

اندازه‌گیری تجربی تعادل مایع-مایع مخلوط بنزن-هپتان-حلال‌های

اتکتیک عمیق به منظور استخراج بنزن از هپتان

کیوان طریقتی، عباس نادری فر، غلامرضا پازوکی*

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

ghpazuki@aut.ac.ir

چکیده

امروزه در صنایع نفت و پتروشیمی از حلال‌های اتکتیک عمیق به عنوان یک نسل جدید حلال‌های سبز و کارآمد برای جداسازی ترکیبات آزنوتروپ‌دار استفاده می‌شود. این حلال‌ها زیست‌سازگار بوده و از نظر اقتصادی مقرون‌بصرفه 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 به عنوان آروماتیک و آلیفاتیک نفتی به کمک حلال‌های اتکتیک عمیق سنتز شده (کولین کلراید/اوره، کولین کلراید/گلیسرول، کولین کلراید/اتیلن گلیکول، کولین کلراید/پروپان دی‌ال) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین مدلسازی ترمودینامیکی فرآیند استخراج به وسیله مدل ترمودینامیکی NRTL انجام شده است. نتایج حاصل از بررسی فرآیند استخراج بنزن از هپتان نشان دادند که گزینش‌پذیری حلال‌های اتکتیک عمیق بزرگتر از ۱ است و از نظر اقتصادی برای واحدهای صنعتی استخراج مناسب می‌باشد علاوه بر این ضریب توزیع بنزن در حلال‌های کولین کلراید/گلیسرول و کولین کلراید/اوره در حدود ۱/۸ می‌باشد که نشان دهنده نیاز به مقادیر کمتری از این حلال‌ها برای استخراج موثر بنزن از هپتان است. همچنین نتایج مدل‌سازی نشان داد مدل NRTL با دقت خوبی داده‌های تعادلی سامانه‌های مذکور را تطبیق می‌دهد چرا که مقادیر $RMSD\%$ برای سیستم‌های کولین کلراید/اوره، کولین کلراید/گلیسرول، کولین کلراید/اتیلن گلیکول، کولین کلراید/پروپان دی‌ال به ترتیب معادل با ۰/۳۷۹، ۰/۳۷۳، ۰/۶۸۹ و ۰/۴۵۴ است که نشان دهنده اختلاف حداقلی داده‌های شبیه‌سازی و تجربی است.

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

۱- مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک یکی از مواد اولیه پرکاربرد در صنایع پتروشیمی 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 مانند شوینده‌ها، روان‌کننده‌ها و مواد دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. جداسازی و استخراج آروماتیک‌ها از محصولات پالایش مانند نفت سفید، مساله‌ای بسیار مهم و پرچالشی در صنعت نفت می‌باشد. زیرا آروماتیک‌ها به راحتی با مخلوط‌های هیدروکربنی آلیفاتیک، آزتروپ تشکیل می‌دهند. آزتروپ به مخلوط‌هایی گفته می‌شود که مانند یک ترکیب خالص در فشار ثابت، دمای جوش ثابتی دارند [۲]. برای جداسازی آزتروپ‌ها می‌توان از روش‌های مختلفی نظیر استخراج مایع-مایع، روش‌های غشایی و روش‌های تقطیر بهبود یافته استفاده کرد [۳]. از میان این روش‌ها، استخراج مایع-مایع به عنوان یک روش اقتصادی‌تر و سازگارتر با محیط زیست طراحی شده است که بدلیل اختلاف در امتزاج پذیری در دو فاز مایع می‌باشد [۴]. انتخاب حلال مناسب نقش بسیار مهمی در فرایند استخراج مایع-مایع دارد. از مهم‌ترین ویژگی‌های حلال مناسب می‌توان 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 [۵]. حلال‌های اتکتیک عمیق^۱ (DES) به عنوان زیرگروهی از مخلوط‌های با دمای انتقال پایین^۲ (LTTMs)، پتانسیل بسیار زیادی برای جایگزینی ترکیبات آلی فرار دارند. حلال‌های اتکتیک عمیق (DES) در مقایسه با مایعات یونی (IL)، آسان‌تر، ارزان‌تر و سازگار با محیط زیست بوده و در عین حال خواص منحصر به فردی دارند [۶ و ۷].

بنزن و هپتان دو حلال پرمصرف هستند که بدلیل تمایل بالا به حل شدن در بیشتر مواد آلی، اغلب به عنوان حلال در صنایع دارویی و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنزن، هپتان و ترکیبات آن‌ها معمولاً در آزمایشگاه‌ها و مراکز آنالیز مواد استفاده می‌شوند و مقدار قابل توجهی از مخلوط آن‌ها بصورت ضایعات باقی می‌ماند [۸]. 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 آزتروپ‌های متمایز، مانع از جداسازی موثر توسط روش

¹ Deep eutectic Solvent

² Low-transition-temperature-mixtures

جداسازی استاندارد می‌شود. حلال‌های اتکتیک عمیق (DES) به عنوان یک جایگزین مقرون به صرفه، سبز و ایمن برای حلال‌های آلی فرار می‌تواند برای استخراج موثر بنزن از مخلوط هپتان مورد استفاده قرار گیرد [۹]. حلال‌های اتکتیک عمیق از طریق اختلاط و حرارت دادن یک یا چند پذیرنده پیوند هیدروژنی^۱ (HBAs) با یک یا چند دهنده پیوند هیدروژنی^۲ (HBDs) به دست می‌آیند [۱۰]. میزان خلوص حلال بدست آمده به خلوص اجزای جداگانه بستگی دارد [۱۱]. با در نظر گرفتن جنبه‌های اقتصادی و صنعتی، کولین کلرید (ChCl) به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی و اوره، گلیسرول (Gly)، ۱،۲- پروپان‌دی‌ال (PG) و اتیلن گلیکول (EG) به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی بهترین انتخاب برای تولید حلال‌های اتکتیک عمیق هستند که موجب می‌شود حلال‌های اتکتیک عمیق تولید شده مقرون بصره باشد. علاوه بر این، توانایی بالای این نوع حلال‌های اتکتیک عمیق برای استخراج بیشتر حلال‌های آلی، آن‌ها را به انتخاب مناسبی برای استفاده در فرآیند استخراج مخلوط‌های آزنوتروپی تبدیل کرده‌اند [۱۲].

