

بازیابی سوکسنیک اسید از محیط آبی با بکارگیری غشا مایع امولسیون و با استفاده از تری بوتیل آمین به عنوان حامل

فرانک کریمیان^۱، الهام عامری^{۲*}، محمد محمدی^۳

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا (f.karimian25@yahoo.com)

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا (ameri@iaush.ac.ir)

۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا (m.mohammadi9996@yahoo.com)

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۶ اسفند ۱۳۹۱ دریافت پس از اصلاح: ۲۶ فروردین ۱۳۹۳ پذیرش نهایی: ۱۰ تیر ۱۳۹۳	در این پژوهش غشا مایع امولسیونی برای استخراج سوکسنیک اسید از محیط شبیه سازی شده، برای اولین بار با استفاده از حامل تری بوتیل آمین بکار گرفته شد. خوراک شامل سوکسنیک اسید با غلظتی برابر (۴۰ میلی مول بر لیتر) در محیط کشت تخمیر تولید آن اسید بود. جهت بدست آوردن شرایط بهینه، اثر برخی عوامل آزمایشگاهی بر سامانه ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. تاثیر افزودن سیکلوهگزانون به فاز غشاء بر درصد استخراج نیز بررسی شد. همچنین سینتیک فرآیند استخراج مورد بررسی قرار گرفت و سینتیک مرتبه اول برای فرایند پیشنهاد شد. تحت شرایط ویژه عملیاتی در مدت زمان استخراج ۲۵ دقیقه، درجه استخراج سوکسنیک اسید به ۹۹٪ رسید. غلظت تری بوتیل آمین، مقدار امولسیفایر و نسبت حجم فاز خوراک به حجم فاز امولسیون به ترتیب برابر با ۳۰ میلی مول بر لیتر، ۵ درصد حجمی و نسبت ۱:۵ برای بازدهی مطلوب استخراج تعیین گردید.
کلمات کلیدی: سوکسنیک اسید غشا مایع امولسیونی تری بوتیل آمین استخراج	

۱- مقدمه

جداسازی مخلوطهای شیمیایی، فرایندی مشکل بوده که توجه زیادی را از آغاز توسعه صنعتی به خود جلب نموده و منجر به ابداع عملیات جداسازی در مقیاس بزرگ مانند تقطیر، جذب، فیلتراسیون و غیره شده است [۱]. انتخاب روشهای جداسازی برای هر فرایند به عوامل گوناگونی بستگی دارد. روشهای کلاسیک جداسازی بکار گرفته شده در صنایع مختلف دارای محاسن، معایب و محدودیتهایی هستند. با توجه به افزایش مداوم قیمت انرژی در سالهای اخیر و توسعه بحران انرژی عملیات جداسازی، عملیات انتقال جرم در داخل فاز اولیه و با استفاده از یک مانع (غشاء) انجام می شود. انتقال اجزا در طول غشاء با شدت های مختلفی صورت می گیرد [۲].

روش جدید برای ایجاد غشاهایی با عملکرد بالا، استفاده از مایعات به عنوان غشاء مایع و به کارگیری موادی در مایع که انتقال انتخابی یک جزء را از غشاء افزایش دهد، می باشد. از آنجایی که غشاء مایع امولسیون مزایای بسیاری مانند صرفه-جویی در انرژی، جداسازی و تغلیظ همزمان، فلاکس های بالاتر و هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی کمتر در مقایسه با روش های معمولی دارد، می تواند روش قابل توجهی برای جداسازی اسیدها باشد [۳]. غشاء یک مانع مخلوط نشدنی می باشد که بین دو فاز قرار می گیرد، این جمله یکی از عمومی ترین تعاریف غشاء می باشد. بنابراین مایعی که در فازهای منبع (خوراک) و گیرنده (محصول) قابل حل نباشد، غشاء مایع نامیده می شود. تفاوت ضریب نفوذ پذیری^۱ با ثابت بودن نیرو محرکه باعث جداسازی اجزاء حل شده در فاز خوراک می شود. به دلیل بزرگتر بودن ضریب نفوذ^۲ در مایعات نسبت به پلیمرها بازده استخراج در غشاءهای مایع بالاتر است [۴].

غشاء مایع به طور عمده برای بازیابی کاتیون فلزات (کادمیوم، مس، روی، نیکل و...) و آنیون ها (نیترات ها، کرومات ها و غیره) از پساب ها استفاده می شود. همچنین غشاء مایع جهت کاربردهای بیولوژیکی به منظور تغلیظ و جداسازی ترکیبات بیوشیمی مانند آمینواسیدها، اسیدهای آلی و پنی سیلین بکار می رود [۵].

