

اثر حلال اوتکتیک عمیق کولین کلراید / N- فرمیل مورفولین روی استخراج مایع- مایع بنزن / تیوفن از نرمال هگزان

حمایت شکاری*، محمد تقی زعفرانی معطر و بهروز محمدی

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۴/۶ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۲

چکیده

استخراج آروماتیک‌ها از بسترهای آلیفاتیکی در مواقعی که دو ماده تشکیل آزنوتروپ می‌دهند از معضلات صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی است. در این مطالعه سعی شده تا مشخصات تعادل مایع- مایع برای استخراج بنزن و تیوفن از هگزان نرمال با کمک حلال آلی N- فرمیل مورفولین و حلال ترکیب اوتکتیک عمیق (DES) آن با کولین کلراید در دماهای ۲۹۸/۱۵ تا ۳۰۸/۱۵ و فشار ۱ atm مورد بررسی قرار گیرد. اثر دما و ترکیب درصد (آروماتیک/ آلیفاتیک/ DES یا NFM) بر روی راندامان استخراج و گزینش‌پذیری بررسی شد. با استفاده از داده‌های تجربی، مدل‌های ترمودینامیکی NRTL و UNIQUAC جهت صحت‌گذاری نتایج تجربی فرآیند استخراج آروماتیک- آلیفاتیک و رسم دیاگرام فازی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصله نشان‌دهنده توانایی DES مورد مطالعه جهت کار در دمای محیط و حتی پایین‌تر از نقاط ذوب هر یک از ترکیبات خالص است. همچنین نتایج LLE نشان می‌دهند در حین فرآیند استخراج با استفاده از حلال N- فرمیل مورفولین، قسمتی از این حلال به‌صورت ناخالصی وارد فاز هیدروکربنی می‌گردد که در صورت تبدیل این حلال به ترکیب اوتکتیک، این مشکل برطرف خواهد شد.

کلمات کلیدی: استخراج مایع- مایع، مدل ترمودینامیکی، گزینش‌پذیری، سولفولان، N- فرمیل مورفولین

مقدمه

کردن مقادیر ترکیبات آروماتیک مانند بنزن و تیوفن در این محصولات به‌خاطر تأثیرات مخرب زیست محیطی آنها است. به‌خاطر وجود نقاط آزنوتروپیک^۱ در مخلوط‌های آروماتیک- آلیفاتیک، جداسازی صنعتی این مخلوط‌ها در نزدیکی نقطه جوش با افزایش جزء سوم (مانند سولفولان^۲ و یا N- فرمیل مورفولین) به مخلوط که باعث تغییر فراربت نسبی ترکیبات اولیه می‌شود، صورت می‌گیرد.

جداسازی ترکیبات آروماتیک- آلیفاتیک چالش بزرگی برای صنایع پتروشیمی است با این حال، روش کارآمدی برای جداسازی مخلوط‌های آروماتیکی با ترکیب درصد وزنی کمتر از ۲۰٪ در دما و فشار عادی (محیط) معرفی نشده است [۱]. وجود استانداردهای الزام آور در حوزه محصولات پتروشیمی مستلزم کمینه

1. Azeotropic
2. Sulfolane

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
Hemayatt@tabrizu.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3498.2595)

آروماتیک‌ها از آلیفاتیک‌ها دارند [۳ و ۱۹]. در این مطالعه (DES) بر پایه کولین کلراید (به‌عنوان ترکیب پذیرنده پیوند هیدروژنی)^۴ در ترکیب با ماده دهنده پیوند هیدروژنی^۵ (NFM) برای استخراج بنزن و تیوفن از نرمال هگزان تهیه شده و تست‌های حلالیت برای تعیین میزان حلالیت بنزن، تیوفن و هگزان در هر یک از حلال‌های (DES و NFM) انجام شد. تعادلات مایع-مایع^۶ برای سیستم‌های متشکل از سه جزء (هگزان، بنزن و DES یا NFM) و (هگزان، تیوفن و DES یا NFM) با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی گازی بررسی شدند. با استفاده از داده‌های تجربی، مدل‌سازی ترمودینامیکی جهت صحت‌گذاری نتایج تجربی فرآیند استخراج آروماتیک-آلیفاتیک و رسم دیاگرام فازی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصله نشان‌دهنده توانایی DES‌های مورد مطالعه جهت کار در دمای محیط و پایین‌تر از نقاط ذوب هر یک از ترکیبات خالص هستند. همچنین نتایج LLE نشان می‌دهند در حین فرآیند استخراج با استفاده از حلال N-فرمیل مورفولین، قسمتی از این حلال به‌صورت ناخالصی وارد فاز هیدروکربنی می‌گردد که در صورت تبدیل این حلال به ترکیب اوتکتیک، این مشکل برطرف خواهد شد.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز

کولین کلراید به‌عنوان ترکیب پذیرنده پیوند هیدروژنی و N-فرمیل مورفولین به‌عنوان حلال و همچنین به‌عنوان ترکیبات دهنده پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفتند. اتیل الکل برای کریستالیزاسیون کولین کلراید مورد استفاده قرار گرفت. خلاصه‌ای از مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق، در جدول ۱ آورده شده‌اند.

این فرآیند با تقطیر استخراجی برای بازیابی حلال ادامه می‌یابد. به‌طور کلی، شرایط یک حلال مناسب جهت تقطیر استخراجی عبارتست از: انتخاب‌پذیری بالا [۴]، فراریت ناچیز [۴]، قابلیت تفکیک [۵]، ارزان و در دسترس بودن [۶]، عدم سمیت [۷]، پایداری شیمیایی [۸]، عدم خوردگی بر روی فلزات [۹]، دمای جوش بالا و انجماد پایین [۱۰ و ۱۱] و در نهایت ویسکوزیته پایین [۱۲ و ۱۳]. در حال حاضر و در صنایع پتروشیمی از دو حلال سولفولان و یا N-فرمیل مورفولین^۱ برای جداسازی آروماتیک‌ها از آلیفاتیک‌ها استفاده می‌شود که اولاً خود این مواد سمی و آلاینده محیط زیست بوده [۱۴] و ثانیاً راندمان فرآیند استخراج در خصوص مواد ذکر شده کامل نبوده و حداقل ۵-۱۰٪ ناخالصی آروماتیکی در انتهای استخراج باقی می‌ماند. همچنین در مورد N-فرمیل مورفولین، استخراج در فشار و دماهای بالا صورت می‌گیرد و انرژی زیادی مصرف می‌کند. بنابراین، یافتن عامل استخراجی که اولاً زیست‌سازگار بوده و سمیتی برای محیط زیست نداشته باشد و نیز در دما و فشار عادی بتواند استخراج آروماتیک‌ها از آلیفاتیک‌ها را انجام دهد و در مصرف انرژی صرفه‌جویی کند از اولویت‌های تحقیق است [۱۴].

در سال‌های اخیر تحقیقات در خصوص جداسازی ترکیبات آروماتیک از آلیفاتیک با استفاده از مایعات یونی^۲ صورت گرفته است و تاثیر برخی از عوامل ساختاری در فرآیند جداسازی آروماتیک-آلیفاتیک مطالعه شده است [۱۵-۱۸]، ولی گران بودن، دشواری سنتز و سمی بودن بسیاری از این ترکیبات، استفاده از این ترکیبات در جهت جداسازی‌های آروماتیک‌ها از آلیفاتیک‌ها را با محدودیت همراه می‌سازد. در سال‌های اخیر نسل جدیدی از حلال‌های سبز با نام حلال‌های اوتکتیک ژرف (DES)^۳ معرفی شدند که ضمن زیست‌سازگار بودن، به آسانی سنتز می‌شوند و ارزان قیمت هستند و توانایی خوبی در جداسازی

1. N-Formylmorpholine
2. Deep Eutectic Solvent
3. Ionic liquid
4. Hydrogen Bond Acceptor
5. Hydrogen Bond Donor
6. Liquid-liquid Equilibria

جدول ۱ مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق

ماده شیمیایی	منبع	ساختار	خلوص (درصد وزنی)	روش تخلیص
کولین کلراید	Merck		$99 \leq$	تبلور مجدد
-N فرمیل مورفولین	Merck		$99 \leq$	-
هگزان نرمال	Merck		$99 \leq$	-
بنزن	Merck		$99 \leq$	-
تیوفن	Merck		$99 \leq$	-
اتانول	Merck		$99/9 \leq$	-

تجهیزات

توزین‌ها با استفاده از یک ترازوی ۵ رقم اعشار مدل AND GR202, Japan و با دقت $\pm 10^{-8}$ kg انجام شد. تعیین تعادلات مایع-مایع با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل GC Varian-۳۸۰۰، متصل به ستون: CP-Wax52CB $30 \text{ m} \times 1/25 \mu\text{m}$ و دتکتور FID صورت گرفت. برنامه دمایی آنالیز کروماتوگرافی به این صورت است که شروع از دمای $323/15 \text{ K}$ که با نرخ 1 K/min به $343/15 \text{ K}$ افزایش یافت. دما به مدت 1 min در این دما ثابت مانده و سپس با نرخ 20 K/min به $393/15 \text{ K}$ افزایش می‌یابد و سپس با نرخ 40 K/min دما به $523/15 \text{ K}$ افزایش یافته و به مدت 20 min جهت تمیزکاری ستون در این دما باقی می‌ماند. در این آنالیز از گاز هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شد. کالیبراسیون دستگاه کروماتوگرافی گازی GC به روش استاندارد داخلی و با استفاده از نرمال اکتان صورت گرفت. نمونه فاز آلیفاتیک بدون رقیق‌سازی تزریق شد. نمونه فاز DES، به علت فشار بخار کم و پس از رقیق‌سازی با استفاده از اتیل الکل به میزان 10 برابر تزریق شد. به هر دو نمونه، نرمال اکتان به عنوان استاندارد داخلی و با وزن مشخص $0/125 \text{ g}$

اضافه شد. سرانجام، هر نمونه سه بار تزریق و نتایج حاصله به صورت مقدار میانگین گزارش شد.

