

مطالعه تجربی و مدل سازی ترمودینامیکی جداسازی تولوئن از هپتان به کمک حلال های نقطه اتکتیک عمیق

حامد صداقت زادگان اصفهانی^۱، علی خوش سیما^۲، غلامرضا پازوکی^{۱*}

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران
۲. دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

چکیده

نقطه آزنوتروپ یکی از مهمترین محدودیت‌های موجود در واحدهای پتروشیمی می‌باشد که مانع جداسازی و خالص سازی مواد و محصولات مختلف می شود. در این پژوهش از حلال اتکتیک عمیق به عنوان شکننده نقطه آزنوتروپ مخلوط هپتان و تولوئن استفاده شده است. اخیراً حلال های اتکتیک عمیق به عنوان حلال های سبز سازگار با محیط زیست مورد توجه بیشتری واقع شده اند تا بتوانند جایگزین ترکیبات آلی فرار شوند. این حلال‌ها از ترکیب یک پذیرنده پیوند هیدروژنی و یک دهنده پیوند هیدروژنی تشکیل شده اند. در این پژوهش، حلال‌ها به ترتیب با نسبت ۳:۱ برای کولین کلراید و تیواوره تحت عنوان حلال شماره یک، و نسبت ۲:۱ برای کولین کلراید و ۲-پروپانندیول تحت عنوان حلال شماره دو ساخته شده اند. به فرآیند جداسازی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفریک انجام شده است. همچنین به کمک مدل ترمودینامیکی UNIFAC که یک مدل پیشگو است برای مدلسازی سیستم مایع - مایع سه جزئی فوق استفاده شده است. انحراف میانگین (RMSD) برای سیستم اول و دوم به ترتیب ۳/۳۸ و ۲/۹۹ محاسبه شده است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۶ اردیبهشت ۱۳۹۹

دریافت پس از اصلاح: ۱۲ مرداد ۱۳۹۹

پذیرش نهایی: ۴ مهر ۱۳۹۹

کلمات کلیدی:

حلال اتکتیک عمیق

استخراج مایع - مایع

تولوئن

هپتان

آزنوتروپ

حقوق ناشر محفوظ است.

* عهده دار مکاتبات

ghpazuki@aut.ac.ir

۱- مقدمه

جداسازی و خالص‌سازی مواد و محصولات در صنایع مختلف نظیر نفت، فناوری زیستی، صنایع غذایی، دارویی و غیره نقش مهمی ایفا می‌کند. روش‌های مختلفی برای جداسازی وجود دارد، مانند تقطیر جزء به جزء، استخراج با حلال، استخراج با حلال فوق بحرانی [۱]. هیدروکربن‌های آروماتیک به عنوان مواد اولیه مورد استفاده در صنایع پتروشیمی بسیار با اهمیت 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 از جمله استایرن، آنیلین، فنل، روان کننده‌ها، شوینده‌ها، مواد دارویی و پاک کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. استخراج آروماتیک‌ها از محصولات پالایش به لحاظ اقتصادی در صنعت پالایش نفت بسیار حائز اهمیت است. از طرفی، جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) از مخلوط هیدروکربن‌های آلیفاتیک (C_4-C_{10}) به علت دارا بودن نقاط جوش نزدیک به هم و تشکیل آزوتروپ به یکی از بزرگترین چالش‌ها صنعت نفت تبدیل شده است [۳]. روش استخراج تعادلی مایع - مایع یک فرآیند جداسازی بسیار مفید با صرف انرژی بسیار پایین و حفظ شرایط محیط زیستی مطلوب به شمار می‌آید [۴]. حلال‌های مختلفی برای جداسازی آروماتیک‌ها مانند سولفولان، [۵]، نرمال فرمیل مورفولین [۶] یا نرمال متیل ایمیدازول [۷] گلایکول یا ترکیب این حلال‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. سمی بودن و آتش گیر بودن این حلال‌ها از جمله معایب اصلی آنها به حساب می‌آید و فراریت بسیار بالای این مواد شیمیایی باعث تبخیر سریع آنها به اتمسفر می‌گردد که از دیدگاه محیط زیستی بسیار نامطلوب است. از طرف دیگر به دلیل حلالیت نسبی هیدروکربن‌های آلیفاتیک در حلال‌های آلی، جداسازی حلال نیازمند یک مرحله تقطیر اضافی است؛ بنابراین خالص‌سازی حلال به تجهیزات اضافی و مصرف انرژی بالاتری نیاز خواهد داشت.