در تحقیق حاضر قابلیت استخراج حلال‌های اتکتیک عمیق برای جداسازی بنزن از مخلوط‌های آزنوتروپی بنزن + هپتان مورد ارزیابی قرار گرفته و همزمان مدلسازی فرآیند استخراج به کمک مدل ترمودینامیکی NRTL انجام گرفته است. حلال‌های اتکتیک پایین 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 و ۲- پروپان‌دی‌ال به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی سنتز گردیده است. خواص فیزیکی حلال‌های اتکتیک سنتز شده ارزیابی شده و میزان استخراج هر کدام از مواد آروماتیک و آلیفاتیک به روش اندازه‌گیری ضرایب شکست تعیین شدند. به منظور مشخص کردن کیفیت استخراج انجام شده و همچنین مناسب بودن حلال‌های اتکتیک مورد استفاده در فرآیند استخراج، پارامترهای ضریب توزیع (β) و ضریب گزینش پذیری (S) محاسبه گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد لازم

همه مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش با رتبه 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،

¹ Hydrogen Bond Acceptor

² Hydrogen bond doner

بمدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا رطوبت موجود خشک گردد. مشخصات دقیق مواد استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات مواد استفاده شده در پژوهش حاضر

۲-۲- تهیه حلال‌های اتکتیک

بمنظور استخراج بنزن از مخلوط بنزن + هپتان، انواع مختلفی از حلال‌های اتکتیک عمیق تهیه شد. در این فرایند، گلیسرول، اوره، ۱،۲-پروپان‌دی‌ال و اتیلن گلیکول به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی انتخاب شدند، در حالی که کولین کلراید به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی استفاده شد. نسبت ایده آل 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 پایین، نسبت مولی ۱:۲ برای ChCl: EG، ChCl: Gly و ChCl: Urea و نسبت مولی ۱:۳ برای ChCl: PG باشد.

می-
در
هر یک

نام ماده	Cas نامبر	شرکت سازنده	میزان خلوص (درصد وزنی)
کولین کلراید	۶۷-۴۸-۱	سیگما آلدریج	≥۹۸٪
اوره	۵۷-۱۳-۶	سیگما آلدریج	≥۹۸٪
اتیلن گلیکول	۱۰۷-۲۱-۱	مرک	≥۹۹٪
۱ و ۲ پروپان دی ال	۵۷-۵۵-۶	مرک	≥۹۸٪
گلیسرول	۵۶-۸۱-۵	مرک	≥۹۹٪
بنزن	۷۱-۴۳-۲	سیگما آلدریج	≥۹۹٪
هپتان	۱۴۲-۸۲-۵	مرک	≥۹۹٪

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 ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با دور ۵۰۰ rpm مخلوط شدند تا مایع بی‌رنگ و شفاف تهیه شود.

۲-۳- فرایند استخراج مایع - مایع

فرایند استخراج با استفاده از حلال‌های اتکتیک در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین انجام می‌شود. بدین منظور مقدار مشخصی از هر کدام از حلال‌های اتکتیک به همراه بنزن و هپتان در داخل بالن ریخته شده و بمدت ۲ ساعت بر روی استیرر با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. پس از مرحله اختلاط هر کدام از نمونه‌ها بمدت ۲۴ ساعت (تا رسیدن به حالت تعادل) در انکوباتور قرار داده شد. نمونه‌ها پس از تعادل دوفاز شده و نمونه-برداری از فاز بالا و پایین انجام شد و تجزیه و تحلیل با استفاده از اندازه‌گیری ضرایب شکست صورت گرفت. کسر وزنی اجزا در نقاط پایانی تیتراسیون (به روش نقطه ابری در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین) در جدول ۱ آورده شده است. همچنین ترکیبات حلالیت و ضرایب شکست در جدول ۲ اشاره شده است.

سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره سیستم‌های سه تایی (بنزن + هپتان + حلال‌های اتکتیک عمیق) با استفاده از معادلات همبستگی اتمر - توماس و هند ثابت شد. این روابط به صورت زیر نوشته می‌شوند [۱۳]:

$$\ln[(1 - \omega_{23})/\omega_{23}] = a + b \ln[(1 - \omega_{11})/\omega_{11}] \quad (1)$$

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

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 و d ثابت هستند که بصورت پارامتر تنظیمی در نظر گرفته می‌شوند.

همچنین ضرایب توزیع و گزینش پذیری برای فازها بصورت زیر تعریف می‌شوند:

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

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

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

جدول ۱: اجزای وزنی اجزا در منحنی حلالیت سیستم هپتان + بنزن با چهار حلال اتکتیک در دمای

۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱۰۱ کیلوپاسکال

ChCl - Urea		ChCl - ۱,۲ 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	۰/۹۳۰۰	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	۰/۴۵	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
۰/۰۹۸۸	۰/۸۱۸۸	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	۰/۰۱۸۴						

Standard uncertainties are $u(T) = ۰/۰۵$ K, $u(p) = ۰/۰۰۰۸$ g. cm^{-3} , $u(w) = ۰/۰۰۵۵$, and $u(p) = ۱$ kPa.

جدول ۲: ترکیب حلالیت و ضرایب شکست متناظر فاز غنی از هپتان (n_D^I) و فاز غنی از حلال اتکتیک (n_D^{II}) برای

سیستم (هپتان (۱) + بنزن (۲) + حلال اتکتیک - اوره (۳))، در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱۰۱ کیلوپاسکال

فاز بالا (فاز غنی از حلال اتکتیک)				فاز پایین (فاز غنی از حلال اتکتیک)			
ω_{11}^*	ω_{21}	ω_{31}	n_D^I	ω_{12}	ω_{22}	ω_{32}	n_D^{II}

Heptane (1) + Benzene (2) + ChCl-Urea (3)

0.9895	0.104	0.001	13881	0.607	0.2991	0.6402	1.4966
0.9683	0.316	0.001	13894	0.441	0.2017	0.7542	1.4989
0.9501	0.487	0.013	13927	0.395	0.2004	0.7037	1.4999
0.9454	0.533	0.013	13950	0.344	0.1878	0.7778	1.5001
0.9382	0.603	0.013	13998	0.225	0.1542	0.8133	1.5003
0.9121	0.862	0.017	14018	0.205	0.1356	0.8309	1.5001
0.9106	0.876	0.018	14051	0.150	0.1216	0.8489	1.5010
0.8901	1.078	0.021	14088	0.159	0.0942	0.8869	1.5023
0.8678	1.299	0.023	14095	0.161	0.0533	0.9306	1.5023
0.8618	1.358	0.024	14039	0.094	0.182	0.9752	1.5042
0.8401	1.573	0.026	14107				
0.8182	1.790	0.028	14902				
0.7909	2.062	0.029	14145				
0.7851	2.120	0.029	14997				
0.7827	2.241	0.032	14988				
0.7214	2.752	0.034	14198				
0.7116	2.849	0.035	14200				
0.6987	3.066	0.037	14902				
0.6283	3.678	0.039	14234				