روش سنتز

در مرحله اول کولین کلراید با استفاده از اتیل الکل مطلق، کریستالیزاسیون مجدد شده و برای خشک شدن در آن حلال قرار داده شد. سنتز DES با استفاده از یک بالن سه دهانه 250 cc ، تحت جو نیتروژن صورت گرفت. سیستم سنتز مجهز به همزن مغناطیسی و حمام ترموستات دار بود. مقادیر مناسب از کولین کلراید (به عنوان ترکیب پذیرنده پیوند هیدروژنی) و -N فرمیل مورفولین با استفاده از یک ترازوی 5 رقم اعشار توزین و تحت اختلاط با 300 rpm و دمای $353/15 \text{ K}$ تا استحصال مایع شفاف قرار گرفتند [۲۰].

نتایج

تست حلالیت

حلالیت بالای آروماتیک‌ها و حلالیت کم و یا عدم حلالیت آلیفاتیک در DES‌های سنتزی، نشانگر میزان مطلوبیت حلال اوتکتیک ژرف برای استخراج مایع-مایع است.

با افزایش نسبت مولی ترکیب‌دهنده هیدروژنی نسبت به DES، حلالیت نرمال هگزان افزایش یافته و حلالیت بنزن و تیوفن کاهش می‌یابد.

استخراج مایع-مایع

یک روش اساسی برای شناخت فرآیند استخراج مایع-مایع، مطالعه تعادلات مایع-مایع است. داده‌های حاصل از استخراج مایع-مایع با کمک NFM و DESهای مورد مطالعه برای سیستم‌های (هگزان، بنزن و DES یا NFM) و (هگزان، تیوفن و DES یا NFM) در کسرهای وزنی متفاوت، و مقایسه آن با نتایج گزارش شده برای NFM در جدول ۳ نشان داده شده‌اند [۲۲]. منحنی‌های سه جزئی داده‌های تجربی LLE در شکل‌های ۱ و ۲ رسم شده‌اند. همان‌گونه که در این شکل‌ها نشان داده شده است، براساس طبقه‌بندی ارایه شده توسط سورنسن این دیاگرام‌های فازی سه تایی از نوع دو می‌باشد که یک ناحیه غیرقابل انحلال از هگزان و NFM یا DES در آنها دیده می‌شوند. خطوط اتصال‌هایی^۲ با شیب مثبت نشان‌دهنده حلالیت بالاتر بنزن و تیوفن نسبت به هگزان در سیستم‌های مورد مطالعه هستند. در مورد NFM، خطوط اتصال ناحیه بزرگ‌تری از دیاگرام فازی را گرفته‌اند که نشان‌دهنده قدرت تفکیک بالاتر NFM خالص به‌عنوان حلال نسبت به DESهای سنتز شده هستند.

حلالیت بنزن، تیوفن و هگزان در DESهای مورد مطالعه و در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm به‌روش کدورت‌سنجی^۱ [۲۱] تعیین شدند. در این تست، حدود ۴ g از DES سنتزی درون ویال قرار می‌گیرد و ماده مورد سنجش (بنزن، تیوفن و هگزان)، قطره قطره تحت اختلاط ملایم و یکنواخت به آن اضافه می‌گردد تا یک کدورت رقیقی در محلول ملاحظه گردد. دما و سرعت اختلاط توسط یک هات پلیت مغناطیسی مدل IKA ETS-D ثابت نگه داشته شد. در جدول ۲، نتایج تست حلالیت بنزن، تیوفن و هگزان در NFM و DESهای سنتز شده برحسب کسر مولی آورده شده است. براساس جدول ۲، حلالیت بنزن و تیوفن در NFM در مقایسه با DESهای سنتز شده بیشتر است. این پدیده می‌تواند به‌خاطر حضور الکترون‌های π در مولکول‌های بنزن و تیوفن بوده و اثرات متقابل حل شونده-حلال (DES) را افزایش دهد. اثرات متقابل قوی‌تر منجر به افزایش حلالیت می‌گردد. الکترون‌های π در اطراف مولکول هگزان وجود ندارند و لذا منجر به برهم‌کنش ضعیف‌تر هگزان با DES شده و حلالیت کمتری از خود نشان می‌دهد. با این حال، حلالیت تیوفن در NFM و DESهای مورد مطالعه بیشتر از بنزن بوده و DES1 شامل کولین کلراید و NFM با نسبت مولی (۵:۱) حلالیت بیشتری نسبت به بنزن و یا تیوفن از خود نشان می‌دهد. روند کاهش حلالیت برای بنزن و تیوفن به این ترتیب است: $NFM > DES2 > DES1$

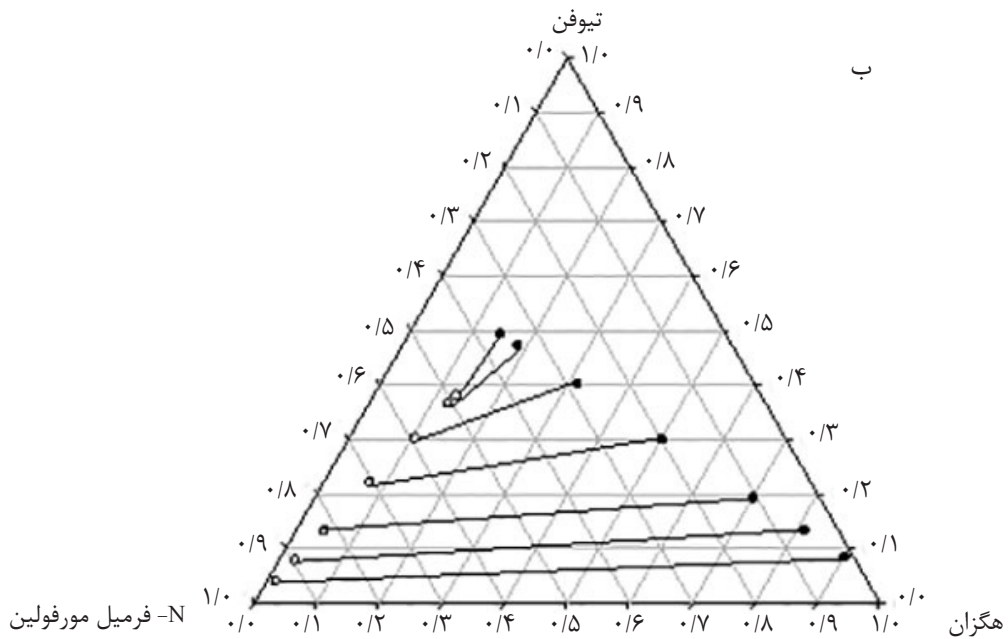
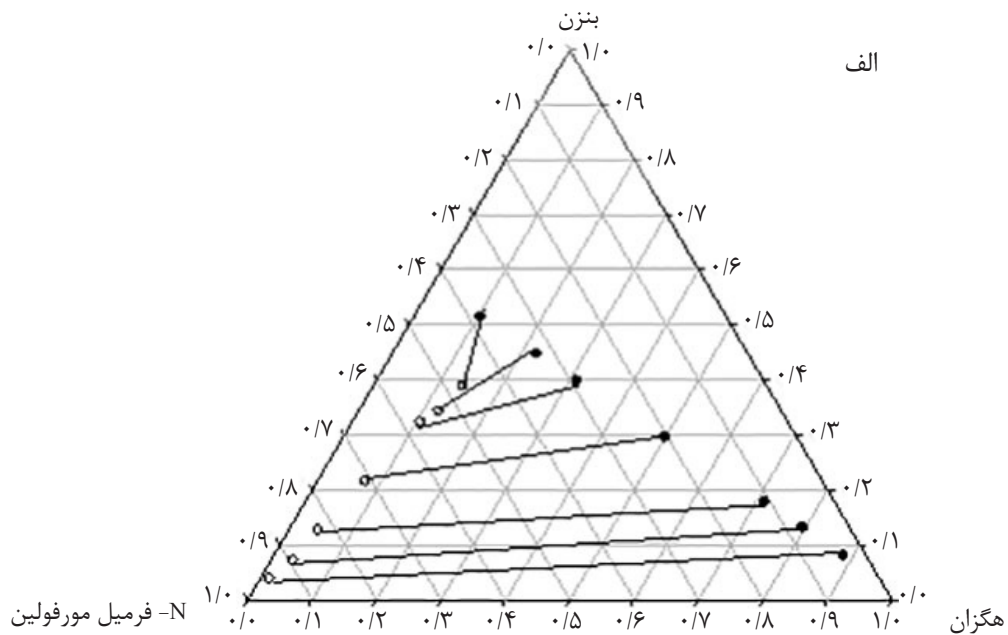
جدول ۲ حلالیت هگزان، بنزن و تیوفن در N- فرمیل مورفولین و DESهای سنتزی در دمای $T=308/15$ K و فشار محیط که به‌صورت کسر مولی نشان داده شده‌اند