در سال‌های اخیر استفاده از حلال‌های اتکتیک عمیق مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. حلال‌های اتکتیک عمیق به عنوان مخلوطی از دو یا چند ماده هستند که می‌توانند جامد و / یا مایع باشند و شامل پذیرنده پیوند هیدروژنی (HBA^1) و دهنده پیوند هیدروژنی (HBD^2) [۸] هستند. عنوانی که برای این حلال‌ها انتخاب کرده‌اند حلال‌های اتکتیک عمیق^۳ می

باشد که ریشه یونانی دارد و از کلمات ($eu = easy$) و ($tecsis = melting$) تشکیل شده است. زمانی که دو ماده با هم مخلوط می‌شوند، نقطه ذوب مخلوط آنها بدلیل برهم کنش‌های بین مولکولی پایین می‌آید که در مخلوط‌های اتکتیک دمای ذوب به شدت پایین است؛ تا جایی که در بعضی موارد این کاهش نقطه ذوب تا دمای ۵۵۰ کلوین می‌رسد [۹]. دانستن این دما بسیار مهم و ضروری است، زیرا بسیاری از واکنش‌ها در دماهای خاص و مشخصی انجام می‌شود و حلال انتخابی باید در دمای فرآیندی به شکل مایع و پایدار باشد. حلال اتکتیک عمیق خصوصیات مشابهی با مایع یونی دارد؛ اما به لحاظ اقتصادی به صرفه است (هزینه کمتر مواد اولیه)، از نظر سمی بودن، خطر کمتری دارد و اغلب تخریب پذیرتر است [۱۰، ۱۱]. با توجه به فشار بخار کم (فراریت ناچیز)، دامنه گسترده حالت مایع، پایداری حرارتی و شیمیایی، اشتعال پذیری کم، قابلیت نگهداری و ذخیره‌سازی بالا، و عدم فعالیت آنها در برابر واکنش با آب، به عنوان یک کاندیدای مناسبی برای جایگزینی حلال‌های آلی می‌باشند [۱۲]. این نوع حلال‌ها ضمن افزایش عملکرد فرآیند، کمترین آسیب را برای محیط زیست دارند. طرفداران توسعه فناوری‌های سبز به طور فعال و پیوسته به دنبال حلال‌های جدیدی هستند که جایگزینی برای حلال‌های آلی رایج باشند. حلال‌های اتکتیک عمیق جزء حلال‌های سبز و دوست‌دار طبیعت به شمار می‌روند که در بسیاری از واکنش‌ها می‌توانند به عنوان کاتالیست یا عوامل اکسند استفاده شوند.

رودریگز و همکاران [۱] از تترا متیل آمونیوم کلراید، تترا اتیل آمونیوم کلراید، تترا بوتیل آمونیوم کلراید، تترا هگزیل آمونیوم کلراید به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژن و پلی یول‌ها (اتیلن گلیکول و گلیسرول) به عنوان دهنده پیوند هیدروژن برای ساخت حلال اتکتیک عمیق استفاده کردند. آنها داده‌های تعادلی مایع-مایع جداسازی بنزن و هگزان و حلال اتکتیک عمیق در دمای اتاق و فشار اتمسفریک اندازه‌گیری کردند. به منظور بررسی توانایی حلال اتکتیک عمیق در جداسازی بنزن از ترکیبات آلیفاتیک مورد مطالعه دو عامل انتخاب پذیری و ضریب توزیع پذیری اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شدند و به این نتیجه رسیدند بالاترین نسبت توزیع برای حلال‌هایی که دارای بلندترین زنجیر آلکانی هستند خواهد بود. صداقت زادگان اصفهانی و همکاران [۱۳] در پژوهشی جداسازی بوتانول

