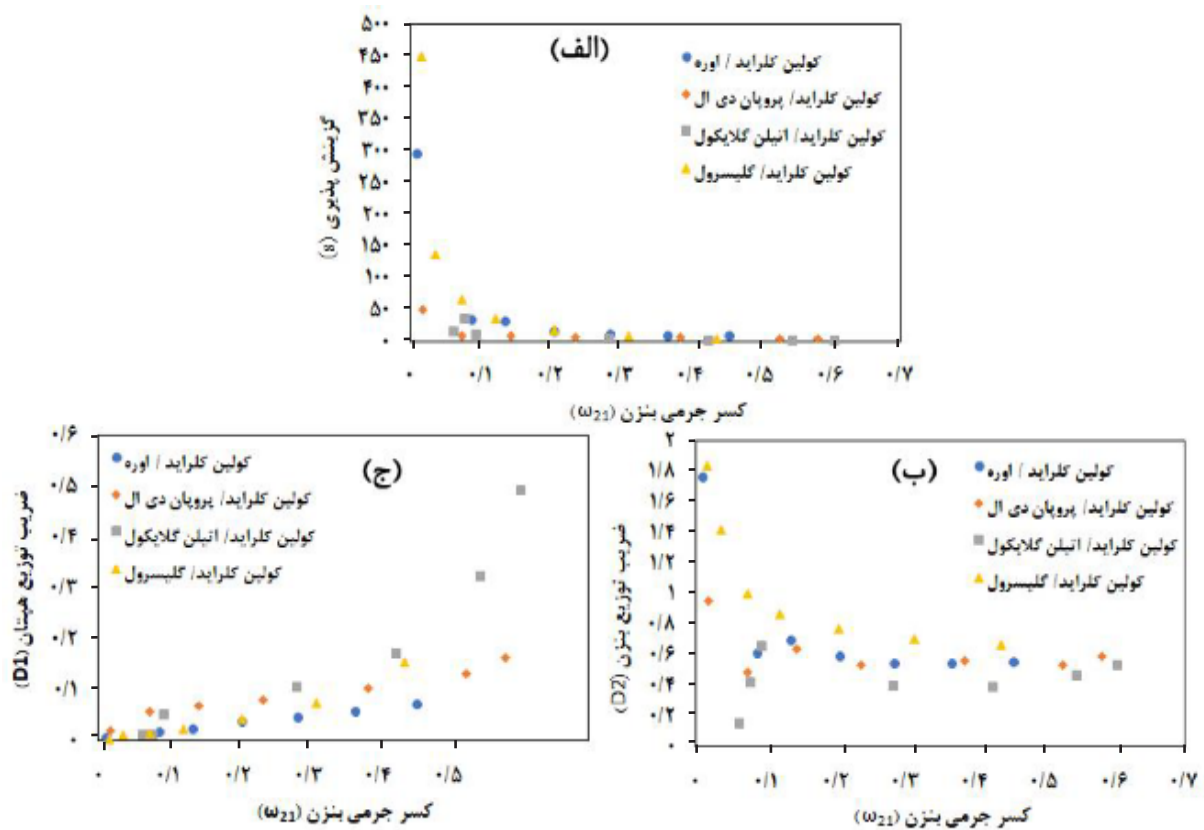
حلالیت

به‌منظور تعیین منحنی حلالیت در منطقه غنی از هیدروکربن، تیتراسیون ترکیب دوتایی (بنزن-هپتان) با استفاده از چهار حلال اتکتیک ChCl/PG، ChCl/Gly، ChCl/EG و Urea/ChCl انجام شد. نتایج نشان می‌دهند که محلول‌های دوتایی شامل (بنزن - هپتان)، (DES - هپتان) دارای قابلیت امتزاج کامل هستند و می‌توان نتیجه گرفت که سیستم‌ها در گروه تعادل مایع-مایع از نوع ۱

1. Distribution Ratio



شکل ۳ نمودار فازی سیستم‌های سه جزئی بنزن (۱)- هپتان (۲) - حلال اتکتیک (۳) در دمای ۲۹۸/۱۵ k و فشار ۱۰۱ kPa