غشاءهای مایع به سه صورت غشاء مایع توده ای^۳، غشاء مایع نگهداشته شده^۴ و غشاء مایع امولسیونی وجود دارند. در

غشاء مایع توده ای یک لایه تقریباً ضخیم از مایع غیر قابل حل برای جداسازی فازهای خوراک و گیرنده استفاده می شود. برای تهیه یک غشاء مایع نازکتر، مایع را می توان به خلل و فرج یک جامد میکرومتخلخل مانند یک فیلتر پلیمری تزریق کرد. این نوع ساختار به عنوان غشاء مایع نگهداشته شده شناخته شده است. در نوع سوم غشاءهای مایع فاز گیرنده در یک غشاء مایع نامحلول به شکل امولسیون در می آید. سپس در غشاء مایع امولسیفایر^۵ یا غشاء مایع امولسیونی در محلول خوراک پخش می شود و انتقال جرم از فاز خوراک به فاز گیرنده رخ می دهد [۶].

در کل استخراج کننده های آمینی نوع دوم و سوم حامل های عمومی برای استخراج کربوکسیلیک اسیدها هستند. استخراج کننده های آمینی با اسید تفکیک نشده تشکیل کمپلکس می دهند [۷].

معادله (۱) واکنش بین کربوکسیلیک اسید و آمین را نشان می دهد.



m مول سوکسنیک اسید تفکیک نشده با n مول از حامل (B) برای تشکیل یک مول از کمپلکس $(H_2A)_m B_n$ در فصل مشترک خارجی بین فاز غشاء و فاز خوراک واکنش می دهد. غلظت سوکسنیک اسید که با دستگاه کروماتوگرافی مایع تعیین می شود مقدار کل اسید را نشان می دهد، در حالیکه آمین ها فقط کربوکسیلیک اسیدهای تفکیک نشده را انتقال می دهند. بنابراین برای تعیین غلظت سوکسنیک اسید تفکیک نشده موجود در فاز خوراک از معادله ۲ استفاده می شود [۸].

$$C_{undissociation} = \frac{C_{total}}{1 + 10^{(pH-pK_{a1})} + 10^{(2 \times pH - pK_{a1} - pK_{a2})}} \quad (2)$$

در معادله فوق C_{total} مقدار غلظت اندازه گیری شده با کاربرد دستگاه کروماتوگرافی مایع است. مقادیر pK_{a1} و pK_{a2} ثوابت اسیدی مربوط به سوکسنیک اسید هستند که بترتیب ۴/۱۶ و ۵/۶۱ می باشند.

در تحقیق حاضر با بهره گیری از فرایند غشا مایع امولسیونی، استخراج سوکسنیک اسید از محلول آبی برای اولین بار با کاربرد حامل تری بوتیل آمین مورد مطالعه قرار گرفت. در این راستا، تاثیر عواملی چون غلظت استخراج کننده، غلظت امولسیفایر و نسبت حجم فاز امولسیون به حجم

¹Permeability coefficient

²Diffusion coefficient

³Bulk Liquid Membrane

⁴Supported Liquid Membrane

⁵ Surfactant

فاز خوراک بر میزان استخراج بررسی شد. همچنین تاثیر افزودن سیکلوهگزانون به فاز غشاء بر درصد استخراج نیز تعیین گشت.

۲- مواد و روش تحقیق

در تمام آزمایشات، برای تهیه فاز خوراک سوکسنیک اسید (از شرکت آلد ریچ) به آب دوبار تقطیر افزوده شد به طوری که غلظت سوکسنیک اسید در فاز خارجی ۴۰ میلی مول بر لیتر بود. برای تهیه محلول داخلی، کربنات سدیم (از شرکت مرک) در آب دو بار تقطیر حل شد. محلول غشا مایع با حل کردن تری بوتیل آمین (آمین نوع سه از شرکت مرک) به عنوان استخراج کننده، اسپن ۸۰ (فعال کننده سطحی از شرکت مرک) به عنوان امولسیفایر در رقیق کننده، کروسین (از شرکت فلوکا) تهیه گشت.

برای تشکیل امولسیون نوع آب-در-روغن به آرامی محلول فاز داخلی به محلول فاز غشا افزوده و با دستگاه هموژنایزر (T25, IKA Lab) با دور ۱۲۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه بشدت با هم مخلوط شدند. برای تمام آزمایشات مقدار ۲۰ سانتیمتر مکعب از محلول فاز امولسیون به ۱۰۰ سانتیمتر مکعب از فاز خوراک افزوده شده و با استفاده از همزن مغناطیسی با شدت ۴۰۰ دور بر دقیقه دو فاز خوراک و امولسیون مخلوط گردیدند.