$X_{\text{thiophene}}$	X_{benzene}	X_{hexane}	علامت اختصاری	حلال
۰/۰۷۱	۰/۰۴۲	۰/۰۰۹	NFM	N- فرمیل مورفولین
۰/۰۶۷	۰/۰۳۵	۰/۰۱۰	DES1	کولین کلراید: N- فرمیل مورفولین با نسبت مولی (۵:۱)
۰/۰۶۹	۰/۰۳۷	۰/۰۱۰	DES2	کولین کلراید: N- فرمیل مورفولین با نسبت مولی (۷:۱)

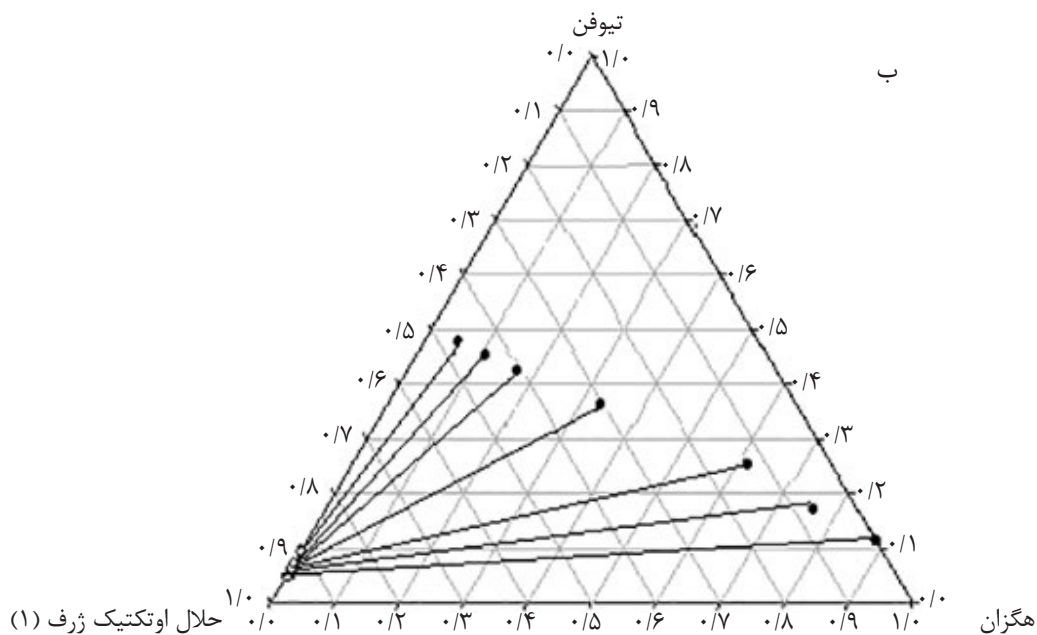
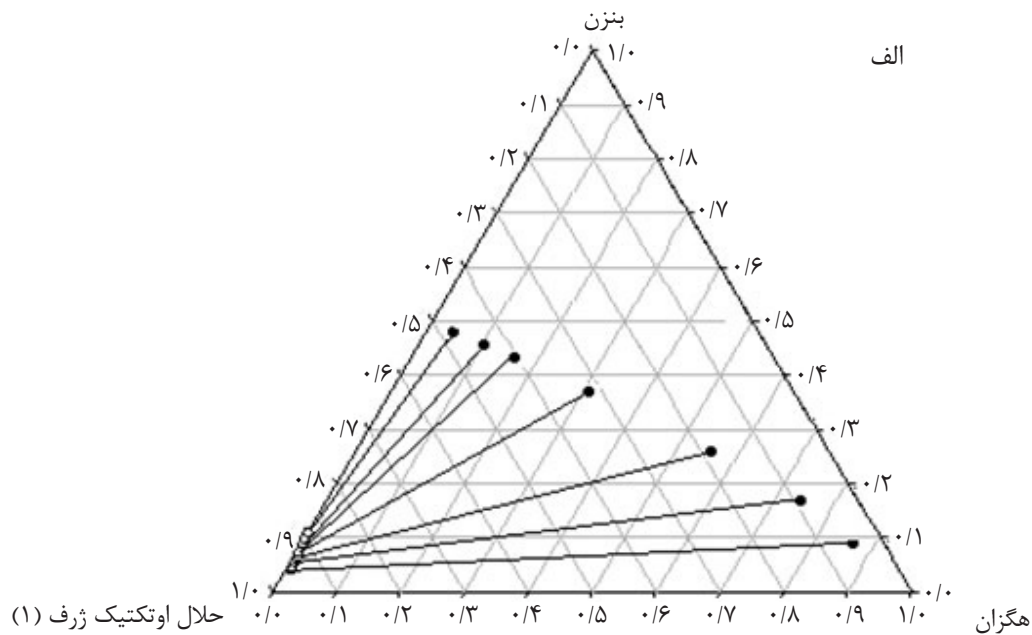
1. Turbidity
2. Tie - line

جدول ۳ داده‌های تجربی تعادل مایع-مایع (به صورت کسر مولی)، گزینش‌پذیری و ضریب توزیع حل‌شونده برای سیستم‌های سه‌جزئی (نرمال هگزان (۱) + بنزن (۲) + NFM یا DES (۳)) در دمای ۳۰۳/۱۵ K و فشار محیط

فاکتورهای S و β		فاز حلال		فاز آلی (هگزان نرمال)	
β	S	x_2	x_1	x_2	x_1
NFM (T= ۳۰۳/۱۵ K)					
۰/۴۷۳۵	۲۷/۵۴۶۵	۰/۰۳۸۴	۰/۰۱۵۲	۰/۰۸۱۱	۰/۸۸۴۳
۰/۵۳۹۳	۱۲/۲۲۴۹	۰/۰۷۱۳	۰/۰۳۵۱	۰/۱۳۲۲	۰/۷۹۵۶
۰/۷۱۵۷	۱۱/۱۲۹۳	۰/۱۲۷۱	۰/۰۴۵۹	۰/۱۷۷۶	۰/۷۱۳۸
۰/۷۳۱۳	۴/۹۱۸۹	۰/۲۱۵۶	۰/۰۷۴۴	۰/۲۹۴۸	۰/۵۰۰۴
۰/۸۱۰۰	۲/۳۶۹۳	۰/۳۲۲۲	۰/۱۰۶۹	۰/۳۹۷۸	۰/۳۱۲۷
۰/۷۶۶۰	۱/۳۷۰۵	۰/۳۴۲۷	۰/۱۲۵۷	۰/۴۴۷۴	۰/۲۲۴۹
۰/۷۵۵۳	۰/۵۶۵۴	۰/۳۸۸۳	۰/۱۳۹۶	۰/۵۱۴۱	۰/۱۰۴۵
DES ۱ (T= ۳۰۳/۱۵ K)					
۰/۴۰۳۵	۲۲/۸۰۰۱	۰/۰۴۳۳	۰/۰۱۵۸	۰/۱۰۷۳	۰/۸۹۲۷
۰/۵۲۷۸	۱۵/۴۷۶۹	۰/۱۰۵۳	۰/۰۲۷۳	۰/۱۹۹۵	۰/۸۰۰۵
۰/۵۶۴۲	۸/۷۷۷۴	۰/۱۶۱۳	۰/۰۴۵۹	۰/۲۸۵۹	۰/۷۱۴۱
۰/۶۲۰۲	۴/۳۸۰۲	۰/۲۹۶۱	۰/۰۷۴۰	۰/۴۷۷۴	۰/۵۲۲۶
۰/۶۳۵۲	۱/۷۹۶۶	۰/۴۳۸۷	۰/۱۰۹۴	۰/۶۹۰۶	۰/۳۰۹۴
۰/۶۴۲۴	۱/۰۱۳۴	۰/۵۲۲۲	۰/۱۱۸۶	۰/۸۱۲۹	۰/۱۸۷۱
۰/۶۵۰۱	۰/۴۰۸۴	۰/۵۹۲۱	۰/۱۴۲۰	۰/۹۱۰۸	۰/۰۸۹۲
DES ۱ (T= ۳۰۳/۱۵ K)					
۰/۴۲۷۰	۲۶/۷۴۷۷	۰/۰۴۱۸	۰/۰۱۴۴	۰/۰۹۷۹	۰/۹۰۲۱
۰/۵۶۰۱	۱۳/۹۸۱۵	۰/۱۲۵۳	۰/۰۳۱۱	۰/۲۲۳۷	۰/۷۷۶۳
۰/۶۴۵۳	۶/۲۹۹۶	۰/۲۵۷۲	۰/۰۶۱۶	۰/۳۹۸۶	۰/۶۰۱۴
۰/۶۴۲۸	۴/۲۸۸۴	۰/۳۲۰۳	۰/۰۷۵۲	۰/۴۹۸۳	۰/۵۰۱۷
۰/۶۶۰۸	۱/۷۳۳۵	۰/۴۶۹۲	۰/۱۱۰۵	۰/۷۱۰۱	۰/۲۸۹۹
۰/۶۶۸۸	۱/۱۶۳۰	۰/۵۲۸۱	۰/۱۲۱۰	۰/۷۸۹۶	۰/۲۱۰۴
۰/۶۶۹۱	۰/۵۴۴۸	۰/۵۹۳۸	۰/۱۳۸۳	۰/۸۸۷۴	۰/۱۱۲۶