شکل ۴ روند تغییرات (الف) فاکتور گزینش پذیری حلال‌ها، (ب) ضریب توزیع بنزن و (ج) ضریب توزیع هپتان به صورت تابعی از کسر جرمی بنزن در دمای ۲۹۸/۱۵ k و فشار ۱۰۱ kPa (n=3)

ضریب توزیع میان حلال‌های مختلف، به قطبیت و اثرات متقابل حلال‌ها و حل‌شونده‌ها نسبت داده می‌شود [۲۵]. به‌منظور تأکید کردن بر کارایی بهتر سیستم جداسازی بنزن / هپتان با استفاده از حلال‌های اتکتیک مذکور، مقایسه داده‌های ضرایب توزیع و گزینش‌پذیری کار پژوهشی حاضر و داده‌های موجود در منابع علمی در **جدول ۵** آورده شده است.

سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره سیستم

سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره سیستم سه جزئی بنزن- هپتان - حلال‌های اتکتیک با استفاده از روابط اوتمر- تویپاس و هند مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های آزمون اوتمر- تویپاس و هند در $k = 298/15$ در **جدول ۶** آورده شده است. مقادیر قابل قبول ضرایب همبستگی و خطی بودن این نمودارها ($R^2 \approx 1$)، بیانگر سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره می‌باشند.

مدل ترمودینامیکی و شبیه‌سازی مقادیر تجربی

خطوط گره سیستم بنزن- هپتان

شکل ۵ خطوط رابط حاصل از نتایج آزمایشگاهی و مدل‌سازی NRTL برای سیستم بنزن / هپتان و چهار حلال اتکتیک را نشان می‌دهد.

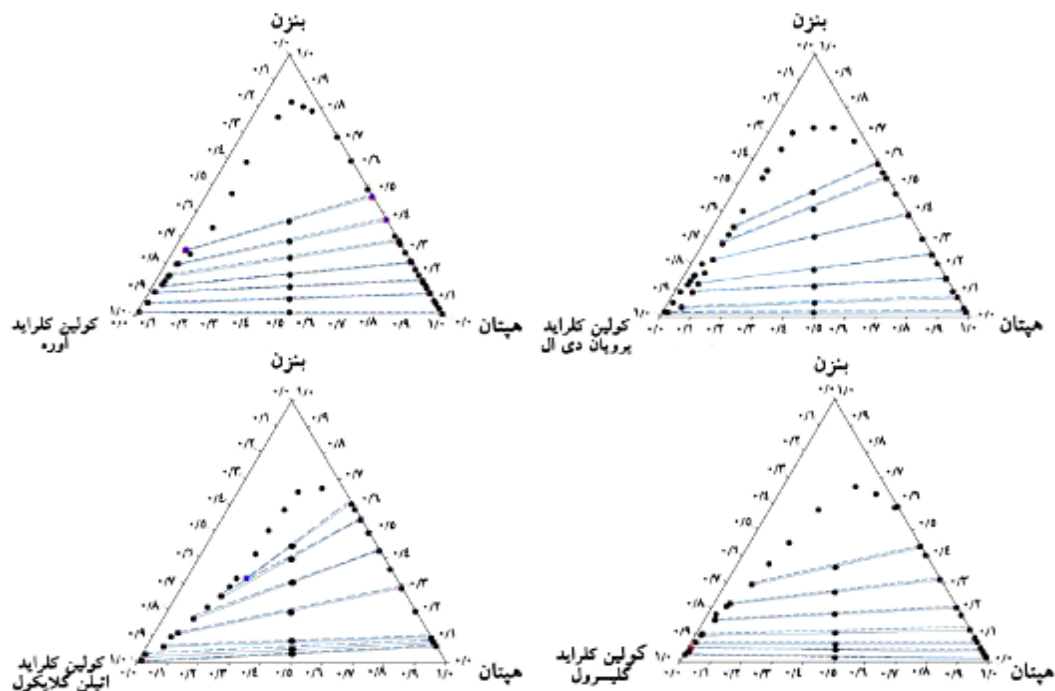
اگرچه پارامتر گزینش‌پذیری برای حلال‌های دیگر کمتر می‌باشد ولی همچنان از نظر عددی بزرگتر از واحد هستند. این مساله نشان می‌دهد که این حلال‌ها نیز کارایی لازم برای جداسازی بنزن از هپتان را دارند. دلیل بالاتر بودن فاکتور گزینش‌پذیری در حلال‌های حاوی اوره و گلسیروول را می‌توان به میزان تمایل بیشتر بنزن به این نوع از حلال‌های اتکتیک نسبت داد. زیرا وجود گروه‌های عاملی قطبی در این مولکول‌ها (از طریق ایجاد قطبیت و ممان دوقطبی در بنزن و ایجاد برهم‌کنش ممان دوقطبی) موجب افزایش حلالیت بنزن می‌گردد [۲۴]. **شکل‌های (۴-ب و ۴-ج)** به ترتیب روند تغییر ضریب توزیع بنزن و هپتان در چهار حلال اتکتیک (سه مرتبه تکرار) را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که مقادیر مربوط به فاکتور ضریب توزیع در سیستم‌هایی که کولین کلراید/ گلسیروول به‌عنوان حلال استفاده شده است، بزرگتر از واحد است که نشان‌دهنده نیاز به مقادیر کمتری از حلال برای این جداسازی می‌باشد. درحالی‌که فاکتور ضریب توزیع برای سایر سیستم‌ها کمتر از واحد هستند که بیانگر این است که برای این جداسازی، نیاز به مقادیر بیشتری از حلال دارند. علت اصلی تفاوت فاکتور