نسبت حجمی امولسیفایر و غلظت کربنات سدیم در فاز داخلی به ترتیب ۵ درصد حجمی از فاز غشا و ۱ مولار تنظیم شد. همچنین نسبت حجمی فاز غشا به فاز خارجی ۱/۵ و نسبت حجمی فاز داخلی به محلول آلی غشا برابر با مقدار ۱ در نظر گرفته شد. نمونه‌ها از ظرف حاوی سه فاز که روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار دارد در زمان‌های معین تهیه شد. فاز خوراک نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی از فاز امولسیونی جدا گشت. غلظت سوکسنیک اسید در فاز خوراک هر نمونه با استفاده از دستگاه HPLC تعیین گردید. غلظت سوکسنیک اسید در فاز داخلی نیز با استفاده از موازنه جرم محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر غلظت حامل

استخراج کننده به عنوان عامل انتقال برای حمل جزء حل شده از غشا مایع عمل می‌کند. افزایش غلظت استخراج کننده در سامانه غشاء مایع امولسیونی باعث ویسکوز شدن فاز غشا و کاهش پایداری امولسیون شده، اما در عین حال موجب

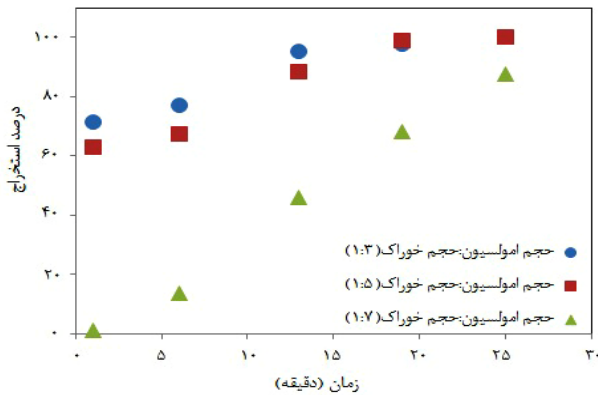
افزایش انتقال گزینش پذیر و نیز افزایش درجه استخراج می‌گردد. در اثر ویسکوز شدن فاز غشا اندازه ی گلوبول‌های امولسیون که در فاز خوراک پراکنده شده‌اند بزرگتر خواهند شد و این عامل باعث کاهش سطح انتقال جرم می‌گردد. افزایش بیش از حد غلظت استخراج کننده باعث افزایش مقدار استخراج کننده آزاد موجود در فاز غشا می‌شود. بنابراین مقدار کمپلکس جزء حل شده- استخراج کننده افزایش می‌یابد. در حالیکه در فاز داخلی عامل عاری کننده به مقدار کافی برای شکستن کمپلکس و آزاد نمودن استخراج کننده وجود ندارد. از طرف دیگر یکی از مهمترین ویژگی‌های فرایند غشا مایع اقتصادی بودن آن است. بنابراین سامانه‌ای که بازده‌ای بالا و هزینه پایین را داشته باشد مناسب است. ساراوانان^۱ در سال ۲۰۰۶ با بررسی اثر تغییر غلظت استخراج کننده بیان داشت بدلیل اثر دوگانه افزایش غلظت استخراج کننده باید از یک مقدار بهینه غلظت استفاده نمود [۹]. لی^۲ در سال ۲۰۱۱ از غشا مایع امولسیونی برای استخراج سوکسنیک اسید استفاده نمود. وی در پژوهش خود با بررسی اثر غلظت حامل نتایج ارائه شده سایر پژوهشگران را تصدیق و مقدار بهینه‌ای برای غلظت استخراج کننده تعیین کرد [۱۰].

تاثیر غلظت استخراج کننده در فاز غشا بر استخراج سوکسنیک اسید در شکل ۱ آورده شده است. فاز خوراک حاوی سوکسنیک اسید ۴۰ میلی مولار، فاز غشا شامل ۵ درصد حجمی اسپن ۸۰ و کروسین، غلظت کربنات سدیم در فاز داخلی ۱ مولار، نسبت حجم فاز خوراک به فاز غشا: ۵:۱، شدت دور هموژنایزر ۱۲۰۰۰ دور بر دقیقه و شدت دور همزن هم ۴۰۰ غشاء مایع امولسیونی بوده است. غلظت‌های ۳۰، ۴۰ و ۴۵ میلی مولار از تری بوتیل آمین مورد بررسی قرار گرفته است. در این فرایند مولکول تری بوتیل آمین با سوکسنیک اسید در واکنش برگشت پذیر شرکت نموده و کمپلکس آمین- سوکسنیک اسید در فصل مشترک خارجی بین فاز غشا و فاز خوراک تشکیل می‌شود. وجود گرادیان غلظت کمپلکس حاصل در طول غشا میزان انتقال سوکسنیک اسید در فاز غشا را افزایش می‌دهد. بنابراین همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، درجه استخراج سوکسنیک اسید با افزایش غلظت استخراج کننده افزایش می‌یابد. اگرچه که تفاوت چشمگیری در درجه استخراج تری بوتیل آمین در غلظت‌های ۳۰ و ۴۵ میلی مولار وجود ندارد، ولی در مقادیر بالای غلظت استخراج