³ Deep Eutectic Solvents

¹ Hydrogen Bond Acceptor

² Hydrogen Bond Donor

در حذف پیریدین از بنزین در مقایسه با تیوفن و تولوئن عملکرد بهتری داشته است بازده بهینه حذف ترکیب نیتروژن در استخراج تک مرحله‌ای به میزان ۵۸ درصد حاصل شد و برای استخراج حداکثری نیتروژن و رسیدن به بازده ۹۹/۶۲ درصد، فرآیند استخراج باید در ۵ مرحله انجام گیرد. حاج کالی و همکاران [۱۶] جداسازی سیستم های آزنوتروپ اتانول با هگزان و هپتان به کمک ده حلال اتکتیک عمیق در دماهای مختلف مورد بررسی قرار دادند. تتراپوتیل آمونیوم بروماید و اسید اولئیک با نسبت مولی ۱ به ۲ بهترین عملکرد استخراجی را برای کلیه سیستم‌ها نشان دادند. همچنین مشخص شد که خطوط رابط تمام سیستم‌ها دارای شیب‌های مثبت هستند و این نشان می‌دهد مقدار کمی حلال برای استخراج اتانول مورد نیاز است. علاوه بر این، نسبت گزینش و توزیع پذیری برای همه حلال‌ها بیشتر از واحد است و نیز در فاز غنی از خوراک هیچ حلالی تشخیص داده نشده است که نشان دهنده عدم انتقال حلال به فاز بالا است. مدل‌سازی سیستم مایع-مایع فوق به کمک مدل COSMO-RS و NRTL انجام گرفت و به ترتیب RMSD های ۱/۶۵ و ۱/۵ بدست آمد. مایکی کرون و همکاران [۱۷] در پژوهش دیگری عملکرد حلال اتکتیک عمیق در جداسازی ترکیب های نیتروژن و گوگرد از مخلوط آنها با آلکان‌ها را مورد بررسی قرار داده اند. حلال اتکتیک عمیق از ترکیب متیل تری فنیل فسفونیوم برماید : اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۱ به ۴ ساخته شد. سیستم های نفتی جداسازی شده شامل هگزان و هپتان با پیریدین و بنزوتیازول بودند. نتایج آنها نشان داد که برای هر چهار سیستم شیب خطوط رابط مثبت است که نشان دهنده مقدار حلال مصرفی کم است. همچنین نشان آنها دادند که عملکرد انتخابی در سیستم های شامل پیریدین از بنزوتیازول بالاتر است. تطبیق داده های تعادلی به وسیله مدل NRTL در نرم افزار ASPEN PLUS انجام گرفت و RMSD برای همه سیستم‌ها کمتر از ۳۶ بود که نشان دهنده تطبیق قابل قبول بین داده های مدل سازی و آزمایشگاهی است. مایکی کرون و همکاران [۱۸] از حلال های اتکتیک عمیق در جداسازی ترکیبات گوگرد و نیتروژن از مخلوط آنها با هپتان استفاده کردند. در این تحقیق بنزوتیازول معرف ترکیب نیتروژن دار و تیوفن به عنوان ترکیب گوگردی در نظر گرفته شده است. داده های تعادلی در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار اتمسفریک اندازه گیری شدند. حلال های اتکتیک عمیق از ترکیب تتراهگزیل آمونیوم بروماید با اتر اتیلن گلیکول و گلیسرول با نسبت مولی ۱:۲ ساخته شدند. نتایج پژوهش آنها

از ترکیب آزنوتروپی با هپتان را مورد بررسی قرار دادند. آنها از چهار حلال اتکتیک عمیق بر پایه کولین کلراید به عنوان عامل استخراج کننده استفاده کردند. آنها در ساخت حلال اتکتیک از کولین کلراید به عنوان دریافت کننده پیوند هیدروژنی و از اوره، اتیلن گلیکول، گلیسرول، ۲-پروپان دیول به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی با نسبت مولی ۲:۱ استفاده کرده و فرآیند استخراج مایع-مایع را در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفریک انجام دادند. در پژوهش آنها، برای مدل‌سازی ترمودینامیکی سیستم مایع-مایع فوق الذکر از مدل ترمودینامیکی UNIFAC استفاده کردند. نتایج آنها نشان می‌دهد که برای هر چهار حلال گزینش پذیری بسیار بزرگتر از یک شده که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و نشان دهنده امکان دست یابی به استخراج با حلال مصرفی در مقیاس کم می‌باشد. همچنین گزارش شده است که بر اساس نتایج H-NMR هیچ کدام از چهار حلال وارد فاز غنی از هپتان نشده است، و این مهم بدین معناست که در طراحی ها، بکارگیری این چهار حلال نیاز به واحد بازیابی حلال از فاز غنی از هپتان ندارد. بنابراین استفاده از حلال های اتکتیک به عنوان عامل استخراج کننده می تواند منجر به کاهش قابل توجه هزینه های اولیه خرید تجهیزات و عملیاتی شود. نانسی گجینسی و همکاران [۱۴] آنها از دو مایع یونی بر پایه اتانول آمین و دو حلال اتکتیک عمیق بر پایه کولین کلراید برای جداسازی آب و اتانول استفاده کرده‌اند. داده های تعادلی مایع - مایع در فشار ۱۰۱/۳ کیلوپاسکال اندازه گیری شده اند و حلال های مورد بررسی شامل ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم استات و ۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم هگزانات، حلال های کولین کلراید : اوره با نسبت مولی (۱:۲) و کولین کلراید : تری اتیلن گلیکول با نسبت مولی (۱:۳) بودند. در هر چهار حلال ساخته شده نقطه آزنوتروپ تغییر کرد. آزمایش های بازیابی و تجزیه پذیری نشان داد که تخریب پذیری حلال اتکتیک عمیق بیشتر از حلال مایع یونی بوده است. مدل‌سازی ترمودینامیکی داده های تعادلی به کمک مدل های NRTL و UNIQUAC انجام شد و مشخص شد که این مدل ها دقت خوبی برای پیش بینی سیستم مایع-مایع پیشنهادی دارند. زاگاسکی و همکاران [۱۵] به منظور خالص سازی بنزین از ترکیبات گوگردی و نیتروژن دار پژوهشی را به کمک حلال اتکتیک عمیق شامل کولین کلراید و گلیسرول در سه نسبت مولی ۱:۱/۵، ۱:۲ و ۱:۳ انجام داده اند. سه ماده پیریدین، تیوفن و تولوئن به عنوان نمایندگان نیتروژن، گوگرد و ترکیب های آروماتیک در نظر گرفته شدند نتایج آنها نشان داد که این حلال