Heptane (1) + Benzene (2) + ChCl-1,2 Propanediol (3)

0.9809	0.173	0.018	13891	0.679	0.4019	0.5302	1.4715
0.9658	0.323	0.019	13908	0.614	0.3416	0.5908	1.4692
0.9248	0.731	0.021	13954	0.661	0.3125	0.6214	1.4687
0.8992	0.982	0.026	13957	0.646	0.2769	0.6565	1.4663
0.8525	1.442	0.033	14037	0.633	0.2168	0.7199	1.4642
0.7948	2.016	0.036	14102	0.628	0.1855	0.7517	1.4631
0.7604	2.358	0.038	14144	0.616	0.1249	0.8135	1.4607
0.7008	2.952	0.040	14207	0.588	0.0925	0.8487	1.4595
0.6109	3.849	0.042	14221	0.526	0.0356	0.9180	1.4575
0.5274	4.681	0.043	14406	0.186	0.165	0.9649	1.4572
0.4687	5.269	0.044	14474				
0.4470	5.485	0.045	14507				
0.4136	5.818	0.046	14536				

Heptane (1) + Benzene (2) + ChCl-Ethylene Glycol (3)

0.9353	0.625	0.023	13902	0.1923	0.3215	0.4861	1.4629
0.9201	0.776	0.023	13960	0.1788	0.2895	0.5317	1.4642
0.9087	0.887	0.026	13966	0.1451	0.2536	0.6013	1.4658
0.9037	0.954	0.029	13977	0.1211	0.2111	0.6663	1.4663
0.8019	1.195	0.031	14002	0.0984	0.1678	0.7337	1.4670
0.7156	1.831	0.033	14195	0.0759	0.1136	0.8105	1.4672
0.6408	2.555	0.037	14211	0.0612	0.0987	0.8401	1.4673
0.5702	3.257	0.041	14358	0.0530	0.0610	0.8540	1.4673
0.5019	4.040	0.041	14398	0.109	0.0322	0.9569	1.4700
0.4500	4.558	0.042	14496	0.097	0.0096	0.9807	1.4710
0.4119	5.038	0.043	14502				

Heptane (1) + Benzene (2) + ChCl-Glycerol (3)							
0.3910	0.6045	0.0045	1.4562				
0.9830	0.147	0.023	1.3689	0.855	0.2935	0.6211	1.4820
0.9757	0.219	0.023	1.3898	0.515	0.2209	0.7276	1.4642
0.9622	0.354	0.024	1.3912	0.459	0.2099	0.7442	1.4845
0.9465	0.510	0.025	1.3923	0.349	0.1584	0.8067	1.4847
0.9243	0.730	0.020	1.3955	0.269	0.1299	0.7931	1.4849
0.9033	0.881	0.026	1.3996	0.208	0.1045	0.8747	1.4690
0.8766	0.1206	0.028	1.4010	0.189	0.1001	0.8910	1.4652
0.8206	0.1765	0.029	1.4090	0.142	0.0728	0.9129	1.4858
0.7918	0.2052	0.030	1.4106	0.106	0.0403	0.9492	1.4898
0.6843	0.3124	0.033	1.4229	0.041	0.0271	0.9688	1.4841
0.5919	0.4046	0.035	1.4301				
0.5584	0.4379	0.037	1.4372				

* Standard uncertainties u are $u(T) = 0.5$ K, $u(n_D) = 0.0005$, $u(\rho) = 0.0008$ g.cm⁻³, $u(p) = 1$ kPa, and $u(w) = 0.005$.

* w11 درصد جرمی هپتان در فاز بالا (شامل بنتن، هپتان و حلال اتکیتک).

۲-۴- مدل سازی ترمودینامیکی

مدل سازی ترمودینامیکی توسط مدل NRTL انجام شده است. این مدل به عنوان یکی از مهم ترین مدل های شبیه سازی در تعادلات فاز مایع-مایع^۱ (LLE) مورد استفاده قرار می گیرد. پارامترهای مدل با استفاده از داده های تجربی با رگرسیون نتایج تجربی و مدل ترمودینامیکی بدیت می آید. برای محاسبه اجزای مولی از رابطه زیر استفاده می شود [۱۴]:

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

که در این رابطه X_i جزء مولی، γ_i ضریب اکتیویته و بالانویس I و II مربوط به فازهای بالا و پایین است. مهمترین نقطه کلیدی این معادله انتخاب مدل ترمودینامیکی است، متداول ترین مدلی که در طراحی و بهینه سازی فرایندها استفاده می شود. مدل ترمودینامیکی NRTL است. مدل ضریب اکتیویته NRTL که در بیان بخش استفاده شده است به صورت زیر است:

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

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

که در این رابطه X_i جزء مولی ترکیب، γ_i ضریب اکتیویته جزء i است. τ_{ij} پارامتر تعادلی دو جزء بین اجزای I و II است که از رگرسیون نتایج تجربی و مدل ترمودینامیکی بدست می آید. α_{ij} ضریب غیر تصادفی است که در این محاسبات بصورت ثابت برابر با 0.28 در نظر گرفته شده است.

¹ Liquid-liquid equilibrium

برای بدست آوردن پارامترهای مدل از نتایج LLE، از تابع هدف زیر برای تخمین پارامترهای تنظیمی مدل NRTL استفاده شده است.

$$OF = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal})^2 \quad (8)$$

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 نشان دهنده تعداد اجزا، فاز و خطوط رابط هستند.