¹ Saravanan

² Lee

وجود دارد. اما تفاوت مقادیر مربوط به درجه استخراج اسید در نسبت‌های ۳:۱ و ۵:۱ ناچیز است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پس از گذشت ۲۰ دقیقه از فرایند، در



شکل ۲: اثر تغییر نسبت حجم امولسیون به حجم فاز خارجی بر درصد استخراج سوکسینیک اسید (سوکسینیک اسید: ۴۰ میلی مولار، کربنات سدیم: ۱ مولار، ۴۰۰ دور بر دقیقه، اسپن ۸۰: ۵ درصد حجمی، تری بوتیل آمین: ۳۰ میلی مولار، حلال آلی: کروسین)

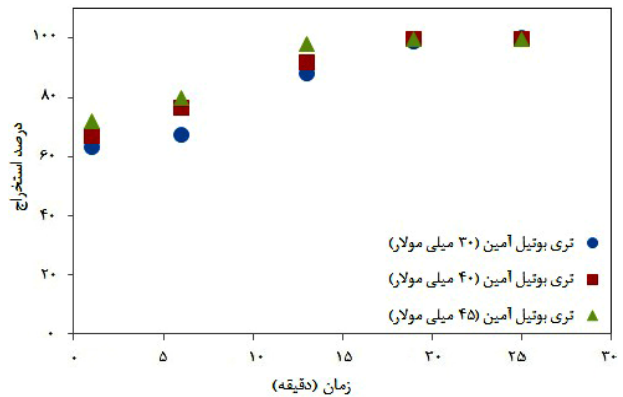
آزمایشات با نسبت‌های حجم امولسیون به حجم فاز خارجی ۳:۱ و ۵:۱ میزان استخراج حدود ۹۹٪ است. اما در مورد نسبت ۷:۱ بیشترین بازدهی فرایند استخراج حدود ۸۷٪ در دقیقه ۲۵ بدست آمده است.

در واقع با افزایش نسبت حجم فاز امولسیون به حجم خارجی مقدار حامل موجود در فاز غشاء و همچنین سطح مقطع فاز غشاء برای انتقال افزایش می‌یابد. افزایش حجم امولسیون در فاز خوراک باعث می‌شود تعداد گلوبول‌های امولسیون در واحد حجم فاز خوراک و در نتیجه سطح تماس بین دو فاز بیشتر شده و درصد استخراج اسید افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش حجم امولسیون و منعقد شدن گلوبول‌های امولسیون سطح مقطع انتقال جرم کاهش یافته و زمان استخراج طولانی‌تر خواهد شد. با افزایش زمان استخراج احتمال وقوع نشستی فاز امولسیون نیز افزایش می‌یابد.

۳-۳- تاثیر غلظت امولسیفایر

به منظور بررسی اثر غلظت امولسیفایر بر بازده استخراج سه غلظت متفاوت ۵، ۷ و ۹ درصد حجمی از اسپن ۸۰ در سامانه غشا مایع امولسیونی به کار گرفته شد. فاز خوراک حاوی سوکسینیک اسید با غلظت ۴۰ میلی مول بر لیتر بود. فاز غشا نیز شامل تری بوتیل آمین با غلظت ۳۰ میلی مول بر لیتر، اسپن ۸۰، کروسین بوده و غلظت کربنات سدیم در فاز داخلی

کننده، بدلیل بالا بودن ویسکوزیته فاز غشا، نرخ نفوذ کمپلکس اسید - آمین در طول غشاکاهش می‌یابد. همچنین به علت افزایش ویسکوزیته فاز غشا، سطح کلی انتقال جرم بین فاز خوراک و قطرات امولسیون بدلیل تشکیل قطرات بزرگتر امولسیون کاهش یافته که تاثیر منفی در فرایند استخراج دارد [۱۱ و ۱۲].