به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی با نسبت‌های مولی ۱:۶، ۱:۸ و ۱:۱۰ تشکیل شده‌اند. نتایج آنها نشان داده است که در فاز غنی از آلیفاتیک هیچ اثری از سولفولان و اتیلن‌گلايکول وجود ندارد. همچنین نشان داده شد که برای حلال‌هایی که با نسبت مولی ۱:۶ ساخته شده است استخراج تولوئن بهتر انجام شده و ضریب توزیع و گزینش پذیری بالاتر از نسبت‌های مولی دیگر بوده است. آنها از مدل ترمودینامیکی NRTL برای مدل‌سازی سیستم استفاده کرده‌اند. در این تحقیق جداسازی تولوئن از هپتان به کمک حلال با نقطه اتکتیک عمیق شامل کولین کلراید + تیواوره و ۱ و ۲- پروپاندیول انجام گرفته است. همچنین از مدل UNIFAC برای بررسی رفتار فازی تعادلی سیستم سه جزئی تولوئن - هپتان - حلال با نقطه اتکتیک عمیق استفاده شده است.

هدف از این تحقیق، مطالعه تجربی و مدل‌سازی ترمودینامیکی جداسازی تولوئن از هپتان به کمک حلال‌های نقطه اتکتیک عمیق است. حلال‌های اتکتیک عمیق به ترتیب با نسبت ۳:۱ برای کولین کلراید و تیواوره تحت عنوان حلال شماره یک، و نسبت ۲:۱ برای کولین کلراید و ۱ و ۲- پروپاندیول تحت عنوان حلال شماره دو ساخته شده‌اند. فرآیند جداسازی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفریک انجام شده است و دما و فشار فوق، یک دما و فشار مرجع، معمول و رایج برای انجام آزمایشات است و مقایسه داده‌های بدست آمده در این پژوهش با داده‌های منتشر شده در سایر مقالات را امکان پذیر می‌نماید. از طرفی، کاهش یا افزایش دما و فشار نسبت به شرایط محیط هزینه بر است و باید ایمنی سیستم نیز تامین گردد. در نتیجه به طور معمول جداسازی ابتدا در شرایط دمای ۲۹۸/۱۵ و فشار اتمسفریک انجام می‌شود تا توانایی حلال در استخراج مشخص گردد. همچنین مدل ترمودینامیکی UNIFAC که یک مدل پیشگو است برای مدل‌سازی سیستم مایع - مایع سه جزئی مورد نظر استفاده شده است.

۲- مواد و روش‌ها

مشخصات مواد مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) گزارش شده است. به غیر از کولین کلراید که قبل از استفاده، به منظور حذف رطوبت، در دمای ۳۴۰ کلوین خشک شد، مواد با خلوص گزارش شده توسط شرکت سازنده و بدون خلوص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای ساخت حلال اتکتیک عمیق از کولین کلراید، تیواوره و ۱ و ۲- پروپاندیول استفاده شده است. لازم به ذکر است که نسبت‌های مواد در