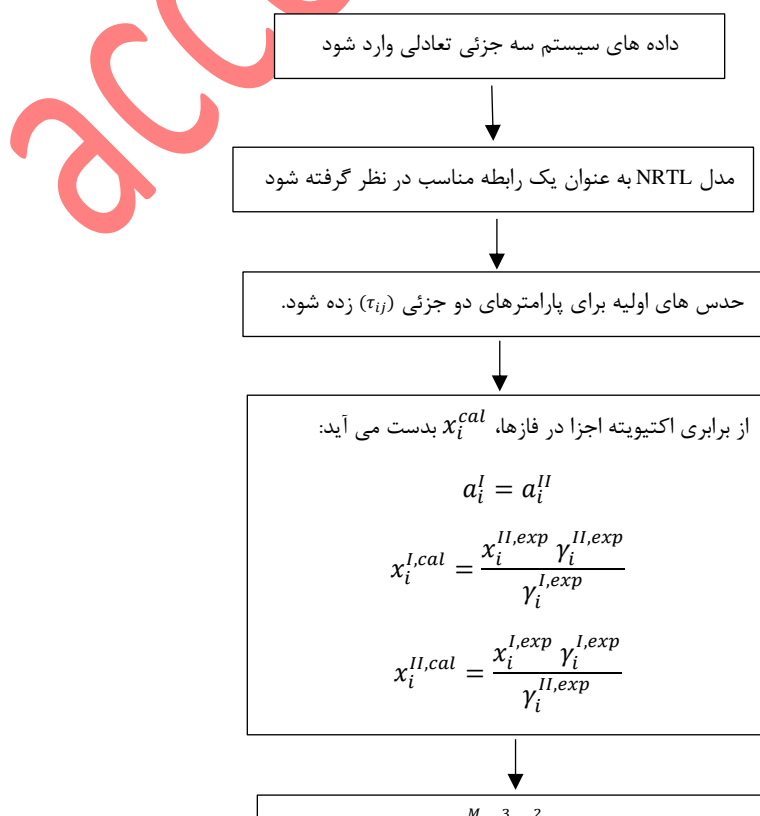
با توجه به تعداد اجزای موجود در سامانه می توان بیان داشت که مدل دارای ۶ پارامتر تنظیمی است. پارامترهای تنظیمی مدل NRTL بین اجزای هپتان و بنزن (Δg_{12} , Δg_{21}) از منابع اخذ شده و در این کار به عنوان پارامترهای تنظیمی در نظر گرفته شده است [۱۵].

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

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

$$rmsd = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^r (\omega_{ijk}^{exp} - \omega_{ijk}^{cal})^2}{\epsilon_n}} \quad (10)$$

در این رابطه، ω^{exp} و ω^{cal} بترتیب دادهای تجربی و محاسباتی را نشان می دهند و همچنین n : تعداد خطوط رابط هستند. زیروندهای i و j و K نیز بترتیب بیان کننده تعداد اجزا، تعداد فازها و تعداد خطوط رابط می باشد. بمنظور درک بهتر از فرایند مدلسازی، الگوریتم محاسبات مدل در شکل ۱ آورده شده است.



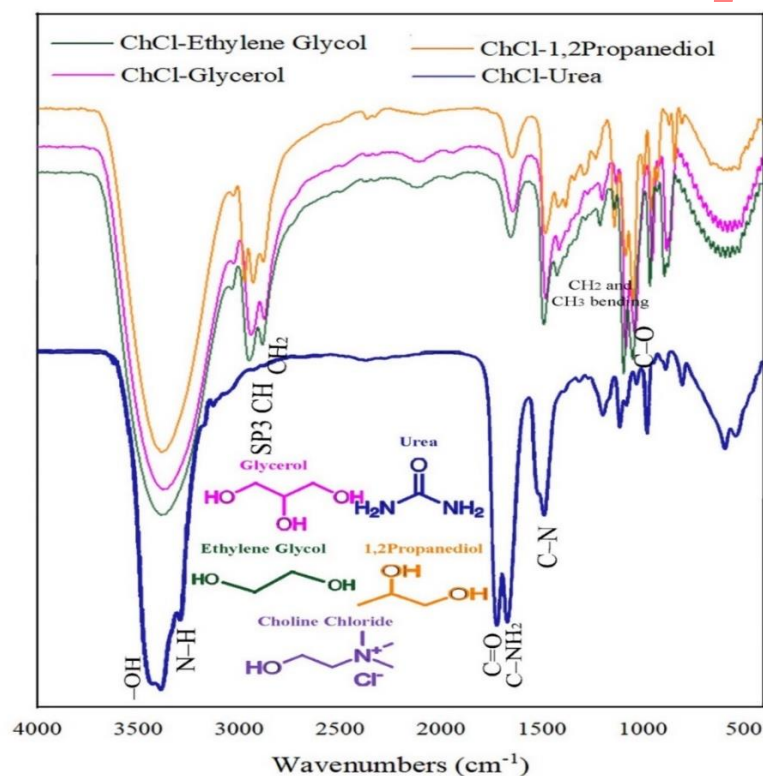
شکل ۱: الگوریتم محاسبات مدل NRTL

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- خواص فیزیکی و ساختاری حلال‌های اتکتیک

شکل ۲ طیف FTIR حلال‌های اتکتیک استفاده شده در کار پژوهشی حاضر را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده با یافته‌های FTIR که قبلاً توسط تحقیقات مختلف بر روی حلال‌های اتکتیک عمیق مبتنی بر کولین کلراید به دست آمده بود، مطابقت کامل دارند [۱۶]. ارتعاشات کششی گروه NH₂ اوره در محدوده 3202 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} قرار دارد [۱۷]. ارتعاشات کششی مربوط به گروه C=O را می‌توان در $1668-1620\text{ cm}^{-1}$ مشاهده کرد [۱۸]. ارتعاشات خمشی مربوط به گروه CH₂ در منطقه 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 $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی گروه‌های OH گلیسرول، ۱-۲ پروپان دی‌ول و اتیلن گلیکول نسبت داده می‌شود [۱۹]. پیک جذب در 3160 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه OH پس از تشکیل یک حلال اتکتیک اشاره دارد. ارتعاش گروه N-H کولین کلراید نیز در 3200 cm^{-1} قابل مشاهده است [۲۰]. 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 بترتیب در 1730 cm^{-1} و 1435 cm^{-1}

قرار دارند [۲۱]. نتایج مربوط به خواص فیزیکی حلال‌های اتکتیک سنتز شده نظیر pH، ویسکوزیته، دانسیته، ضریب شکست در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین با خواص به دست آمده از مقالات دیگر در جدول ۳ به هم مقایسه شده‌اند. لازم بذکر است که برای اندازه‌گیری پارامترهای مذکور بترتیب از دستگاه‌های pH متر مدل ۸۲۷ (Metrohm, Netherlands)، ویسکومتر مدل ۳۰۰۰SVM (Anton Paar, Austria) $\Delta\eta/\eta = \pm 0/0001$ ، بر اساس استاندارد ۴۴۵ASTM D، دانسیتومتر مدل ۱۰۰KEM DA- (Japan) $mN.m \pm 0.03$ بر اساس استاندارد ۴۰۵۲ ASTM D و رفاکتومتر مدل ۳۵۷r J (Rudolph, USA) $nD = 0/0002$ بر اساس استاندارد ۱۲۱۸ASTM D استفاده شده است.