شکل ۱: تاثیر غلظت استخراج کننده بر درجه استخراج سوکسینیک اسید (سوکسینیک اسید: ۴۰ میلی مولار، ۴۰۰ دور بر دقیقه، کربنات سدیم: ۱ مولار، اسپن ۸۰: ۵ درصد حجمی، حجم امولسیون به حجم خوراک: ۵:۱، حلال آلی: کروسین)

به همین دلیل، در این پژوهش به منظور کاهش هزینه فرایند جداسازی سوکسینیک اسید از محیط آبی و با توجه به یکسان بودن مقدار استخراج بعد از زمان ۲۰ دقیقه از فرایند غشا مایع امولسیونی برای غلظت‌های ۳۰، ۴۰ و ۴۵ میلی مولار از تری بوتیل آمین، غلظت ۳۰ میلی مولار به عنوان غلظت بهینه تعیین شد.

۳-۲- تاثیر نسبت حجم فاز امولسیون به حجم خوراک^۱

به منظور مطالعه اثر تغییر نسبت حجم امولسیون به حجم فاز خارجی سه سطح ۱:۳، ۱:۵ و ۱:۷ بررسی شد. در شکل ۲ اثر عامل نسبت حجم فاز غشاء به فاز خوراک نشان داده شده است.

در شکل ۲ دیده می‌شود که در تمامی آزمایشات با نسبت تعیین شده، درصد استخراج با گذشت زمان افزایش می‌یابد. بررسی نتایج حاصل از تغییر حجم امولسیون به حجم فاز خارجی نشان می‌دهد که تفاوت قابل توجهی بین مقادیر مربوط به بازده استخراج در نسبت‌های ۳:۱ و ۵:۱ و نسبت ۷:۱

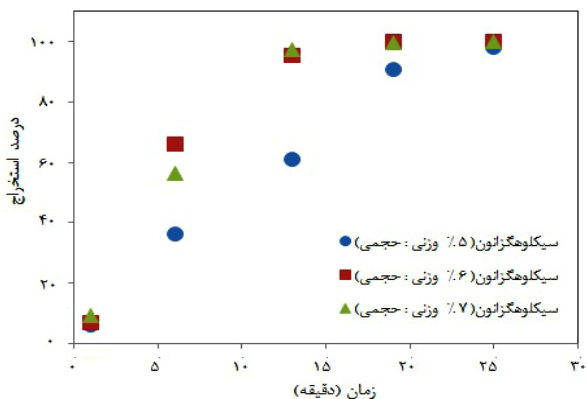
¹ Initial volume ratio of emulsion phase to feed phase

راستا، چاکرابارتی^۱ [۱۳]، لی [۷] و کامباسار^۲ [۱۴] با بررسی اثر تغییرات غلظت امولسیفایر بر بازده فرایند نتایج مشابهی را بدست آوردند. در نهایت، با توجه به دلایل بیان شده فوق و نتایج ارائه شده در شکل ۳ غلظت ۵ درصد حجمی به عنوان غلظت بهینه برای بازدهی مطلوب استخراج تعیین شد.

۳-۴- تاثیر غلظت سیکلوهاگزانون

به منظور کاهش پدیده تورم و افزایش مقدار بازده استخراج سوکسنیک اسید، سیکلوهاگزانون به محیط غشاء افزوده و اثر آن بررسی شد.

نتایج حاصل از آزمایش در شکل ۴ نمایش داده شده است. فاز خوراک در سامانه غشا مایع امولسیونی مربوط به این آزمایش حاوی سوکسنیک اسید با غلظت ۴۰ میلی مولار، فازغشا شامل ۵ درصد حجمی اسپن ۸۰ و ۳۰ میلی مولار تری بوتیل آمین و کروسین، غلظت کربنات سدیم در فاز داخلی ۱ مولار، نسبت حجم فاز خوراک به فاز امولسیون ۱:۵، شدت دور هموژنایزر ۱۲۰۰۰ دور بر دقیقه و شدت دور همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه بوده است. با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود که با گذشت زمان درصد استخراج سوکسنیک اسید افزایش یافته و پس از گذشت زمان ۲۰ دقیقه بیشترین بازده استخراج

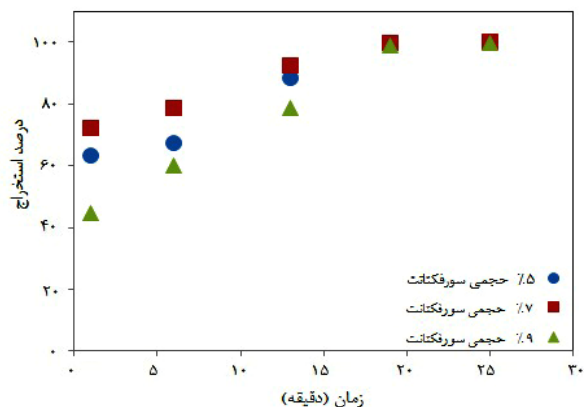


شکل ۴: تاثیر افزودن سیکلوهاگزانون بر درصد استخراج

(سوکسنیک اسید: ۴۰ میلی مولار، ۵ درصد حجمی اسپن ۸۰، ۴۰۰ دور بر دقیقه، نسبت حجم خوراک به حجم امولسیون: ۱:۵، تری بوتیل آمین: ۳۰ میلی مولار، حلال آلی: کروسین)