نشان داد در هر دو سیستم جداسازی ترکیبات گوگرد و نیتروژن از هپتان صورت گرفته است، و استخراج بنزوتیوزول در هر دو سیستم با حلال‌ها بیشتر از تیوفن بوده است. مدل‌سازی سیستم مایع- مایع پیشنهادی به کمک مدل ترمودینامیکی NRTL در نرم افزار ASPEN PLUS انجام گرفت. حسینی و همکاران [۱۹] از حلال اتکتیک عمیق به منظور جداسازی سیستم‌های آزوتروپی تولوئن+ هپتان و تولوئن+ هگزان استفاده کردند. حلال‌ها از مخلوط کولین کلراید و فنول با نسبت‌های مولی ۱:۳ و ۱:۴ ساخته شدند. نتایج تجربی استخراج مایع- مایع در دمای ۳۰۳/۲ کلوین و فشار ۸۵ کیلوپاسکال بدست آمد. نتایج آنها نشان می‌دهد استخراج تولوئن در هر دو سیستم آزوتروپی به وسیله حلال ۲ (کولین کلراید + فنول با نسبت مولی ۱:۴) بالاترین ضریب توزیع را داشته است. مدل‌سازی نتایج تعادلی به کمک مدل ترمودینامیکی NRTL انجام شده است. لاریبا و همکاران [۲۰] به بررسی توانایی مایع یونی جهت جداسازی تولوئن از هپتان در دمای ۳۱۳/۲ کلوین و فشار اتمسفریک پرداختند. در این پژوهش از سه مایع یونی بر پایه کاتیون‌های ایمیدازولیوم با آنیون‌های مختلف استفاده شد. به منظور بررسی ظرفیت استخراج مایعات یونی مورد استفاده و مقایسه آن با سولفولان، ضریب توزیع پذیری تولوئن و هپتان و ضریب جداسازی محاسبه گردید. نتایج نشان داد مایع یونی [EMIM][DCA] نسبت به دو مایع یونی [BMIM][DCA] و [EMIM][TCM] توانایی بیشتری در جداسازی ترکیبات آروماتیک دارد و ضریب جداسازی و ضریب توزیع پذیری تولوئن در آن بیشتر از مقادیر آن برای حلال سولفولان است. ژینسا و همکاران [۲۱] جداسازی هگزان از بوتانول را در نقطه آزوتروپ مورد بررسی قرار داده‌اند. در این پژوهش از سه حلال اتکتیک بر پایه کولین کلراید به عنوان عامل استخراج کننده استفاده شده است. در ساخت حلال اتکتیک از کولین کلراید به عنوان دریافت کننده پیوند هیدروژنی و اتیلن‌گلايکول، اسید لوولینئیک و اسید مالونیک به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی به ترتیب با نسبت‌های مولی ۱:۲، ۱:۲ و ۱:۱ استفاده شده است. فرآیند استخراج مایع- مایع در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفریک انجام شده است. در این پژوهش از مدل ترمودینامیکی COSMO-SAC برای مدل‌سازی سیستم مایع- مایع استفاده شده است. کارم و همکاران [۲۲] در پژوهش انجام شده جداسازی تولوئن از هپتان به وسیله شش حلال اتکتیک را مورد بررسی قرار دادند. حلال‌های ساخته شده از اتیل‌تری- فنیل فسفونیوم‌یدید به عنوان نمک، اتیلن‌گلايکول و سولفولان

فرآیند جداسازی باید در ترکیب درصد هایی انجام شود که سیستم به صورت دو فازی باشد. بنابراین در ابتدا باید مرز سیستم دو فازی و تک فازی مشخص شود. به منظور مشخص کردن محدوده دو فازی از روش نقطه ابری^۵ در دمای ۲۹۸ کلوین استفاده می شود. در ابتدا محلول های دو جزئی شامل هپتان + تولوئن و حلال با نقطه اتکتیک عمیق + تولوئن به ترتیب با ترکیب درصد های وزنی از ۰ تا ۱۰۰ درصد تولوئن ساخته و در داخل لوله های آزمایشگاهی ریخته می شود. جزء سوم به روش تیتراسیون به درون لوله ها ریخته می شود. به ازای هر قطره، لوله آزمایشگاهی به کمک همزن هم زده می شود تا از اختلاط کامل اطمینان حاصل شود. زمانی که افزودن قطره باعث کدر شدن مخلوط شود، اضافه کردن جزء سوم را قطع کرده و وزن یادداشت می شود. به کمک درصد وزنی اجزا نقاط منحنی باینودال مشخص می شود. با اتصال نقاط به یکدیگر ناحیه عملیاتی بدست می آید [۱۶، ۲۳]. شکل (۲) نمونه ای از ناحیه ابری را نشان می دهد.



شکل (۲) ناحیه باینودال سیستم مورد مطالعه

با توجه به محدوده عملیاتی هر یک از سیستم ها، نمونه های مجهول سه جزئی ساخته می شود. این نمونه ها به وسیله همزن مغناطیسی برای مدت زمان ۶ ساعت و سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه مخلوط می شوند. پس از اختلاط به نمونه برای مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه زمان داده می شود تا به صورت دو فازی شوند [۱۳، ۲۰، ۲۱]. شکل (۳) نمونه مجهول دو فازی را نشان می دهد.