جدول ۵ مقایسه ضرایب توزیع و گزینش‌پذیری طرح حاضر با داده‌های موجود در منابع علمی

مراجع	حداکثر ضریب گزینش‌پذیری	حداکثر ضریب توزیع	نوع سیستم
-----	۴۹/۶۵	۱/۸۴	کار پژوهشی حاضر استخراج بنزن از هپتان
[۲۶]	۱۵	۱/۲	استخراج بنزن از مخلوط سیکلوهگزان/ بنزن
[۲۷]	۸۹/۲۷	۱/۱۱	استخراج بنزن از مخلوط هگزان/ بنزن
[۲۸]	۹	۱/۶	استخراج تولوئن از مخلوط تولوئن/ سیکلوهگزان

جدول ۶ ثابت‌های روابط اوتر-توبیاس و هند برای سیستم بنزن-هیپتان-حلال اتکتیک در دمای ۲۹۸/۱۵ k و فشار

سیستم سه‌تایی		
R ²	b	a
ثابت رابطه اوتر-توبیاس		
۰/۹۸۵۷	۰/۶۳۹۱	-۰/۸۸۱۲
۰/۹۹۶۲	۰/۶۶۸۱	-۰/۶۶۳۸
۰/۹۰۸۵	۱/۰۳۹۵	-۰/۵۲۲۹
۰/۹۹۶۱	۰/۷۵۳۵	-۰/۳۹۳۲
ثابت رابطه هند		
۰/۹۸۳۶	۱/۴۵۹۴	۱/۴۶۵۸
۰/۹۸۸۱	۱/۲۰۷۱	۱/۰۵۳۱
۰/۹۰۷۶	۰/۸۵۴۳	۰/۷۳۲۴
۰/۹۹۶۱	۱/۴۰۹۴	۰/۹۰۷۲



شکل ۵ نمودار فازی سیستم‌های سه‌جزئی هیپتان (۱)-بنزن (۲)-حلال اتکتیک (۳) در دمای ۱۵/۲۹۸ k و فشار ۱۰۱ kPa

شده است شکل ۵ و میزان خطای گزارش شده مربوط به برازش پارامترها می‌باشد که به خطای شخصی و خطای دستگاهی نسبت داده می‌شود. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که مدل NRTL قادر است رفتار استخراج کامل را در تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی در کل محدوده غلظت نشان دهد.