مربوط به مقادیر ۵، ۶ و ۷ درصد وزنی-حجمی بترتیب حدود ۹۸٪/۹۹٪ و ۹۸٪/۹۹٪ بدست آمده است. بازده سامانه غشا مایع امولسیونی مربوط به مقدار ۶ و ۷ درصد وزنی-

۱ مول بر لیتر در نظر گرفته شد. نسبت حجم فاز خوراک به فاز غشا ۱/۵، سرعت هموژنایزر ۱۲۰۰۰ دور بر دقیقه و سرعت همزن ۴۰۰ دور بر دقیقه بوده است. شکل ۳ تغییرات درصد استخراج سوکسنیک اسید را بر اساس تغییرات غلظت امولسیفایر اسپن ۸۰ نمایش می دهد.



شکل ۳: تاثیر غلظت امولسیفایر بر بازده استخراج (سوکسنیک اسید: ۴۰ میلی مولار، کربنات سدیم: ۱ مولار، ۴۰۰ دور بر دقیقه، نسبت حجم خوراک به حجم امولسیون: ۱:۵، تری بوتیل آمین: ۳۰ میلی مولار، حلال آلی: کروسین)

با توجه به شکل ۳ بعد از گذشت زمان ۲۰ دقیقه از فرایند جداسازی، میزان استخراج با گذشت زمان در سه غلظت مربوط به اسپن ۸۰ بیشتر می شود. میزان استخراج سوکسنیک اسید با ۵ درصد حجمی از اسپن ۸۰ در فاز غشاء نسبت به بازدهی جداسازی سوکسنیک اسید با ۷ درصد حجمی اسپن ۸۰ کمتر و در مقایسه با ۹ درصد حجمی از اسپن ۸۰ بیشتر است. بعد از زمان ۲۰ دقیقه بازده فرایند استخراج مربوط به هر سه غلظت اسپن ۸۰ تقریباً یکسان و ثابت است. نتایج حاصل از این بخش را بصورت زیر می توان تفسیر نمود.

در سامانه های غشا مایع امولسیونی، غلظت های کم از امولسیفایر موجب ناپایداری غشاء و نشستی فاز داخلی در فاز خوراک شده و در نتیجه باعث کند شدن فرایند استخراج اسید میشود. از طرف دیگر در غلظت های پایین امولسیفایر، انتشار بیشتر قطرات فاز داخلی در قطرات امولسیون باعث کاهش ویسکوزیته فاز آلی خواهد شد. در ادامه فرایند کاهش ویسکوزیته باعث کاهش مقاومت در فرآیند انتقال جرم می گردد. از طرف دیگر، حضور امولسیفایر با غلظت بیشتر در فصل مشترک فاز آلی- آبی موجب افزایش مقاومت و کاهش شدت انتقال مولکول اسید به فاز داخلی می گردد. در این

¹ Chakrabarty

² Kumbasar

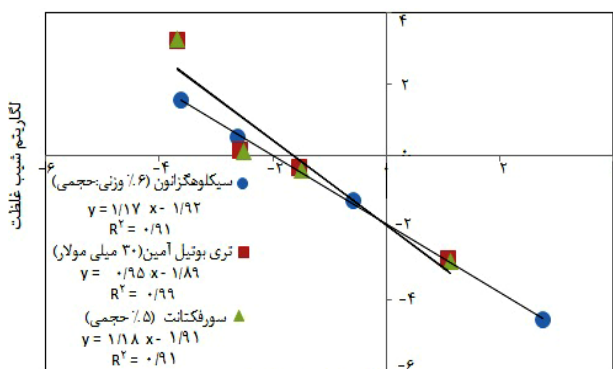
معادله سرعت استخراج برای سوکسینیک اسید به صورت زیر نوشته شد.

$$\frac{dy}{dt} = ky^n \quad (3)$$

در معادله ۳، y غلظت اسید در فاز خوراک در لحظه t ، k ثابت سرعت استخراج و n مرتبه فرایند استخراج است.

با استفاده از روش دیفرانسیل و رسم نمودار لگاریتمی $\frac{dy}{dt}$ بر اساس لگاریتم y و برازش داده ها با استفاده از نرم افزار اکسل و سپس بدست آوردن شیب و عرض از مبدا برای بهترین خط عبور داده شده، مقادیر ثابت و مرتبه واکنش برای فرایند استخراج حاصل شد.