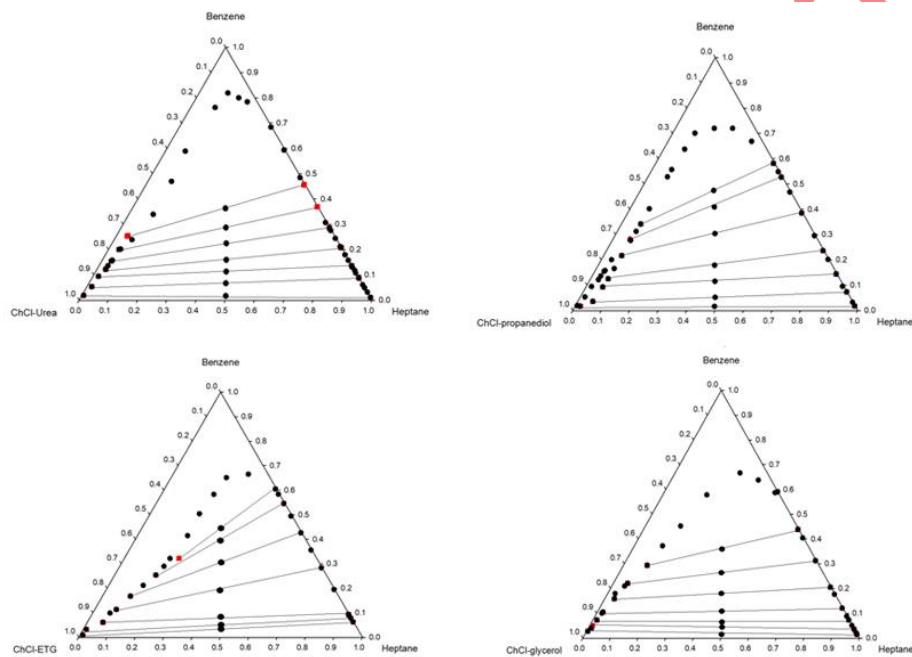
شکل ۲: طیف‌های FTIR مربوط به حلال‌های اتکتیک تهیه شده

جدول ۳: 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	
[۱۲]	۱/۵	۱/۵۰۵	۱۰/۲۱	۱۰/۱	۰/۷۵۰	۰/۸۳۲	۱/۲۴	۱/۱۹۸	ChCl-Urea (۱:۲)
[۱۲]	۱/۳۹	۱/۴۶۰	۶/۷	۶/۸	۰/۰۳۶	۰/۰۸۴	۱/۰۴	۱/۰۷۷	ChCl-PG (۱:۳)
[۱۲]	۱/۴۶	۱/۴۷۰	۴/۹	۴/۹	۰/۰۴۸	۰/۰۵۵	۱/۱۲	۱/۱۱۶	ChCl-EG (۱:۲)
[۱۲]	۱/۴۸	۱/۴۸۶	۶/۰۱	۶/۰	۰/۳۰۱	۰/۴۶۱	۱/۱۸	۱/۱۸۳	ChCl-Gly (۱:۲)

۳-۲- حلالیت

به منظور تعیین منحنی حلالیت در منطقه غنی از هیدروکربن، تیتراسیون ترکیب دوتایی (بنزن + هپتان) با استفاده از چهار حلال اتکتیک (ChCl/EG، ChCl/Gly، ChCl/PG، ChCl/Urea) 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 طبقه بندی می‌شوند (شکل ۳).



شکل ۳: نمودار فازی سیستم‌های سه جزئی هپتان (۱) + بنزن (۲) + حلال اتکتیک (۳) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱۰۱ کیلوپاسکال: * منحنی حلالیت، ■ داده‌های تجربی خطوط گره، * خوراک

۳-۳- گزینش پذیری و ضریب توزیع

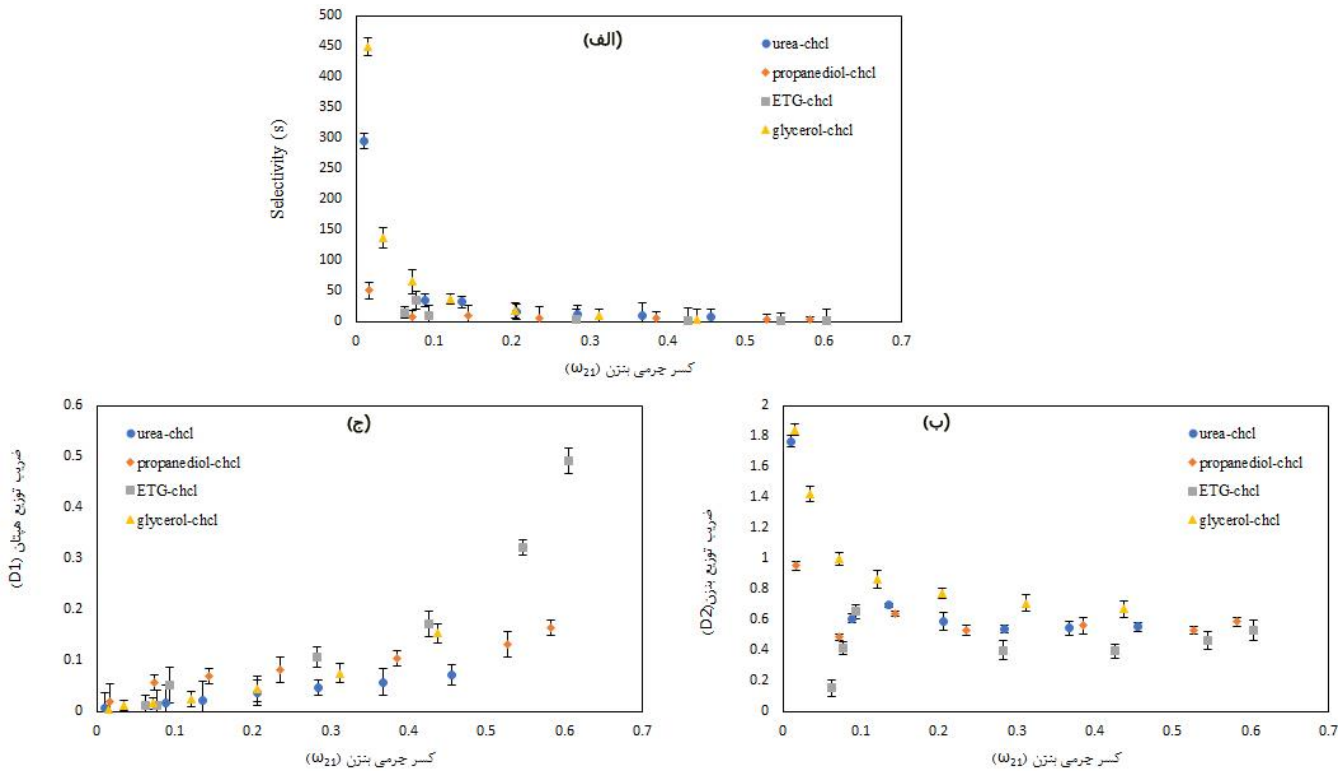
دو پارامتر گزینش پذیری^۱ (S) و فاکتور ضریب توزیع^۲ (β) کارایی جداسازی سیستم بنزن + هپتان را نشان می‌دهد. در شکل (۴ الف) روند تغییرات گزینش پذیری (S) برای جزء جرمی بنزن در چهار حلال اتکتیک (سه مرتبه تکرار) نشان داده شده است. تصویر نشان می‌دهد که مقادیر پارامتر S سیستم‌های