نتایج Δg_{ij}^c و Δg_{ij} برای مدل NRTL سیستم هیپتان و بنزن در جدول ۷ گزارش شده است [۱۷]. همچنین، پارامترهای برهم‌کنش دوجزئی به‌همراه RMSD نیز در جدول ۸ آورده شده است. تنظیم پارامترها با استفاده از مدل‌سازی انجام شده برای همه ترکیب‌های بنزن-هیپتان و حلال‌های اتکتیک سنتز شده، به‌خوبی انجام

جدول ۷ نتایج Δg_{ij}^c و Δg_{ij} و برای مدل NRTL سیستم هپتان و بنزن

سیستم		Δ_{g12}^c	Δ_{g21}^c	Δ_{g12}^T	Δ_{g21}^T
(۱)	(۲)				
هپتان	بنزن	-۹۷/۸۹	۶۱۳/۶۳	-۲/۳۲۳۶	۰/۶۰۶۱

جدول ۸ پارامترهای برهم‌کنش دو جزئی (τ_{ij}, τ_{ji}) در مدل NRTL، ($\alpha=0.28$) و %RMSD برای سیستم هپتان-بنزن-حلال اتکتیک

i-j	τ_{ij}	τ_{ji}	rmsd%
هپتان - بنزن - کولین کلراید/اوره			
۱-۲	-۰/۲۶۳	۱/۰۶۱	۰/۳۷۹
۱-۳	۵/۹۸۴	۳/۲۲۴	
۲-۳	۳/۲۴۹	-۰/۵۷۲	
هپتان - بنزن - کولین کلراید/ پروپاندی ال			
۱-۲	-۰/۲۶۳	۱/۰۶۱	۰/۴۵۴
۱-۳	۵/۸۳۰	۲/۲۷۱	
۲-۳	۲/۹۹۱	-۰/۷۴۸	
هپتان - بنزن - کولین کلراید/ اتیلن گلایکول			
۱-۲	-۰/۲۶۳	۱/۰۶۱	۰/۶۸۹
۱-۳	۱۲/۷۲۴	۶/۱۵۳	
۲-۳	۲/۶۵۰	۰/۴۱۹	
هپتان - بنزن - کولین کلراید/ گلیسرول			
۱-۲	-۰/۲۶۳	۱/۰۶۱	۰/۳۷۳
۱-۳	۱۱/۷۴۸	۵/۲۳۹	
۲-۳	۴/۴۶۳	-۱/۲۰۱	

نتیجه‌گیری

در کار پژوهشی حاضر، تعادل مایع-مایع با ترسیم منحنی‌های دوفازی و خطوط رابط برای مخلوط‌های سه تایی (بنزن-هپتان-حلال اتکتیک) مورد بررسی قرار گرفت و شاخص‌های گزینش‌پذیری (S) و فاکتور ضریب توزیع (D) محاسبه شد. داده‌های تعادل استخراج نشان می‌دهند که در تمامی مخلوط‌های ارزیابی شده، پارامتر گزینش‌پذیری بالاتر از واحد است و همه حلال‌های اتکتیک عمیق‌سنتر شده (کولین کلراید/اوره، کولین کلراید/ ۲ا پروپان دی ال، کولین کلراید/ اتیلن گلایکول، کولین

کلراید/ گلیسرول) قابلیت جداسازی بنزن از هپتان را دارند. سازگاری داده‌های به‌دست آمده از روابط اوتمر-تویاس و هند، با استفاده از ضرائب همبستگی $R^2 \approx 1$ ، برای سیستم‌های مطالعه شده تایید گردید. مقادیر پایین %RMSD نشان‌دهنده دقت و کارایی این مدل می‌باشد که شبیه‌سازی داده‌های مورد مطالعه را به‌خوبی نشان می‌دهند. در نهایت، نتایج به‌دست‌آمده نشان دادند که حلال‌های اتکتیک می‌توانند انتخاب مناسبی برای تصفیه حلال‌های با ارزش صنعتی و همچنین جداسازی زباله‌های صنعتی حاوی ترکیبات بنزن و هپتان باشند.

تشکر و قدردانی

امیرکبیر (پلی تکنیک تهران) صمیمانه تشکر

نویسندگان از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی می نمایند.