نتایج حاصل از مدلسازی در شکل ۵ نمایش داده شده است. مقادیر ثابت، مرتبه واکنش و ضریب همبستگی در آزمایشات انجام شده برای بدست آوردن غلظت بهینه حامل، سورفاکتانت و سیکلوهگزانون در جدول ۱ ارائه شده است.



لگاریتم غلظت تعادلی

شکل ۵: نتایج حاصل از مدلسازی استخراج سوکسینیک اسید

جدول ۱: مقادیر ثابت، مرتبه واکنش و ضریب همبستگی در آزمایشات انجام شده برای بدست آوردن غلظت بهینه حامل،

سورفاکتانت و سیکلوهگزانون

غلظت عامل بهینه شده	n	k	R^2
سورفاکتانت (۵٪ حجمی)	۱/۱۸	۰/۱۵	۰/۹۱
تری بوتیل آمین (۳۰ میلی مول بر لیتر)	۱/۱۷	۰/۱۵	۰/۹۱
هگزانون (۶٪ وزنی-حجمی)	۰/۹۵	۰/۱۵	۰/۹۹

با توجه به مرتبه بدست آمده برای سرعت استخراج، می توان نتیجه گرفت که سینتیک مرتبه اول فرایند استخراج سوکسینیک اسید را توصیف می کند.

حجمی از سیکلوهگزانون تفاوت چندانی با هم ندارند. اما بازده استخراج ۵ درصد وزنی-حجمی از سیکلوهگزانون نسبت به دو مقدار دیگر کمتر است. همچنین درصد استخراج سوکسینیک اسید با افزودن ۶ درصد وزنی-حجمی سیکلوهگزانون به فاز خوراک بعد از ۲۰ دقیقه ثابت شده است. نتایج بدست آمده از این قسمت را می توان به صورت زیر تفسیر نمود.

در صورتیکه انتقال آب در فرایند نفوذ در سامانه غشاء مایع امولسیون نقش داشته باشد، با افزودن ویسکوزیته غشاء می توان این پدیده را که همان تورم غشاء است، کاهش داد. در سال ۱۹۹۶ موک^۱ اثر افزودن پارافین و سیکلوهگزانون را بر استخراج لاکتیک اسید بررسی کرد. ایشان دریافت که با افزایش مقدار پارافین بدلیل کاهش آبدار شدن امولسیفایر مقدار تورم امولسیون کاهش می یابد. همچنین با افزایش ویسکوزیته غشاء اندازه قطرات امولسیون افزایش و در نهایت مقدار امولسیفایر در دسترس برای انتقال آب کاهش یافته است. یکی از مزایای غشاء مایع امولسیونی نرخ سریع عمل جداسازی می باشد. اما افزایش مقدار پارافین در این سیستم باعث کاهش نرخ استخراج می شود. دلیل این پدیده افزایش بیش از حد ویسکوزیته غشاء و در نتیجه افزایش اندازه گلوبول های امولسیون است. به همین دلیل استفاده از پارافین در این سامانه توصیه نمی شود. اما با افزودن سیکلوهگزانون به فاز غشاء و تغییر ترکیب غشاء بدلیل جابجا شدن تعادل شیمیایی بین اسید و حامل، نرخ انتقال سوکسینیک اسید افزایش می یابد [۱۵]. نتایج مشابه با داده های حاصل از بررسی های موک در این پژوهش بدست آمد و با افزایش غلظت سیکلوهگزانون نرخ استخراج اسید بدلیل کاهش تورم افزایش یافت. اما افزایش بیش از حد مقدار سیکلوهگزانون در غشاء باعث ویسکوز شدن بیشتر فاز غشاء و کاهش نرخ انتقال می شود. با در نظر گرفتن مطالب فوق مقدار ۶ درصد وزنی-حجمی مقدار بهینه برای غلظت سیکلوهگزانون در فاز غشاء تعیین شد.

۳-۵- سینتیک فرآیند استخراج

در این بخش سینتیک فرآیند استخراج با استفاده از اطلاعات بدست آمده در آزمایشات انجام شده برای بدست آوردن غلظت بهینه حامل، سورفاکتانت و سیکلوهگزانون مدلسازی شد.

^۱ Mok

processes", *Journal of Biotechnology Advance*, 13, 175-208.