شکل ۱ نمودار فازی (●) داده‌های تجربی تعادل مایع-مایع و خطوط اتصال) محاسبه شده از روی NRTL برای سیستم‌های سه جزئی (الف) (نرمال هگزان (۱) + بنزن (۲) + NFM (۳)) و (ب) (نرمال هگزان (۱) + تیوفن (۲) + NFM (۳)) در $T = 303.15 \text{ K}$ و فشار محیط



شکل ۲ نمودار فازی (●) داده‌های تجربی تعادل مایع-مایع و (خطوط اتصال) محاسبه‌شده از روی NRTL برای سیستم‌های سه‌جزئی الف) (نرمال هگزان(۱) + بنزن (۲) + DES1 (۳)) و ب) (نرمال هگزان(۱) + تیوفن (۲) + DES1 (۳)) در $T = 298/15 \text{ K}$ و فشار محیط

(ب) که از این مطالعات به دست می‌آید، با شیب خطوط اتصال ارتباط مستقیم داشته و با افزایش ضریب توزیع، تعداد مراحل استخراج کاهش می‌یابد، در نتیجه مصرف حلال استخراج‌کننده کاهش می‌یابد.

کارایی جداسازی با کمک دو پارامتر بیان می‌شود: شاخص‌پذیری پذیر (S) و فاکتور ضریب توزیع. (ب) شاخص‌پذیری پذیر (S) نشان‌دهنده این است که حلال استخراج‌کننده بدون اینکه ترکیبات دیگر را از حلال اولیه به درون خود بکشد، حل‌شونده مورد نظر را استخراج می‌کند. فاکتور ضریب توزیع

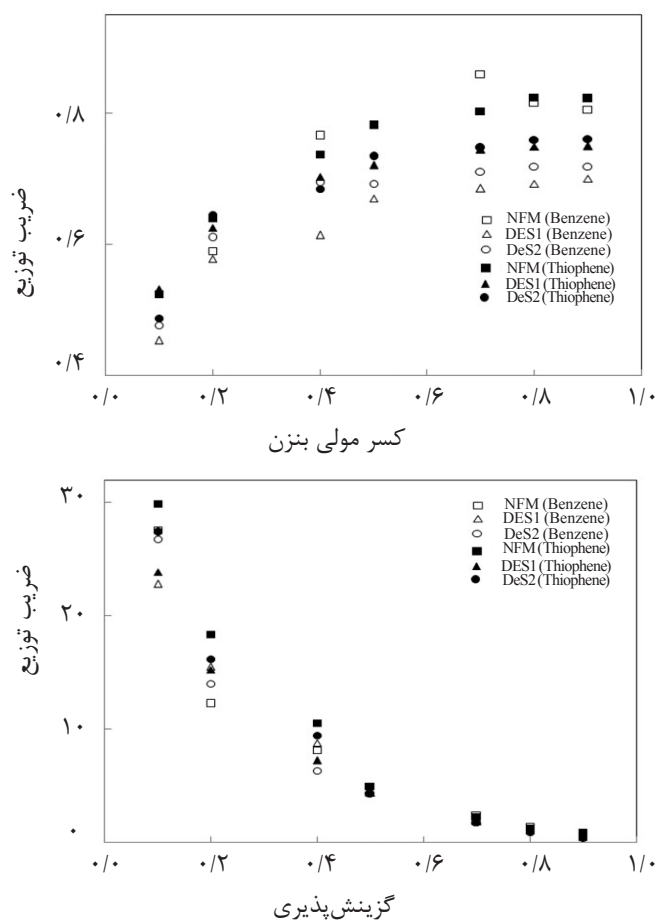
آروماتیک (بنزن و تیوفن) در فاز آلیفاتیک (هگزان نرمال) کاهش می‌یابد. همچنین مقادیر مربوط به فاکتور ضریب توزیع در این مطالعه کوچک‌تر از واحد هستند که نشان‌دهنده نیاز به مقادیر زیادتری از حلال برای این جداسازی است. البته این موضوع به دلیل بازیابی و احیاء مجدد حلال در طی فرآیند جداسازی و استفاده مجدد از آن حل شده است. به‌طور معکوس با فاکتور گزینش‌پذیری در مورد پارامتر β ، با افزایش غلظت بنزن یا تیوفن در هگزان نرمال افزایش می‌یابد. همچنین در مورد سیستم‌های دارای تیوفن، هر دو پارامتر S و β مقادیر بیشتری نسبت به سیستم‌های دارای بنزن از خود نشان می‌دهند که می‌تواند مربوط به قطبیت بالاتر تیوفن نسبت به بنزن بوده و اثرات متقابل حلال-حل‌شونده را بالاتر برد [۲۳].

معادلات مورد استفاده برای محاسبه این کمیت عبارتند از:

$$\beta_2 = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \quad (1)$$

$$S = \frac{x_2^{\text{II}} \cdot x_1^{\text{I}}}{x_2^{\text{I}} \cdot x_1^{\text{II}}} = \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad (2)$$

فاکتورهای S و β به منظور ارزیابی توانایی حلال برای استخراج ماده مورد نظر در تعادل مایع-مایع به کار می‌روند. مقادیر مربوط به فاکتور گزینش‌پذیری^۱ حلال‌های مورد مطالعه نسبت به تیوفن و بنزن عموماً بزرگ‌تر از واحد هستند که نشان‌دهنده مناسب بودن این حلال‌ها برای استخراج این آروماتیک‌ها هستند. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، مقادیر پارامتر S سیستم‌های مورد مطالعه در این تحقیق، با افزایش کسر مولی



شکل ۳ نمودار ضرایب توزیع حل‌شونده و گزینش‌پذیری آنها به‌عنوان تابعی از کسر مولی بنزن یا تیوفن برای سیستم‌های سه‌جزئی (نرمال هگزان (۱) + بنزن یا تیوفن (۲) + NFM یا DES (۳)) در $T = 298/15 \text{ K}$ و فشار محیط

هر یک از اجزاء هستند. این پارامترها از مجموع حجم (R_k) و سطح (Q_k) گروه‌ها به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (6)$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (7)$$

در اینجا، v_k^i تعداد گروه‌هایی از نوع K در مولکول i ام است. مقادیر به دست آمده برای R_k و Q_k در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. همچنین پارامترهای V_k و A_k از طریق تئوری UNIFAC تخمین زده شده‌اند [۳۱].

$$R_k = \frac{V_k}{15.17} \quad (8)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2.5 \times 10^9} \quad (9)$$

مقادیر ثابت ۱۵/۱۷ و $2/5 \times 10^9$ ، به ترتیب حجم و سطح استاندارد گروه متیلین هستند [۳۲]. دو پارامتر تنظیم‌پذیر Δ_{gij} یا Δ_{uji} با هر دو مدل ترمودینامیکی به کمک داده‌های تجربی سیستم‌های سه‌جزئی مورد مطالعه سازگار شدند و مقایسه مربوط به q و r بر اساس معادلات ۶ و ۷ محاسبه شدند که نتایج آن در جداول ۵ تا ۹ آورده شده‌اند. برای مدل‌های NRTL و UNIQUAC پارامترهای برهم‌کنش دوتایی و توسط کمینه کردن تابع زیر تصحیح کرد که در این جا DES نیز به عنوان یک ترکیب خالص در نظر گرفته می‌شود.

$$OF = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[\frac{\left(\frac{1}{\beta}\right)^{cal} - \left(\frac{1}{\beta}\right)^{exp}}{\left(\frac{1}{\beta}\right)^{exp}} \right]^2 \quad (10)$$

که در آن m تعداد خطوط اتصال، n تعداد اجزاء ترکیب و $(1/\beta)$ معکوس نسبت توزیع حل‌شونده به صورت تجربی و محاسباتی هستند. انحراف مربع مجذور میانگین مربوط به اجزاء (σ_x) که اجزاء مولی تجربی و محاسباتی مربوط به ترکیبات را برای هر خط اتصال مقایسه می‌کند، روشی برای ارزیابی کیفیت انطباق داده‌های تجربی است و به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\sigma_x = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^{n-1} (x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,cal})^2 + (x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,cal})^2}{2mn}} \quad (11)$$

قطبیت تیوفن به دلیل دارا بودن یک اتم گوگرد در ساختار حلقه بیشتر از بنزن است.