ساخت حلال های اتکتیک عمیق به صورتی انتخاب می شوند که اختلاط آنها با مایع شدن همراه باشد. به عنوان مثال کلوین کلراید و اوره هر دو جامد هستند که با مخلوط کردن نسبت ۱:۲ از این دو ماده، به دلیل برهم کنش زیاد بین مولکولی، بعد از زمان دهی و هم زدن، تبدیل به مایع شده که به عنوان حلال با نقطه اتکتیک عمیق شناخته می شوند. واضح است که اگر این نسبت تغییر کند، ممکن است مایعی تشکیل نگردد و مخلوط حاصل صرفاً یک مخلوط ناهمگن باشد. از طرفی با توجه به مواد و نسبت مولی که در ساخت آنها در نظر گرفته می شود خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی خواهند داشت. نسبت حلال ها به صورتی انتخاب شده است که توانایی تشکیل حلال اتکتیک عمیق را داشته باشند و همچنین در استخراج تولوئن از هپتان به طور موثر عمل کند. در حلال های اتکتیک زمانی که مواد سازنده یکسان باشند، اما نسبت مولی متفاوت شوند، ممکن است حلال هایی بدست آیند که خواص فیزیکی مانند نقطه انجماد^۴ و ویسکوزیته در شرایط فرآیندی نامناسب باشد که عدم امکان استفاده از حلال را به دنبال دارد. چون کلوین کلراید بسیار جاذب رطوبت است، قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۴۰ کلوین قرار گرفت تا رطوبت موجود خشک شود [۱]. مواد سازنده حلال اتکتیک عمیق با توجه به نسبت مولی ۱:۲ و ۱:۳، وزن آنها اندازه گیری و در داخل ظرف ویال درب دار شیشه ای ریخته می شوند. سپس، به مدت ۲۴۰ دقیقه و تحت دمای ۳۵۳ کلوین بر روی همزن حرارت دهی می شوند تا مایع شفاف ایجاد شود. زمانی که تمام مواد موجود در داخل ظرف به مایع شفاف تبدیل شود، ساخت حلال پایان یافته است [۱، ۱۶، ۲۳]. در شکل (۱) تصویر حلال ساخته شده ارائه شده است.

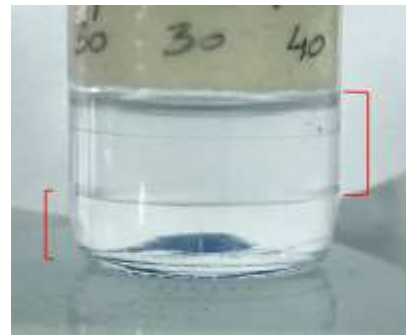


شکل (۱) حلال با نقطه اتکتیک عمیق ساخته شده.

⁵ Cloud Point Method

⁴ Freezing point

برای بدست آوردن ترکیب درصد اجزا در هر فاز، از آنالیز های GC و H-NMR استفاده شده است، برای فاز غنی از ترکیبات آروماتیک^۶، (فاز بالا) از آنالیز GC و برای فاز غنی از حلال^۷ (فاز پایین) از آنالیز H-NMR استفاده شده است. ترکیب درصد حلال های با نقطه اتکتیک عمیق بدلیل ویسکوزیته نسبی که دارند به کمک دستگاه GC بدست نمی آید [۱، ۴، ۱۷، ۲۳].



شکل (۳) نمونه دو فازی شده

جدول (۱) ویژگی های مواد مورد مصرفی در تحقیق حاضر

نام ماده	فرمول شیمیایی	جرم مولی (گرم بر مول)	خلوص (درصد جرمی)	منبع تهیه
هپتان	C ₇ H ₁₆	۱۰۰/۲۱۰	٪۹۹	شرکت میلی پور مرک
تولوئن	C ₇ H ₈	۹۲/۱۴۱	٪۹۹	شرکت میلی پور مرک
کولین کلراید	C ₇ H ₁₄ CINO	۱۳۹/۶۲۰	٪۹۹	شرکت سیگما- آلدریج
تیو اوره	CH ₄ N ₂ S	۷۶/۱۲۰	٪۹۹	شرکت سیگما- آلدریج
۲و۱ پروپان دیول	C ₃ H ₈ O ₂	۷۶/۰۹۵	٪۹۹	شرکت سیگما- آلدریج

۲-مدلسازی ترمودینامیکی

انجام آزمایش های متعدد و بدست آوردن نتایج، مستلزم پرداخت هزینه خرید مواد اولیه و تجهیزات و صرف وقت می باشد. از این رو به منظور بررسی خواص و طراحی فرآیندهای مختلف وجود روش یا مدلی که بتوان با صرف کمترین زمان و هزینه به مقادیر مورد اطمینان از نتایج استخراج و خواص ترمودینامیکی دست یافت، بسیار مهم است.