مراجع

- [1]. AL-Muhandis, O., Mustafa, H. H., & Hallow, T. A. (2018). Improvement of Industrial Linear Alkyl Benzene for Detergents Production. *Kirkuk University Journal for Scientific Studies*, 13(1). doi: 10.32894/ku-jss.2018.143039.
- [2]. Wang, X., Xu, H., Zou, Y., Hu, W., & Wang, L. (2022). Mechanistic insight into separation of benzene and cyclohexane by extractive distillation using deep eutectic solvent as entrainer. *Journal of Molecular Liquids*, 368, 120780. doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120780.
- [3]. Zhang, Y., Xue, K., Li, H., Lian, S., Han, C., Zhu, Z., Lu, Y., Qi, J. and Wang, Y., 2023. Mechanism analysis and liquid-liquid equilibrium of methyl tert-butyl ether separation from petroleum wastewater azeotrope by green mixed solvent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), p.109389. doi.org/10.1016/j.jece.2023.109389.
- [۴]. بهروزی، ا.، کثیری، ن.، شیخی، م. (۱۳۹۸) و محمدی، ت.، بررسی آزمایشگاهی و شبیه‌سازی فرآیند میکروفیلتراسیون جریان متقاطع امولسیون نفت در آب با غشای سلولز استات. پژوهش نفت، ۲۹، (۹۸-۴)، ۱۱۱-۱۲۷. doi: 10.22078/pr.2019.3456.2588.
- [5]. Yang, F., Zhang, Q., Xin, H., Wu, T., & Zhang, Z. (2023). Liquid-liquid equilibrium measurement for the separation of n-propanol+ n-propyl acetate using imidazolium-based ionic liquids with different anions at T= 303.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 68(4), 936-944. doi.org/10.1021/acs.jced.2c00753.
- [6]. Anantharaj, R., & Banerjee, T. (2011). Fast solvent screening for the simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrication of diesel oil using ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(6), 2770-2785. doi.org/10.1021/je1011289.
- [7]. Plotka-Wasyłka, J., De la Guardia, M., Andruch, V., & Vílková, M. (2020). Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences. *Microchemical Journal*, 159, 105539. doi.org/10.1016/j.microc.2020.105539.
- [8]. Sulthan, R., Reghunadhan, A., & Sambhudevan, S. (2023). A new era of chitin synthesis and dissolution using deep eutectic solvents-comparison with ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 380, 121794. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121794.
- [9]. Sarıkaya, Y., Baykal, M., Önal, M., & Yener, N. (2013). Adsorption from n-heptane/benzene liquid mixture on acid leached bentonite powders. *Applied surface science*, 283, 678-682. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.164.
- [10]. Usman, M. A., Fagoroye, O. K., Ajayi, T. O., & Kehinde, A. J. (2021). Binary mixtures of choline chloride-based deep eutectic solvents as green extractants for the extraction of benzene from n-hexane. *Applied Petrochemical Research*, 11(2), 165-182.
- [11]. Rolińska, K., Jakubowska, E., Żmienko, M., & Łęczycka-Wilk, K. (2024). Choline chloride-based deep eutectic solvents as plasticizer and active agent in chitosan films. *Food Chemistry*, 444, 138375. doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138375.
- [12]. Chen, Y., Chen, W., Fu, L., Yang, Y., Wang, Y., Hu, X., Wang, F. and Mu, T., 2019. Surface tension of 50 deep eutectic solvents: effect of hydrogen-bonding donors, hydrogen-bonding acceptors, other solvents, and temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(28), pp.12741-12750. doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00867.
- [13]. Esfahani, H. S., Khoshshima, A., & Pazuki, G. (2020). Choline chloride-based deep eutectic solvents as green extractant for the efficient extraction of 1-butanol or 2-butanol from azeotropic n-heptane+ butanol mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 313, 113524. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113524.
- [14]. Tarighati, K., Naderifar, A., & Pazuki, G. (2024). Liquid-liquid equilibrium extraction method for 1-butanol/methylcyclohexane and acetonitrile/benzene azeotrope mixtures using multiple deep eutectic solvents based on choline chloride. *Methylcyclohexane and Acetonitrile/Benzene Azeotrope Mixtures Using Multiple Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride*. http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4662666.
- [15]. Xu, X., Liu, W., Li, M., Ri, Y., & Wang, Y. (2017). Ternary liquid-liquid equilibrium of azeotropes (ester+ alcohol) with different ionic liquids at T= 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(1), 532-538. doi.org/10.1021/acs.jced.6b00811.