مدل‌های ترمودینامیکی

مطالعات صورت گرفته بر روی استخراج آروماتیک/آلیفاتیک توسط حلال‌های اوتکتیک نشان داده‌اند که مدل‌های ترمودینامیکی NRTL و UNIQUAC برای مقایسه داده‌های تجربی و محاسباتی مناسب هستند [۲۷-۲۴] بنابراین در این کار ما از این دو مدل برای مقایسه داده‌های تعادل مایع-مایع تجربی و محاسباتی استفاده کردیم.

مدل NRTL

ضرایب فعالیت (γ_i) در مدل NRTL برای هر یک از اجزاء در سیستم‌های سه‌تایی مورد مطالعه از رابطه زیر محاسبه شدند [۲۸]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ij} x_j}{\sum_{j=1}^m G_{ij} x_j} + \sum_{j=1}^m \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{j=1}^m G_{ij} x_j} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_{r=1}^m G_{rj} x_r} \right) \quad (3)$$

که در آن $\alpha = \alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ هستند. در اینجا، g نشان‌دهنده انرژی اندرکنش بین اجزاء سیستم‌های مورد مطالعه، x کسر مولی‌های اجزاء مورد مطالعه در سیستم‌ها، R پارامتر غیر تصادفی و α پارامتر تنظیم‌پذیر است که در این مطالعه برابر با 0.3 در نظر گرفته شده است [۲۹].

مدل UNIQUAC

ضرایب فعالیت (γ_i) در مدل UNIQUAC برای هر یک از اجزاء در سیستم‌های سه‌تایی مورد مطالعه از رابطه زیر به دست آمدند [۳۰]:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i \ln(\theta_j \pi_{ji}) + q_i - q_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \pi_{ji}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \pi_{kj}} \quad (5)$$

که در آن $l_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1)$ ، $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j}$ ، $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j}$ و $\tau_{ji} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{RT}\right)$ هستند. در اینجا، $Z = 10$ در نظر گرفته شده است و پارامترهای r_i و q_i ، به ترتیب نشان‌دهنده حجم و اندروالس و سطح مولکول برای

جدول ۴ داده‌های تجربی تعادل مایع-مایع (به صورت کسر مولی)، گزینش پذیری و ضریب توزیع حل‌شونده برای سیستم‌های سه‌جزئی (نرمال هگزان (۱) + تیوفن (۲) + NFM یا DES (۳)) در دمای ۳۰۳/۱۵ K و فشار محیط

فاکتورهای S و β		فاز حلال		فاز آلی (هگزان نرمال)	
β	S	x_2	x_1	x_2	x_1
NFM (T= ۳۰۳/۱۵ K)					
۰/۴۷۳۷	۲۹/۹۰۵۰	۰/۰۳۹۶	۰/۰۱۴۳	۰/۰۸۳۶	۰/۹۰۲۸
۰/۵۹۰۱	۱۸/۳۳۸۶	۰/۰۷۷۶	۰/۰۲۶۲	۰/۱۳۱۵	۰/۸۱۴۲
۰/۶۸۷۳	۱۰/۵۳۶۲	۰/۱۳۲۱	۰/۰۴۵۸	۰/۱۹۲۲	۰/۷۰۲۱
۰/۷۳۳۰	۴/۹۰۶۵	۰/۲۱۹۹	۰/۰۷۵۱	۰/۳۰۰۰	۰/۵۰۲۷
۰/۷۵۳۲	۲/۲۴۳۲	۰/۳۰۱۸	۰/۱۰۶۳	۰/۴۰۰۷	۰/۳۱۶۶
۰/۷۷۳۷	۱/۱۲۵۴	۰/۳۶۴۷	۰/۱۲۷۸	۰/۴۷۱۴	۰/۱۸۵۹
۰/۷۷۲۰	۰/۸۵۳۹	۰/۳۸۰۲	۰/۱۳۲۹	۰/۴۹۲۵	۰/۱۴۷۰
DES ۱ (T= ۳۰۳/۱۵ K)					
۰/۴۸۲۰	۲۳/۸۴۳۲	۰/۰۵۷۶	۰/۰۱۷۸	۰/۱۱۹۵	۰/۸۸۰۵
۰/۵۷۵۶	۱۵/۲۳۰۵	۰/۱۱۷۲	۰/۰۳۰۱	۰/۲۰۳۶	۰/۷۹۶۴
۰/۶۵۲۹	۷/۲۰۵۶	۰/۲۴۴۳	۰/۰۵۶۷	۰/۳۷۴۲	۰/۶۲۵۸
۰/۶۷۰۹	۴/۳۵۹۹	۰/۳۳۴۳	۰/۰۷۷۲	۰/۴۹۸۳	۰/۵۰۱۷
۰/۶۹۴۵	۱/۹۵۴۶	۰/۴۸۵۷	۰/۱۰۶۸	۰/۶۹۹۴	۰/۳۰۰۶
۰/۶۹۹۲	۱/۱۳۲۵	۰/۵۵۸۳	۰/۱۲۴۴	۰/۷۹۸۵	۰/۲۰۱۵
۰/۶۹۹۷	۰/۴۷۹۹	۰/۶۳۱۳	۰/۱۴۲۶	۰/۹۰۲۲	۰/۰۹۷۸
DES ۲ (T= ۳۰۳/۱۵ K)					
۰/۴۳۷۴	۲۷/۳۹۱۴	۰/۰۴۳۰	۰/۰۱۴۴	۰/۰۹۸۳	۰/۹۰۱۷
۰/۵۹۵۳	۱۶/۱۸۹۶	۰/۱۱۲۸	۰/۰۲۹۸	۰/۱۸۹۵	۰/۸۱۰۵
۰/۶۳۴۶	۹/۴۰۵۸	۰/۱۹۳۵	۰/۰۴۶۹	۰/۳۰۴۹	۰/۶۹۵۱
۰/۶۸۳۸	۴/۳۴۴۴	۰/۳۴۶۷	۰/۰۷۷۶	۰/۵۰۷۰	۰/۴۹۳۰
۰/۶۹۷۱	۱/۷۳۳۱	۰/۵۰۱۴	۰/۱۱۲۹	۰/۷۱۹۳	۰/۲۸۰۷
۰/۷۰۹۷	۰/۸۳۷۵	۰/۵۹۸۱	۰/۱۳۳۳	۰/۸۴۲۷	۰/۱۵۷۳
۰/۷۱۰۸	۰/۳۳۳۷	۰/۶۶۲۶	۰/۱۴۴۴	۰/۹۳۲۲	۰/۰۶۷۸

جدول ۵ پارامترهای دوتایی NRTL به دست آمده برای سیستم‌های سه‌جزئی (نرمال هگزان (۱) + بنزن (۲) + NFM یا DES (۳)) در $T = ۳۰۳/۱۵$ K، $\alpha = ۰/۳$ و فشار محیط

rmsd	Δg_{ij} (kJ.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (kJ.mol ⁻¹)	ij	حلال
$T = ۳۰۳/۱۵$ K				
۰/۲۰۶۹	-۲/۹۰۱	۳/۹۶۷	۱۲	NFM
	-۲/۸۳۸	-۷/۲۴۴	۱۳	
	۲/۷۵۵	-۰/۷۸۴	۲۳	
$T = ۳۰۳/۱۵$ K				
۰/۱۷۹۳	-۰/۲۶۴	۳/۰۴۸	۱۲	DES1
	-۴/۶۹۱	-۲/۶۴۲	۱۳	
	۵/۲۳۴	-۰/۴۴۹	۲۳	
$T = ۳۰۳/۱۵$ K				
۰/۱۲۲۵	-۰/۵۲۸	۳/۲۸۱	۱۲	DES2
	-۵/۱۲۴	-۱/۷۵۲	۱۳	
	-۵/۴۲۶	-۰/۶۶۶	۲۳	

جدول ۶ پارامترهای دوتایی NRTL به دست آمده برای سیستم‌های سه‌جزئی (نرمال هگزان (۱) + تیوفن (۲) + NFM یا DES (۳)) در $T = ۳۰۳/۱۵$ K، $\alpha = ۰/۳$ و فشار محیط

rmsd	Δg_{ij} (kJ.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (kJ.mol ⁻¹)	ij	حلال
$T = ۳۰۳/۱۵$ K				
۰/۱۰۶۶	-۲/۴۰۳	۳/۴۴۶	۱۲	NFM
	-۳/۲۰۶	-۶/۴۰۶	۱۳	
	۱/۱۷۵	۰/۹۱۷	۲۳	
$T = ۳۰۳/۱۵$ K				
۰/۱۰۸۲	۰/۰۷۸	۲/۵۹۸	۱۲	DES1
	-۵/۱۸۰	-۱/۰۶۴	۱۳	
	۴/۳۹۹	-۰/۰۱۲	۲۳	
$T = ۳۰۳/۱۵$ K				
۰/۲۳۶۴	۰/۳۸۷	۱/۸۵۴	۱۲	DES2
	-۵/۳۵۷	-۰/۵۳۵	۱۳	
	۳/۰۶۰	۱/۰۱۶	۲۳	