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر از فرآیند غشای مایع امولسیونی به منظور جداسازی سوکسنیک اسید استفاده شد. به منظور تعیین بهترین شرایط عملیاتی برای استخراج سوکسنیک اسید اثر عوامل مختلف از جمله غلظت استخراج کننده، نسبت حجم فاز خوراک به حجم فاز امولسیون، غلظت امولسیفایر و اثر افزودن سیکلوهگزانون در فاز غشا بررسی شد. همچنین سینتیک فرآیند استخراج مورد بررسی قرار گرفت و سینتیک مرتبه اول برای فرآیند پیشنهاد شد. نتایج نشان داد که افزودن سیکلوهگزانون موجب افزایش درصد استخراج سوکسنیک اسید از محیط آبی میگردد. با توجه به نتایج بدست آمده غلظت بهینه تری بوتیل آمین به عنوان استخراج کننده ۳۰ میلی مولار، نسبت حجم خوراک به حجم فاز امولسیون ۵:۱، غلظت سیکلوهگزانون در فاز غشا ۶٪ وزنی حجمی و مقدار بهینه اسپن ۸۰ به عنوان امولسیفایر در فاز غشا ۵ درصد حجمی تعیین شد.

مراجع

- [6] C. Catherine (2012) *Membrane Processes in Biotechnologies and Pharmaceutics* Elsevier, 253-293.
- [7] S.C. Lee (2011) "Extraction of succinic acid from simulated media by emulsion liquid membranes", *Journal of Membrane Science*, 381, 237-243.
- [8] H. Y. Ki and W.H. Hong (2005) "Removal of acetic acid from aqueous solutions containing succinic acid and acetic acid by tri-n-octylamine", *Journal of Separation and Purification Technology*, 42, 151-157.
- [9] S. Saravanan, K.M. Meera, S. Begum, N. Anantharaman (2006) "Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 41, 333-342
- [10] S.C. Lee (2011) "Extraction of succinic acid from simulated media by emulsion liquid membranes", *Journal of Membrane Science*, 381, 237-243.
- [11] S.C. Lee, B.S. Ahn, W.K. Lee (1996) "Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process", *Journal of Membrane Science*, 114, 171-185.
- [12] P. Dzygiel and P. Wiczorek (2000) "Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers", *Journal of Membrane Science*, 172, 223-232.
- [13] K. Chakrabarty, S. Prabirkumar and A.K. Ghoshal (2010) "Separation of lignosulfonate from its aqueous solution using emulsion liquid membrane", *Journal of Membrane Science*, 360, 34-39.
- [14] R.A. Kumbasar (2010) "Selective extraction and concentration of chromium(VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membranes using Amberlite LA-2", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 829-836.
- [15] Y.S. Mok, K.H. Lee and W.K. Lee (1996) "Control of swelling in liquid emulsion membranes employed for lactic acid separation", *Journal of Chemical Technology of Biotechnology*, 65, 309-316.
- [1] سید سیاوش مدائنی، احمد رحیم پور (۱۳۸۵) "جداسازی گازها به وسیله فرایندهای غشایی"، طاق بستان، ۱-۱۰.
- [۲] سید سیاوش مدائنی (۱۳۸۱) "غشاءها و فرایندهای غشایی" طاق بستان، ۱۰-۳۰.
- [3] M. Chakraborty, C. Bhattacharya and S. Datta (2010) *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment* Elsevier B.V., 141-145.
- [4] J.M.R. Lee (2009) *Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications* Taylor & Francis Group, LLC, 710-727.
- [5] P. R. Patnaik (1995) "Liquid emulsion membranes: Principles, problems and applications in fermentation

Extraction of Succinic Acid from Simulated Media by Emulsion Liquid Membrane by Tri butyl amine as Carrier

F. Karimian¹, E. Ameri^{2,*}, M. Mohamadi³

1- Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza (f.karimian25@yahoo.com)

2- Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza (ameri@iaush.ac.ir)

3- Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza (m.mohammadi9996@yahoo.com)

ABSTRACT

Emulsion liquid membranes (ELMs) were applied to extract succinic acid in simulated media with TBA (tributylamine) carrier for the first time. Feed solution concentration of succinic acid (40 mmol/L) was as high as that in an actual fermentation broth producing succinic acid. To achieve the optimal conditions, the effects of several experimental variables on the batch ELM system were investigated. The effect of addition of cyclo hexanone into the membrane phase was studied on the extraction process. Also, kinetics of the extraction process was investigated and the first-order kinetics was proposed to the extraction process. Under a specific operating condition, the degree of extraction of succinic acid was as high as 99%, for extraction time of 25 min. Also, the TBA concentration, surfactant value and initial volume ratio of emulsion phase to feed phase were determined as 30 mM, 7 vol.%, and 1:5 respectively, for optimum efficiency of extraction.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: February 24, 2013

Revised: April 15, 2014

Accepted: July 01, 2014

Key words:

Succinic Acid

Emulsion liquid membrane

Tributylamine

Extraction

All right reserved.

* Corresponding author