[۱۶]. شکاری، ح.، زعفرانی معطر، م.، و محمدی، ب. () اثر حلال اوتکتیک عمیق کولین کلراید / N- فرمیل مورفولین روی استخراج مایع- مایع بنزن / تیوفن از نرمال هگزان. پژوهش نفت، ۲۹، (۹۸-۲)، ۱۳۹۸، ۱۹-۳۳. doi: 10.22078/pr.2019.3498.2595

- [17]. Fabries, J. F., Gustin, J. L., & Renon, H. (1977). Experimental measurements of phase equilibrium properties for systems containing n-heptane, benzene, N-methylpyrrolidone, and monoethanolamine. Representation by the NRTL equation. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 22(3), 303-308. doi.org/10.1021/jc60074a022.
- [18]. Song, X., Zhang, R., Xie, T., Wang, S., & Cao, J. (2019). Deep eutectic solvent micro-functionalized graphene assisted dispersive micro solid-phase extraction of pyrethroid insecticides in natural products. *Frontiers in Chemistry*, 7, 594. doi.org/10.3389/fchem.2019.00594.
- [19]. Ghanbari, M., Salavati-Niasari, M., & Mohandes, F. (2021). Injectable hydrogels based on oxidized alginate-gelatin reinforced by carbon nitride quantum dots for tissue engineering. *International journal of pharmaceuticals*, 602, 120660. doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120660.
- [20]. Ghanbari, M., Salavati-Niasari, M., & Mohandes, F. (2021). Thermosensitive alginate-gelatin-nitrogen-doped carbon dots scaffolds as potential injectable hydrogels for cartilage tissue engineering applications. *RSC advances*, 11(30), 18423-18431. doi: 10.1039/D1RA01496J.
- [21]. Zullaikah, S., Rachmaniah, O., Utomo, A. T., Niawanti, H., & Ju, Y. H. (2018). Green separation of bioactive natural products using liquefied mixture of solids. *Green Chemistry*, 1, 17-38.
- [22]. Jurić, T., Uka, D., Holló, B. B., Jović, B., Kordić, B., & Popović, B. M. (2021). Comprehensive physico-chemical evaluation of choline chloride-based natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 343, 116968. doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116968.
- [23]. Banjare, R. K., Banjare, M. K., Behera, K., Pandey, S., & Ghosh, K. K. (2020). Micellization behavior of conventional cationic surfactants within glycerol-based deep eutectic solvent. *ACS omega*, 5(31), 19350-19362. doi.org/10.1021/acsomega.0c00866.
- [24]. Hanke, C. G., Johansson, A., Harper, J. B., & Lynden-Bell, R. M. (2003). Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. *Chemical physics letters*, 374(1-2), 85-90. doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00703-6.
- [25]. Revelli, A. L., Mutelet, F., & Jaubert, J. N. (2010). Extraction of benzene or thiophene from n-heptane using ionic liquids. NMR and thermodynamic study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(13), 4600-4608. doi.org/10.1021/jp911978a.
- [26]. Salleh, Z., Wazeer, I., Mulyono, S., El-blidi, L., Hashim, M. A., & Hadj-Kali, M. K. (2017). Efficient removal of benzene from cyclohexane-benzene mixtures using deep eutectic solvents-COSMO-RS screening and experimental validation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 104, 33-44. doi.org/10.1016/j.jct.2016.09.002.
- [27]. Shekaari, H., Zafarani-Moattar, M. T., & Mohammadi, B. (2019). Effective extraction of benzene and thiophene by novel deep eutectic solvents from hexane/aromatic mixture at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 484, 38-52. doi.org/10.1016/j.fluid.2018.11.025.
- [28]. Khodabakhshitar, M., Bakhshi, H., & Rahimnejad, M. (2021). Separation of aromatics from a cyclic-aliphatic hydrocarbon using ethylene glycol and a choline chloride-based deep eutectic solvent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(10), 3919-3933. doi.org/10.1021/acs.jced.1c00581.