جدول ۷ پارامترهای (UNIQUAC) r و q مواد مورد استفاده

ماده	حجم واندروالس (r)	مساحت سطح (q)
هگزان نرمال	۳/۷۹۵	۴/۹۵۴
بنزن	۳/۱۸۷	۲/۴۰۰
تیوفن	۲/۸۵۶	۲/۱۴۰
-N فرمیل مورفولین	۳/۹۳۳	۳/۹۵۹
DES ۱	۲۴/۵۰۱	۲۱/۵۴۸
DES ۲	۳۲/۳۶۸	۲۷/۹۴۲

جدول ۸ پارامترهای دوتایی (UNIQUAC) r و q به‌دست آمده برای سیستم‌های سه‌جزئی (نرمال هگزان (۱) + بنزن (۲) + NFM یا DES (۳)) در فشار محیط

rmsd	$10^{-2} \times \Delta u_{rr}$	$10^{-2} \times \Delta u_{r1}$	$10^{-2} \times \Delta u_{rr}$	$10^{-2} \times \Delta u_{r1}$	$10^{-2} \times \Delta u_{rr}$	$10^{-2} \times \Delta u_{r1}$	T(K)
NFM							
۰/۰۷۱۴	-۲/۷۶	-۰/۰۵	۲۵۴/۱۰	۰/۸۶	۱/۲۲	-۳/۱۶	۳۰۳/۱۵
۰/۰۹۵۴	-۲/۴۷	۳/۵۹	۲۵۴/۳۸	۲/۶۶	۴/۵۸	-۳/۷۹	۳۰۸/۱۵
DES ۱							
۰/۰۸۴۲	-۳/۶۳	-۰/۹۷	۲۵۳/۱۲	-۰/۶۵	۳/۹۱	-۳/۹۱	۲۹۸/۱۵
۰/۰۹۸۳	-۳/۷۴	-۱/۰۲	۲۵۳/۴۷	-۰/۶۸	۳/۷۴	-۴/۰۲	۳۰۸/۱۵
DES ۲							
۰/۰۸۷۱	-۳/۸۱	-۱/۴۸	۲۵۳/۰۸	-۰/۴۶	۳/۳۴	-۳/۹۵	۲۹۸/۱۵
۰/۱۰۲۷	-۴/۰۳	-۱/۸۱	۲۵۳/۷۵	-۰/۵۱	۲/۹۳	-۴/۱۴	۳۰۸/۱۵

جدول ۹ پارامترهای دوتایی (UNIQUAC) r و q به‌دست آمده برای سیستم‌های سه‌جزئی (نرمال هگزان (۱) + تیوفن (۲) + NFM یا DES (۳)) در فشار محیط

rmsd	$10^{-2} \times \Delta u_{rr}$	$10^{-2} \times \Delta u_{r1}$	$10^{-2} \times \Delta u_{rr}$	$10^{-2} \times \Delta u_{r1}$	$10^{-2} \times \Delta u_{rr}$	$10^{-2} \times \Delta u_{r1}$	T(K)
NFM							
۰/۰۹۸۳	-۲/۰۴	۵/۱۸	۲۵۲/۷۵	۳/۰۲	۴/۱۷	-۳/۵۲	۳۰۳/۱۵
۰/۰۷۵۴	-۲/۲۷	۵/۹۳	۲۵۲/۱۶	۲/۹۴	۴/۹۱	-۳/۷۸	۳۰۸/۱۵
DES ۱							
۰/۰۸۴۲	-۳/۵	-۰/۷۴	۲۵۲/۴۴	-۰/۶	۳/۵۳	-۳/۸۹	۲۹۸/۱۵
۰/۰۷۴۹	-۴/۰۲	-۱/۲۹	۲۵۳/۲۶	-۰/۹۶	۳/۶۸	-۴/۲۳	۳۰۸/۱۵
DES ۲							
۰/۰۹۳۷	-۳/۶۹	-۰/۹۹	۲۵۲/۸۶	-۰/۶۳	۳/۵۶	-۴/۰۱	۲۹۸/۱۵
۰/۱۰۹۴	-۴/۱۲	-۱/۷۹	۲۵۳/۷۵	-۰/۸۲	۳/۲۲	-۴/۲۳	۳۰۸/۱۵

دمای محیط 25°C و پایین‌تر از دمای ذوب NFM خالص $27/5^{\circ}\text{C}$ را نیز دارا هستند. مقادیر پارامتر S سیستم‌های مورد مطالعه در این تحقیق، با افزایش کسر مولی آروماتیک (بنزن و تیوفن) در فاز آلیفاتیک (هگزان نرمال) کاهش می‌یابد. به‌طور معکوس در مورد پارامتر β ، با افزایش غلظت بنزن یا تیوفن در هگزان نرمال افزایش می‌یابد. همچنین در مورد سیستم‌های دارای تیوفن، هر دو پارامتر S و β مقادیر بیشتری نسبت به سیستم‌های دارای بنزن از خود نشان می‌دهند. در این تحقیق، همچنین اثرات دما در جداسازی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که در دماهای پایین‌تر و فشار 1 atm ، قدرت جداسازی حلال NFM و DES‌های سنتز شده، افزایش می‌یابند. نتایج حاصل از داده‌های تجربی و محاسباتی نشان می‌دهند که NRTL و UNIQUAC مدل‌های مناسبی برای صحه‌گذاری داده‌های LLE سیستم‌های سه‌جزئی مورد مطالعه هستند.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه تبریز به‌خاطر حمایت مالی از این تحقیق تقدیر و تشکر می‌گردد.

پارامترهای دوتایی و انحراف مربع مجذور میانگین محاسبه در جدول‌های ۸ و ۹ آورده شده‌اند. نتایج حاصل از داده‌های تجربی و محاسباتی نشان می‌دهند که NRTL و UNIQUAC مدل‌های مناسبی هستند که به‌خوبی با داده‌های تجربی حاصل از استخراج مایع-مایع به‌کمک حلال‌های NFM و ترکیب اوتکتیک آن مطابقت می‌کنند. پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که از این مدل‌ها برای صحه‌گذاری داده‌های LLE سیستم‌های سه‌جزئی مورد مطالعه می‌توان استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کارایی حلال‌های NFM و ترکیب اوتکتیک آن با کولین کلراید با نسبت‌های مولی (۱:۵) و (۱:۷) در سیستم سه‌جزئی (بنزن یا تیوفن/ هگزان نرمال/ DES یا NFM) جهت استخراج آروماتیک‌ها از هگزان نرمال مورد مطالعه قرار گرفتند. هر دو نوع حلال مورد مطالعه (NFM خالص و ترکیب اوتکتیک آن) حلالیت بالایی برای بنزن و تیوفن از خود نشان می‌دهند با این تفاوت که ترکیبات DES سنتزی امکان استفاده موثر در

مراجع

- [1]. Meindersma G. W., Andre A. P. and Haan B. de, "Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures," *Fuel Process. Technol.*, Vol. 87, No. 1, pp. 59-70, 2005.
- [2]. Kurnia K. A., Athirah N. A., Ma F. J., Candieiro M. and La B., "Phase behavior of ternary mixtures {aliphatic hydrocarbon + aromatic hydrocarbon + deep eutectic solvent}: A step forward toward "greener" extraction process," *Procedia Eng.*, Vol. 148, pp.1340-1345, 2016.
- [3]. Rodriguez N. R., Requejo P. F. and Kroon M. C., "Aliphatic – aromatic separation using deep eutectic solvents as extracting agents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 54, No. 45, pp. 11404–11412, 2015.
- [4]. Wang Q., Zhang B. J., He C., He C. C. and Chen Q. L., "Optimal design of a new aromatic extractive distillation process aided by a co-solvent mixture," *Energy Proced.*, Vol. 105, pp. 4927 – 4934, 2017.
- [5]. Gil I. D., Botia D. C., Ortiz P. and Sanchez O. F., "Extractive distillation of acetone / methanol mixture using water as entrainer," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, No. 10, pp. 4858–4865, 2009.
- [6]. Suppino R. S. and Gomez A. J., "Influence of solvent nature on extractive distillation of the benzene hydroge-nation products," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53, No. 42, pp. 16397 – 16405, 2014.