۲-۱ مدل UNIFAC^۸

مدل UNIFAC در سال ۱۹۷۵ توسط فریدنسلاند و همکارانش ارائه شد [۲۴]. این مدل بر اساس مدل UNIQUAC بوده با این تفاوت که مدل UNIQUAC برهم کنش بین اجزای مخلوط را به صورت مولکولی در نظر می گیرد؛ اما مدل UNIFAC اجزا را به گروه های عاملی مختلفی تفکیک می کند و برهم کنش بین گروه ها را در نظر می گیرد. در واقع مدل UNIFAC به جای اینکه اجزای تشکیل دهنده

ماده را مولکول در نظر بگیرد، اجزای تشکیل دهنده ماده را گروه های عاملی می داند و از آنجایی که تعداد گروه های عاملی در مقایسه با تعداد مولکول ها بسیار کم است از سادگی و سرعت بیشتری برخوردار است [۲۴]. در مدل UNIFAC ضریب فعالیت از مجموع دو بخش ترکیبی و باقیمانده تشکیل شده است. بخش ترکیبی ($\ln \gamma_i^C$) نشان دهنده اثر اندازه و شکل گروه هاست و بخش باقیمانده ($\ln \gamma_i^R$) اثر برهم کنش بین گروه ها را نشان می دهد. در مدل UNIFAC ضریب فعالیت از رابطه (۱) پیروی می کند [۲۴]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

بالا نویس های C و R به ترتیب نمایانگر بخش ترکیبی و باقی مانده هستند. ضریب فعالیت ترکیبی از رابطه (۶-۲) پیروی می کند:

^۸ Universal Functional-group Activity Coefficients

^۶ Raffinate

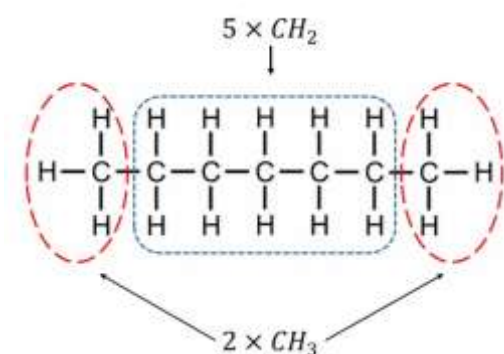
^۷ Extract

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{j=1}^n Q_n X_n} \quad (10)$$

φ_{nm} پارامتر گروه و a_{nm} انرژی برهم کنش بین جز n و m است که طبق رابطه (۱۱) محاسبه می شود:

$$\varphi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (11)$$

در مدل UNIFAC هر گروه اصلی دارای تعدادی زیر گروه می باشد. پارامترهای R_k و Q_k برای اعضای هر گروه اصلی متفاوت است اما پارامترهای برهم کنش برای همه زیر گروه های یک گروه اصلی یکسان است. به عنوان مثال گروه CH_2 به عنوان گروه اصلی دارای زیر گروه های CH ، CH_2 ، CH_3 و C است هر کدام از این زیر گروه ها R_k و Q_k مخصوص به خود را دارند. اما پارامتر برهم کنش همه آنها با پارامتر برهم کنش گروه اصلی یعنی CH_2 برابر است [۲۴]. برای نمونه چگونگی تعیین گروه و زیرگروه های مدل UNIFAC برای هپتان در شکل (۴) نشان داده می شود.



شکل (۴) گروه و زیرگروه های مدل UNIFAC برای هپتان

برای تمام مواد شبیه شکل ۴ گروه ها و زیر گروه های مدل UNIFAC مشخص شده [۲۴] و در جدول (۲) به طور کامل تعریف شده اند.

جدول (۲) گروه و زیر گروه ها و پارامترهای مدل UNIFAC

	CH ₃	CH ₂	CH	OH	CH ₃ N	CONH ₃
Q _k	۰/۹۰۱۱	۰/۶۷۴۴	۰/۴۴۶۹	۱	۱/۶۸۶۵	۱/۴۵۱۵
R _k	۰/۸۴۸	۰/۵۴	۰/۲۲۸	۱/۲	۰/۹۴	۱/۲۴۸
Heptane	۲	۵	۰	۰	۰	۰
Toluene	۱	۰	۵	۰	۰	۰
CH-TU	۲	۲	۰	۱	۱	۲
CH-1,2Pro	۳	۴	۲	۳	۱	۰

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i}\right) \quad (2)$$

پارامتر V_i و F_i توسط حجم و اندروالس (r_i) محاسبه می شود [۲۴].

$$V_i = \frac{r_j}{\sum_{j=1}^n r_j \times x_j} \quad (3)$$

$$F_i = \frac{q_j}{\sum_{j=1}^n q_j \times x_j} \quad (4)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n v_k^i \times R_k \quad (5)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^n v_k^i \times Q_k \quad (6)$$