¹ Selectivity

² Distribution Ratio

مورد مطالعه، با افزایش کسر مولی جزء جداشونده (بنزن) در فاز آلیفاتیک (هپتان) کاهش می‌یابد. مقادیر مربوط به فاکتور گزینش پذیری (S) برای حلال‌های حاوی اوره و گلیسرول بزرگتر از دو حلال دیگر می‌باشد که نشان دهنده مناسب بودن این حلال‌ها برای استخراج بنزن از ترکیب (بنزن + هپتان) می‌باشد. اگرچه پارامتر گزینش پذیری 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 گلیسرول 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 [۲۲].

شکل‌های (۴ب و ۴ج) 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/ گلیسرول به عنوان حلال استفاده شده است، بزرگتر از واحد است که نشان دهنده 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 ضریب توزیع میان حلال‌های مختلف، به قطبیت و اثرات متقابل حلال‌ها و حل‌شونده‌ها نسبت داده می‌شود [۲۳].



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

بمنظور تاکید کردن بر کارایی بهتر سیستم جداسازی بنزن/ هپتان با استفاده از حلال‌های اتکتیک مذکور، مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و ضرایب توزیع و گزینش پذیری با داده‌های موجود در منابع علمی در جدول ۴ آورده شده است.

مراجع	حداکثر ضریب گزینش پذیری	حداکثر ضریب توزیع	نوع سیستم
-----	۴۹/۶۵	۱/۸۴	کار پژوهشی حاضر استخراج بنزن از هپتان
[۲۴]	۱۵	۱/۲	استخراج بنزن از مخلوط سیکلوهگزان/ بنزن
[۲۵]	۸۹/۲۷	۱/۱۱	استخراج بنزن از مخلوط هگزان/ بنزن
[۲۶]	۹	۱/۶	استخراج تولوئن از مخلوط تولوئن/ سیکلوهگزان

جدول ۴: مقایسه ضرایب توزیع و گزینش پذیری طرح حاضر با داده‌های موجود در منابع علمی

۳-۴- سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره سیستم

سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره سیستم سه جزئی بنزن + هپتان + حلال‌های اتکتیک با استفاده از معادلات اوتمر-توبیاس و هند مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های آزمون اوتمر-توبیاس و هند در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین در جدول (۵) آورده شده است. مقادیر قابل قبول ضرایب همبستگی و خطی بودن این نمودارها ($R^2 \approx 1$)، بیانگر سازگاری داده‌های تجربی خطوط گره می‌باشند.

جدول ۵: ثابت‌های معادلات اوتمر-توبیاس و هند برای سیستم بنزن + هپتان + حلال اتکتیک

در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱۰۱ کیلوپاسکال

R^2	b	a	سیستم سه تایی
ثابت رابطه اوتمر - توبیاس			
۰/۹۸۵۷	۰/۶۳۹۱	-۰/۸۸۱۲	بنزن + هپتان + کولین کلراید / اوره
۰/۹۹۶۲	۰/۶۶۸۱	-۰/۶۶۳۸	بنزن + هپتان + کولین کلراید / پروپان دی ال
۰/۹۰۸۵	۱/۰۳۹۵	-۰/۵۲۲۹	بنزن + هپتان + کولین کلراید / اتیلن گلایکول
۰/۹۹۶۱	۰/۷۵۳۵	-۰/۳۹۳۲	بنزن + هپتان + کولین کلراید / گلیسرول
ثابت رابطه هند			
۰/۹۸۳۶	۱/۴۵۹۴	۱/۴۶۵۸	بنزن + هپتان + کولین کلراید / اوره
۰/۹۸۸۱	۱/۲۰۷۱	۱/۰۵۳۱	بنزن + هپتان + کولین کلراید / پروپان دی ال
۰/۹۰۷۶	۰/۸۵۴۳	۰/۷۳۲۴	بنزن + هپتان + کولین کلراید / اتیلن گلایکول
۰/۹۹۶۱	۱/۴۰۹۴	۰/۹۰۷۲	بنزن + هپتان + کولین کلراید / گلیسرول