- [7]. Bondor F. S. and Lebeis J. E. H., "Extractive distillation of aromatics," US2776936A, 1957.
- [8]. Li G., Yu Y. and Bai P., "Batch extractive distillation of mixture methanol-acetonitrile using aniline as a solvent", Pol. J. Chem. Technol., Vol. 14, No. 3, pp. 48 – 53, 2012.
- [9]. Zhu Z., Ri Y., Li M., Jia H., Wang Y. and Wang Y., "Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents," Chem. Eng. Process., Vol. 109, pp. 190-198, 2016.
- [10]. Gentry J. C., Berg L., McIntyre J. C. and Wytcherley R. W., "Process to recover benzene from mixed hydrocarbons by extractive distillation," US5399244A, 1993.
- [11]. Acosta J., Rodriguez I., Jauregu D. U., Nuevas H. L. and Pardillo P. E., "Recovery of acetonitrile from aqueous waste by a combined process: Solvent extraction and batch distillation," Sep. Purif. Technol., Vol. 52, No. 1, pp. 95-101, 2006.
- [12]. van Dyk B. and Nieuwoudt I., "Design of solvents for extractive distillation," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39, No. 5, pp. 1423–1429, 2000.
- [13]. Meindersma G. W., Maldonado E. Q., Aelmans T. A. M., Hernandez J. P. G. and Haan A. B. de, "Ionic liquids in extractive distillation of ethanol/water: from laboratory to pilot plant," ASC. SYM. SER., Vol. 11, pp. 239-257, 2012.
- [14]. Hadj-Kali M. K., Salleh Z., Ali E., Khan R. and AliHashim M., "Separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons using deep eutectic solvents: A critical review," Fluid Phase Equilibr., Vol. 448, pp.152-167, 2017.
- [15]. Shekaari H., Zafarani-Moattar M. T. and Niknam M., "Thermodynamic behaviour of thiophene with octane, 1-hexyl-3-methylimidazolium, bromide, or 1-octyl-3-methylimidazolium bromide in the dilute region, at $T = (288.15 \text{ to } 303.15) \text{ K}$," J. Chem. Thermodyn., Vol. 97, pp. 100-112, 2016.
- [16]. Shekaari H., M. Zafarani-Moattar T. and Niknam M., "Thermodynamic evaluation of imidazolium based ionic liquids with thiocyanate anion as effective solvent to thiophene extraction," J. Mol. Liq., Vol. 219, pp. 975-984, 2016.
- [17]. Diaz I., Rodriguez M. and Gonzalez E. J., "Selection of a minimum toxicity and high performance ionic liquid mixture for the separation of aromatic - aliphatic mixtures by extractive distillation," Comput. Aid. Chem. Eng., Vol. 40, pp. 2209-2214, 2016.
- [18]. Kamiya T., Takara E. and Ito A., "Separation of aromatic compounds from hydrocarbon mixtures by vapor permeation using liquid membranes with ionic liquids," J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 50 No. 9, pp. 684-691, 2016.
- [19]. Larriba M., Ayuso M., Navarro P., Delgado-Mellado N., Gonzalez-Miquel M., Garcia J. and Rodriguez F., "Choline chloride-based deep eutectic solvents in the dearomatization of gasolines," ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 6 No. 1, pp. 1039–1047, 2018.
- [20]. Shekaari H., Zafarani-Moattar M. T. and Mohammadi B., "Thermophysical characterization of aqueous deep eutectic solvent (choline chloride/urea) mixtures in full ranges of concentration at $T = (293.15\text{--}323.15) \text{ K}$," J. Mol. Liq., Vol. 243, pp. 451-461, 2017.
- [21]. A. Kaul, "The phase diagram," Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols, Vol. 11, Springer, pp 11-21, 2000.
- [22]. Mahmoudi J. and Lotfollahi M. N., "(Liquid + liquid) equilibria of (sulfolane + benzene + n-hexane), (N-formylmorpholine + benzene + n-hexane), and (sulfolane + N-formylmorpholine + benzene + n-hexane) at

- temperatures ranging from (298.15 to 318.15) K: Experimental results and correlation,*” J. Chem. Thermodynamics, Vol. 42, pp. 466–471, 2010.
- [23]. Revelli A., Mutelet F. and Jaubert J., “*Extraction of benzene or thiophene from n-heptane using Ionic liquids. NMR and Thermodynamic Study,*” J. Phys. Chem. B, Vol. 114, pp. 4600-4608, 2010.
- [24]. KumarNaik P., Dehury P., Paul S. and Banerjee T., “*Evaluation of deep eutectic solvent for the selective extraction of toluene and quinoline at $T = 308.15$ K and $p = 1$ bar,*” Fluid Phase Equilibr., Vol. 423, pp. 146-155, 2016.
- [25]. Alli R. D. and Kroon M. C., “*Extraction of benzothiazole and thiophene from their mixtures with n-heptane using tetrahexylammonium bromide-based deep eutectic solvents as extractive denitrogenation and desulfurization agents,*” Fluid Phase Equilibr., Vol. 477, pp. 1-11, 2018.
- [26]. Shekaari H., Zafarani-Moattar M. T. and Mohammadi B., “*Effective extraction of benzene and thiophene by novel deep eutectic solvents from hexane / aromatic mixture at different temperatures,*” Fluid Phase Equilibr. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.11.025, Vol. 484, pp. 38-521, April 2019.
- [27]. KumarNaik P., Paul S. and Banerjee T., “*Liquid liquid equilibria measurements for the extraction of poly aromatic nitrogen hydrocarbons with a low cost deep eutectic solvent: experimental and theoretical insights,*” J. Molec. Liq., Vol. 243, pp. 542-552, 2017.
- [28]. Renon H. and Prausnitz J., “*Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures,*” AIChE J., Vol. 14, pp. 135-144, 1968.
- [29]. Kodollikar Kulkarni S. P., Bhatkhande D. S., Pangarkar V. G. and Kulkarni P. S., “*Extraction of toluene and n- heptane mixture using ionic liquid Aliquat 336 and mathematical modeling for solvent selection,*” Sep. Sci. Technol., Vol. 53, pp. 61-70, 2018.
- [30]. Abrams D. S. and Prausnitz J. M., “*Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems,*” AIChE J., Vol. 21, pp. 116-128, 1975.
- [31]. Bondi A., “*van der Waals Volumes and Radii,*” J. Phys. Chem., Vol. 68, pp. 441–451, 1964.
- [32]. Diaz I., Rodriguez M. and Gonzalez E. J., “*Selection of a minimum toxicity and high performance ionic liquid mixture for the separation of aromatic - aliphatic mixtures by extractive distillation,*” Comput. Aid. Chem. Eng., Vol. 40 pp. 2209-2214, 2017.



Deep Eutectic Solvent (Choline Chloride / N-formyl Morpholine) Effect on Liquid-liquid Extraction of Benzene / Thiophene from n-hexane

Hemayat Shekaari*, Mohammed Taghi Zafarani Moattar and Behrouz Mohammadi

Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz , Iran.

Hemayatt@tabrizu.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3498.2595

Received: September/28/2018

Accepted: January/22/2019

INTRODUCTION

Although a significant of research body exists on the aromatic/aliphatic separation techniques, there is not introduced an efficient method for extraction of aromatic mixtures with a weight fraction less than 20 % (aromatic content) at normal temperature and pressure has not been yet introduced [1-3]. Due to the azeotropic points in aromatic-aliphatic mixtures, the industrial separation of these mixtures occurs near the boiling point by increasing the third component like N-formylmorpholine (NFM) into a mixture that changes the relative volatility of the initial compounds. Moreover, NFM extraction process continues with extractive distillation to recover the NFM [4]. In general, the specification for selection of an appropriate solvent to extractive distillation are: high selectivity [4], high capacity in solving

extractors [4], low volatility [5], the separation capacity [6], the solvent must be easily separable from the mixture, low price of solvent and its availability [7], no toxicity [8], chemical stability [9], without corrosive effects on the distillation tower [10,11], high boiling and low freezing point, and finally Its viscosity need to be low to increase distillation tower trays output [12,13]. At present, generally, in the petrochemical industries, sulfolan or NFM solvents are used for separation of aromatics from aliphatics. There are some problems in the use of these extractive solvents: first of all, these substances are toxic and environmentally polluted [14]. Secondly, the extraction process efficiency of the mentioned materials is not complete, and at least 1-5% of aromatic impurities remain at the end of the extraction (bottom tower of benzene distillation).

The NFM also works at non ambient pressures and temperatures; therefore, it consume a lot of energy. Then, finding an extraction solvent that works in ambient temperature and pressure is one of the research priorities [14].

In the recent decade, ionic liquids have been used as solvents for separation of aromatic – aliphatic mixtures [15-18]. The application of these neoteric solvents was growing rapidly till deep eutectic solvents (DESs) introduced as a novel generation of green solvents. Despite ionic liquids, deep eutectic solvents demonstrate easy way to prepare with high purity, they are nonreactive with water and most of them are biodegradable with lower toxicological properties. Furthermore, their lower costs in comparison with ionic liquids pave the way for growing up their applications in liquid–liquid extraction [3,19].

In this work, new type of deep eutectic solvent (DES) based on choline chloride (as hydrogen bond acceptor) in combination with hydrogen bond donor material (NFM) have been synthesized. Moreover, the experimental liquid-liquid extraction properties for several ternary systems containing (n-hexane + benzene + DES), (n-hexane + thiophene + DES) were measured at $T = (298.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$ and atmospheric pressure. The calculated LLE results were correlated by the NRTL and UNIQUAC models.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

MATERIALS

Choline chloride was used as hydrogen bond acceptor. The N-formyl morpholine used as hydrogen bonding donor agents. Ethanol was used for crystallization of choline chloride.

APPARATUS AND PROCEDURE

Liquid - liquid equilibrium determination were done

using a gas chromatography (GC Varian-3800), equipped with column CP - Wax 52 CB (30 mx 0.25 mm x 1.25 μm) and FID detector. Internal standard method was used for calibration of gas chromatography by using of n-octane. Due to low vapor pressure of studied DESs, DES phase samples were injected to gas chromatography after 10 times dilution with ethyl alcohol. For both samples, n-octane was used as an internal standard and 0.125 g. Finally, each sample was injected three times, and the averages were reported as results. Moreover, deviation from the standard in this test is less than ± 1 .