۳-۵- مدل ترمودینامیکی و شبیه سازی مقادیر تجربی خطوط گره سیستم بنزن + هپتان

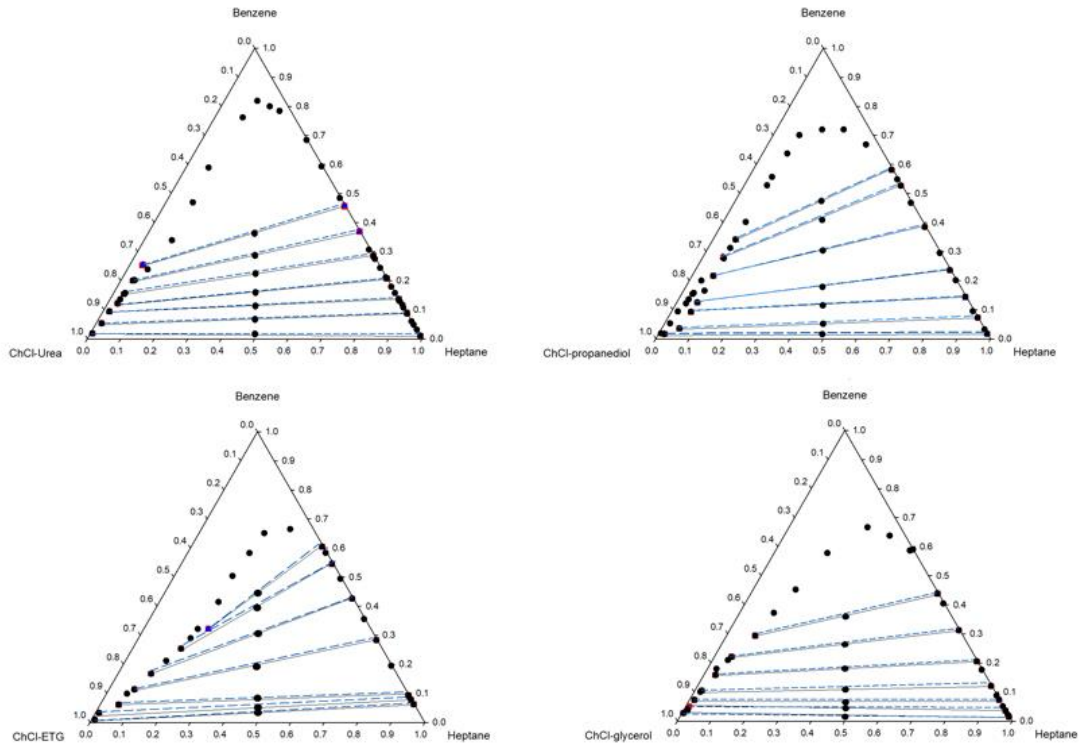
شکل ۵ خطوط رابط حاصل از نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی NRTL برای سیستم بنزن / هپتان و چهار حلال اتکتیک را نشان می‌دهد. نتایج Δg_{ij}^C و Δg_{ij} برای مدل NRTL سیستم هپتان و بنزن در جدول (۶) گزارش شده است [۱۵]. همچنین پارامترهای برهمکنش دوجزئی به همراه RMSD نیز در جدول (۷) آورده شده است. تنظیم پارامترها با استفاده از مدلسازی انجام شده برای همه ترکیب‌های بنزن + هپتان و حلال-های اتکتیک سنتز شده، بخوبی انجام شده است (شکل ۵) و میزان خطای گزارش شده مربوط به برازش پارامترها می‌باشد که به خطای شخصی و خطای سیستماتیک 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.

جدول ۶: نتایج Δg_{ij}^C و Δg_{ij}^T برای مدل NRTL سیستم هپتان و بنزن

سیستم		Δg_{12}^C	Δg_{21}^C	Δg_{12}^T	Δg_{21}^T
(۱)	(۲)				
هپتان	بنزن	-۹۷/۸۹	۶۱۳/۶۳	-۲/۳۲۳۶	۰/۶۰۶۱

جدول ۷: پارامترهای برهمکنش دو جزئی (τ_{ij} و τ_{ji}) در مدل NRTL ($\alpha = 0.28$) و $\text{RMSD}\%$ برای سیستم هپتان + بنزن + حلال اتکتیک

i-j	τ_{ij}	τ_{ji}	rmsd%
Heptane + Benzene + ChCl-Urea			
۱-۲	-۰/۲۶۳	۱/۰۶۱	۰/۳۷۹
۱-۳	۵/۹۸۴	۳/۲۲۴	
۲-۳	۳/۲۴۹	-۰/۵۷۲	
Heptane + Benzene + ChCl-Propanediol			
۱-۲	-۰/۲۶۳	۱/۰۶۱	۰/۴۵۴
۱-۳	۵/۸۳۰	۲/۲۷۱	
۲-۳	۲/۹۹۱	-۰/۷۴۸	
Heptane + Benzene + ChCl-ETG			
۱-۲	-۰/۲۶۳	۱/۰۶۱	۰/۶۸۹
۱-۳	۱۲/۷۲۴	۶/۱۵۳	
۲-۳	۲/۶۵۰	۰/۴۱۹	
Heptane + Benzene + ChCl-Glycerol			
۱-۲	-۰/۲۶۳	۱/۰۶۱	۰/۳۷۳
۱-۳	۱۱/۷۴۸	۵/۲۳۹	
۲-۳	۴/۴۶۳	-۱/۲۰۱	



شکل ۵: نمودار فازی سیستم های سه جزئی هپتان (۱) + بنزن (۲) + حلال اتکتیک (۳) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار ۱۰۱ کیلوپاسکال: داده های تجربی (خطوط قرمز)، داده های مدل سازی شده (خطوط آبی). منحنی حلالیت (نقاط قرمز)، خوراک اولیه (نقاط مشکی).

۴- نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، تعادل مایع-مایع با ترسیم منحنی های دوفازی و خطوط رابط برای مخلوط های سه تایی (بنزن + هپتان + حلال اتکتیک) مورد بررسی قرار گرفت و شاخص های گزینش پذیری (S) و فاکتور ضریب توزیع (D) محاسبه شد. داده های تعادل استخراج نشان می دهند که در تمامی مخلوط های ارزیابی شده، پارامتر گزینش پذیری بالاتر از واحد است و همه حلال های اتکتیک پایین سنتز شده (کولین کلراید/اوره، کولین کلراید/۲ پروپان دی ال، کولین کلراید/اتیلن گلیکول، کولین کلراید/گلیسرول) قابلیت جداسازی بنزن از هپتان را دارند. سازگاری داده های بدست آمده از روابط اوتمر-توبیاس و هند، با استفاده از ضرائب همبستگی $R^2 \approx 1$ ، برای سیستم های مطالعه شده تایید گردید. مقادیر پایین $RMSD\%$ نشان دهنده دقت و کارایی این مدل می باشد که شبیه سازی داده های مورد مطالعه را به خوبی نشان می دهند. در نهایت، نتایج به دست آمده نشان دادند که حلال های اتکتیک می توانند انتخاب مناسبی برای تصفیه حلال های با ارزش صنعتی و همچنین جداسازی زباله های صنعتی حاوی ترکیبات بنزن و هپتان باشند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران) صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] Muhandis, O.; Mustafa, H.; Hallow, T.; Improvement of Industrial Linear Alkyl Benzene for Detergents Production. *Kirkuk journal of Sciece*. 2018, 13 (1), 249-261.
- [2] Wang, x; Xu, H; Zou, Y. Mechanistic insight into separation of benzene and cyclohexane by extractive distillation using deep eutectic solvent as entrainer. *J. Mol. Liq.* 2022, 368, 120780.
- [3] Xiangui Wang, X; Xu, H; Zou, Y; Hu, W; Wang, L. Mechanism analysis and liquid-liquid equilibrium of methyl tert-butyl ether separation from petroleum wastewater azeotrope by green mixed solvent. *J. Mol. Liq.* 2023, 11 (2), 109389.
- [4] Yang, F; Zhang. Q; Xin. H; Wu, T. 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. *J. Chem. Eng. Data*. 2023, 68 (4), 936–944.
- [5] Anantharaj, R.; Banerjee, T. Fast solvent screening for the simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrication of diesel oil using ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data* . 2011, 56 (6), 2770- 2785.
- [6] Płotka-Wasyłka, J; Guardia, M; Andruch, V; Vilkova, M. Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences. *Microchem. J.* 2020, 159, 105539.
- [7] Sulthan, R; Reghunadhan, A; Sambhudevan, S. A new era of chitin synthesis and dissolution using deep eutectic solvents- comparison with ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 2023, 380, 121794.
- [8] Sarikaya, Y.; Baykal, M.; Adsorption from n-heptane/benzene liquid mixture on acid leached bentonite powders. *Appli. Sur. Sci.* 2013, 283 (15), 678-682.
- [9] Usman, M; Fagoroye, O; Ajayi, T; Kehinde, A. Binary mixtures of choline chloride-based deep eutectic solvents as green extractants for the extraction of benzene from n-hexane. *Appl. Petrochem. Res.* 2021, 11, 165-182.
- [10] Rolińska, K; Jakubowska, E; Żmieńko, M; Wilk, K. Choline chloride-based deep eutectic solvents as plasticizer and active agent in chitosan films. *Food Chem.* 2024, 444, 138375.
- [11] Chen, Y.; Chen, W.; Fu, L.; Yang, Y.; Wang, Y.; Hu, X.; Wang, F.; Mu, T. Surface tension of 50 deep eutectic solvents: effect of hydrogen-bonding donors, hydrogen-bonding acceptors, other solvents, and temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58 (28), 12741-12750.