RESULTS AND DISCUSSION

SOLUBILITY RESULTS

The high solubility of aromatics and low solubility (or non-solubility) of aliphatic in DESs indicates the applicability of the deep eutectic solvent for liquid-liquid extraction. Other parameters like temperature and viscosity of DESs are effective on test results. Moreover, the prepared DESs were liquid at room temperature.

The solubility of benzene, thiophene and hexane in studied DESs were determined at $T = 303.15 \text{ K}$ and atmospheric pressure via turbidity method [20, 21]. The results of turbidity test for benzene, thiophene and hexane in studied DESs in terms of DES molar fraction indicate that by increasing HBD molar ratios in synthesized DESs, the solubility of hexane gradually increases while the solubility of benzene and thiophene is reduced.

LIQUID–LIQUID EQUILIBRIA

Understanding of aromatics/aliphatic extraction process needs to measure their liquid - liquid equilibrium [22,23]. The separation efficiency is expressed by two parameters: the selectivity (S) and the distribution coefficient (β). Selectiv-

ity (S) parameter indicates the potential of solvent in solubilizing of solute without extracting other components from the primary solutions. The distribution coefficient (β) obtained from these studies is directly related to the slope of the lines, and by increasing the distribution coefficient values, the number of extraction stages decreases.

LLE DATA CORRELATION

The experimental ternary LLE data measured in this study were correlated using the non-random liquid equation (NRTL) proposed by Renon and Prausnitz [24] and the universal quasi-chemical (UNIQUAC) theory developed by Abrams and Prausnitz [25].

CONCLUSIONS

In this work, the applicability of new series of DESs based on mono-, di- and tri-ethylene glycols or ethanolamines, as novel extracting agents for the separation of the {benzene / thiophene + hexane} system were studied. Solubility test were made to find suitability of studied DESs for this separation.

The DESs indicate proper solubility for benzene and thiophene. The LLE data of the ternary systems {hexane (1) + benzene (2) + DES (3)} and {hexane (1) + thiophene (2) + DES (3)} were determined at $T = 298.2$ and 308.2 K and ambient pressure. The solute distribution coefficient (β) and selectivity values (S) were measured and compared with several solvents previously investigated. It was found that the solute distribution coefficient of the studied DESs is lower than that of NFM.

The temperature effect on the separation has also been studied, showing that low temperatures

promote the better separation. Considering the solute distribution coefficient and selectivity values, Choline chloride: NFM (1:7) or DES 2 would be preferred over others for this separation. Finally, the NRTL and UNIQUAC models were satisfactorily applied to correlate the experimental data by treating the DESs as a single component. The obtained results show potential of studied DESs for usage in ambient conditions and below than their pure consistent melting points.

REFERENCES

- [1]. Meindersma G. W., Andre A. P. and Haan B. de, "Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures," Fuel Process. Technol., Vol. 87, No. 1, pp. 59-70, 2005.
- [2]. Kurnia K. A., Athirah N. A., Ma F. J., Candieiro M. and La B., "Phase behavior of ternary mixtures {aliphatic hydrocarbon + aromatic hydrocarbon + deep eutectic solvent}: A step forward toward "greener" extraction process," Procedia Eng., Vol. 148, pp.1340-1345, 2016.
- [3]. Rodriguez N. R., Requejo P. F. and Kroon M. C., "Aliphatic – aromatic separation using deep eutectic solvents as extracting agents," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 54, No. 45, pp. 11404–11412, 2015.
- [4]. Wang Q., Zhang B. J., He C., He C. C. and Chen Q. L., "Optimal design of a new aromatic extractive distillation process aided by a co-solvent mixture," Energy Proced., Vol. 105. pp. 4927 – 4934, 2017.
- [5]. Gil I. D., Botia D. C., Ortiz P. and Sanchez O. F., "Extractive distillation of acetone / methanol mixture using water as entrainer," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 48, No. 10, pp. 4858–4865,

- 2009.
- [6]. Suppino R. S. and Gomez A. J., "Influence of solvent nature on extractive distillation of the benzene hydrogenation products," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53, No. 42, pp. 16397 – 16405, 2014.
- [7]. Bondor F. S. and Lebeis J. E. H., "Extractive distillation of aromatics," US2776936A, 1957.
- [8]. Li G., Yu Y. and Bai P., "Batch extractive distillation of mixture methanol-acetonitrile using aniline as a solvent", *Pol. J. Chem. Technol.*, Vol. 14, No. 3, pp. 48 – 53, 2012.
- [9]. Zhu Z., Ri Y., Li M., Jia H., Wang Y. and Wang Y., "Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents," *Chem. Eng. Process.*, Vol. 109, pp. 190-198, 2016.
- [10]. Gentry J. C., Berg L., McIntyre J. C. and Wytcherley R. W., "Process to recover benzene from mixed hydrocarbons by extractive distillation," US5399244A, 1993.
- [11]. Acosta J., Rodriguez I., Jauregu D. U., Nuevas H. L. and Pardillo P. E., "Recovery of acetonitrile from aqueous waste by a combined process: Solvent extraction and batch distillation," *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 52, No. 1, pp. 95-101, 2006.
- [12]. van Dyk B. and Nieuwoudt I., "Design of solvents for extractive distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, No. 5, pp. 1423–1429, 2000.
- [13]. Meindersma G. W., Maldonado E. Q., Aelmans T. A. M., Hernandez J. P. G. and Haan A. B. de, "Ionic liquids in extractive distillation of ethanol/water: from laboratory to pilot plant," *ASC. SYM. SER.*, Vol. 11, pp. 239-257, 2012.
- [14]. Hadj-Kali M. K., Salleh Z., Ali E., Khan R. and AliHashim M., "Separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons using deep eutectic solvents: A critical review," *Fluid Phase Equilibr.*, Vol. 448, pp.152-167, 2017.
- [15]. Shekaari H., Zafarani-Moattar M. T. and Niknam M., "Thermodynamic behaviour of thiophene with octane, 1-hexyl-3-methylimidazolium, bromide, or 1-octyl-3-methylimidazolium bromide in the dilute region, at $T = (288.15 \text{ to } 303.15) \text{ K}$," *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 97, pp. 100-112, 2016.
- [16]. Shekaari H., M. Zafarani-Moattar T. and Niknam M., "Thermodynamic evaluation of imidazolium based ionic liquids with thiocyanate anion as effective solvent to thiophene extraction," *J. Mol. Liq.*, Vol. 219, pp. 975-984, 2016.
- [17]. Diaz I., Rodriguez M. and Gonzalez E. J., "Selection of a minimum toxicity and high performance ionic liquid mixture for the separation of aromatic - aliphatic mixtures by extractive distillation," *Comput. Aid. Chem. Eng.*, Vol. 40, pp. 2209-2214, 2016.
- [18]. Kamiya T., Takara E. and Ito A., "Separation of aromatic compounds from hydrocarbon mixtures by vapor permeation using liquid membranes with Ionic liquids," *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 50 No. 9, pp. 684-691, 2016.
- [19]. Larriba M., Ayuso M., Navarro P., Delgado-Mellado N., Gonzalez-Miquel M., Garcia J. and Rodriguez F., "Choline chloride-based deep eutectic solvents in the dearomatization of gasolines," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Vol. 6 No. 1, pp. 1039–1047, 2018.
- [20]. Shekaari H., Zafarani-Moattar M. T. and Mohammadi B., "Thermophysical characterization of aqueous deep eutectic

solvent (choline chloride/urea) mixtures in full ranges of concentration at $T = (293.15\text{--}323.15)$ K,” J. Mol. Liq., Vol. 243, pp. 451-461, 2017.

[21]. A. Kaul, “*The phase diagram,*” Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols, Vol. 11, Springer, pp 11-21, 2000.

[22]. Mahmoudi J. and Lotfollahi M. N., “*(Liquid + liquid) equilibria of (sulfolane + benzene + n-hexane), (N-formylmorpholine + benzene + n-hexane), and (sulfolane + N-formylmorpholine + benzene + n-hexane) at temperatures ranging from (298.15 to 318.15) K: Experimental results and correlation,*” J. Chem. Thermodynamics, Vol. 42, pp. 466–471, 2010.

[23]. Revelli A., Mutelet F. and Jaubert J., “*Extraction of benzene or thiophene from n-heptane using ionic liquids. NMR and Thermodynamic Study,*” J. Phys. Chem. B, Vol. 114, pp. 4600-4608, 2010.

[24]. KumarNaik P., Dehury P., Paul S. and Banerjee T., “*Evaluation of deep eutectic solvent for the selective extraction of toluene and quinoline at $T = 308.15$ K and $p = 1$ bar,*” Fluid Phase Equilib., Vol. 423, pp. 146-155, 2016.

[25]. Alli R. D. and Kroon M. C., “*Extraction of benzothiazole and thiophene from their mixtures with n-heptane using tetrahexylammonium bromide-based deep eutectic solvents as extractive denitrogenation and desulfurization agents,*” Fluid Phase Equilib., Vol. 477, pp. 1-11, 2018.