- [12] Esfahani, H. S.; Khoshsima, A.; Pazuki, G. 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. *J. Mol. Liq.* 2020, 313, 113524.
- [13] Tarighati, K.; Naderifar, A.; Pazuki, G. Liquid-liquid equilibrium extraction method for 1-butanol /methylcyclohexane and acetonitrile/benzene azeotrope mixtures using multiple deep eutectic solvents based on choline chloride. *J. Chem. Eng. Data.* 2024, 69 (8), 2805–2820.
- [14] Xu, X.; Liu, W.; Li, M.; Wang, Y. Ternary Liquid–Liquid Equilibrium of Azeotropes (Ester + Alcohol) with Different Ionic Liquids at $T = 298.15$ K. *J. Chem. Eng. Data* 2017, 62 (1), 532–538.
- [15] Fabries, J.; Gustin, J.; Renon, H. Experimental measurements of phase equilibrium properties for systems containing n-heptane, benzene, N-methylpyrrolidone, and monoethanolamine. Representation by the NRTL equation. *Chem. Eng. Data* 1977, 22 (3), 303–308.
- [16] Song, X.; Zhang, R.; Xie, T.; Wang, S.; Cao, J. Deep eutectic solvent micro-functionalized graphene assisted dispersive micro solid-phase extraction of pyrethroid insecticides in natural products. *Front. Chem.* 2019, 594.
- [17] Ghanbari, M.; Salavati-Niasari, M.; Mohandes, F. Injectable hydrogels based on oxidized alginate-gelatin reinforced by carbon nitride quantum dots for tissue engineering. *Int. J. Pharm.* 2021, 602, 120660.
- [18] Ghanbari, M.; Salavati-Niasari, M.; Mohandes, F. Thermosensitive alginate–gelatin–nitrogen-doped carbon dots scaffolds as potential injectable hydrogels for cartilage tissue engineering applications. *RSC Adv.* 2021, 11 (30), 18423-18431.
- [19] Zullaikah, S.; Rachmaniah, O.; Utomo, A. T.; Niawanti, H.; Ju, Y. H. Green separation of bioactive natural products using liquefied mixture of solids. *Green Chem.* 2018, 1, 17-38.
- [20] Jurić, T; Uka, D; Holló, B; Jović, B. Comprehensive physicochemical evaluation of choline chloride-based natural deep eutectic solvents. *J. Mol. Liq.* 2021, 343, 119968.
- [21] Banjare, R. K.; Banjare, M. K.; Behera, K.; Pandey, S.; Ghosh, K. K. Micellization behavior of conventional cationic surfactants within glycerol-based deep eutectic solvent. *ACS omega* 2020, 5 (31), 19350-19362.
- [22] Hanke, CG; Johansson, A; Harper, JB; Lynden-Bell, RM. Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 374(1-2), 85-90.
- [23] Revelli, A.-L.; Mutelet, F.; Jaubert, J.-N. Extraction of benzene or thiophene from n-heptane using ionic liquids. NMR and thermodynamic study. *J. Phys. Chem. B.* 2010, 114 (13), 4600- 4608.
- [24] Salleh, Z.; Wazeer, I.; Mulyono, S., Ali Hashim, M. Efficient removal of benzene from cyclohexane-benzene mixtures using deep eutectic solvents – COSMO-RS screening and experimental validation. *J. Chem. Thermodyn.* 2017, 104, 33-44.

[25] Shekaari, H.; Taghi Zafarani-Moattar, M.; Mohammadi, B. Effective extraction of benzene and thiophene by novel deep eutectic solvents from hexane / aromatic mixture at different temperatures. *Fluid Ph. Equilib.* 2019, 484, 38-52.

[26] Khodabakhshitar, M.; Bakhshi, H.; Rahimnejad, M. Separation of aromatics from a cyclic-aliphatic hydrocarbon using ethylene glycol and a choline chloride-based deep eutectic solvent. *J. Chem. Eng. Data.* 2021, 66 (10), 3919-3933.

Experimental analysis of liquid-liquid equilibrium of Benzene/Heptane/Deep eutectic solvent mixture for extraction of benzene from heptane

Today, in the oil and petrochemical industries, deep eutectic solvents are used as a new generation of green and efficient solvents for separating azeotropic compounds. These solvents are biocompatible and economically viable. In this separation method, the deep eutectic solvent has a higher solubility power for the target compound (the extractable component) compared to other components in the mixture. In this study, the separation of the azeotropic compound benzene + heptane as aromatic and aliphatic hydrocarbons using synthesized deep eutectic solvents (choline chloride/urea, choline chloride/glycerol, choline chloride/ethylene glycol, choline chloride/propane diol) has been investigated. Thermodynamic modeling of the extraction process has also been performed using the NRTL thermodynamic model. The results of the benzene extraction from heptane showed that the selectivity of deep eutectic solvents is larger than the unit and economically suitable for industrial extraction units. Additionally, the modeling results showed that the NRTL model accurately matches the equilibrium data of the mentioned binary systems.

Keywords: Deep eutectic solvent, Heptane, Benzene, Selectivity, liquid-liquid extraction, Thermodynamic modeling