در معادله های بالا x_i کسر مولی جزء تشکیل دهنده محلول، v_k^i تعداد گروه نوع K در ترکیبات جزء i است R_k و Q_k به ترتیب پارامترهای حجمی و سطحی و اندروالس هستند. پارامترهای r_i و q_i به صورت مجموع حجم و مساحت گروه ها یعنی مجموع R_k و Q_k است [۲۴]. بخش باقی مانده نیز طبق رابطه (۷،۸) محاسبه می شود:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^n v_k^i (\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_i^{(i)}) \quad (7)$$

$$\ln \Gamma_K = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^n \theta_m \varphi_{mK} \right) - \sum_{m=1}^n \frac{\theta_m \varphi_{mK}}{\sum_{n=1}^{\infty} \theta_n \varphi_{nm}} \right] \quad (8)$$

ضریب Γ_K فعالیت باقی مانده گروه K است و Γ_K^i ضریب فعالیت باقی مانده گروه K در محلول مرجع که تنها ملکول نوع i را در بر می گیرد، می باشد. [۲۴].

X_m و θ_m کسر مولی و کسر سطحی گروه m هستند که مطابق روابط (۹،۱۰) محاسبه می شوند:

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^n v_n^i X_j}{\sum_{j=1}^n \sum_{m=1}^n v_m^i X_j} \quad (9)$$

۳- یافته ها

داده های تعادلی جداسازی مایع - مایع سیستم سه جزئی (تولوئن + هپتان + حلال با نقطه اتکتیک عمیق) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفر اندازه گیری شد. به منظور مقایسه عملکرد جداسازی حلال ها، ضریب های توزیع پذیری و انتخاب پذیری با استفاده از معادلات (۱۲، ۱۳) محاسبه می شود [۲۷، ۲۶، ۱۳].

$$\beta_i = \frac{W_{i,E}}{W_{i,R}} \quad (12)$$

$$S = \frac{\beta_i}{\beta_j} \quad (13)$$

پارامتر های W_i معرف کسر جرمی جزء i ، E و R به ترتیب معرف فاز استخراج شده (فاز غنی حلال) و فاز باقیمانده (فاز غنی از آلیفاتیک) هستند [۲۳، ۴]. نتایج تجربی جداسازی تعادلی مایع - مایع به همراه ضریب توزیع و ضریب گزینش پذیری محاسبه شده برای هر یک از سیستم ها در جدول شماره ۵ گزارش شده است. نمودار های مثلی به منظور نمایش اختلاف داده های حاصل از مدل سازی و نتایج تجربی در شکل های (۵ و ۶) نشان داده شده اند.

برای محاسبه اختلاف میانگین ($RMSD$) میان نتایج آزمایشگاهی و مدل سازی از رابطه (۱۴) استفاده شده است:

$$RMSD = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N (W_{ij}^{E,exp} - W_{ij}^{E,calc})^2 + (W_{ij}^{R,exp} - W_{ij}^{R,calc})^2}{2MN}} \quad (14)$$

در این معادله، M تعداد کل خطوط رابط، N تعداد کل اجزاء موجود که در این پژوهش سه جزء هستند، می باشند. زیرنویسهای i و j به ترتیب نمایانگر خطوط رابط و اجزاء، E فاز غنی از حلال، R فاز غنی از خوراک و W ترکیب درصد وزنی مواد می باشند.

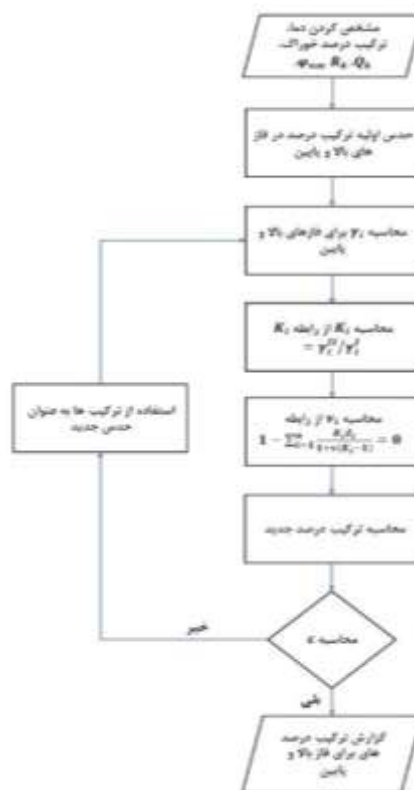
پیاده سازی مدل ترمودینامیکی سیستم های مورد مطالعه نیازمند به محاسبه انرژی برهم کنش و پارامتر گروه می باشد. در جدول های (۳ و ۴) مقادیر پارامتر های مورد نیاز محاسبه شده است [۲۴]. پارامتر φ_{nm} به کمک رابطه شماره (۱۱) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین محاسبه و در جدول (۴) گزارش شده است.

جدول (۳) پارامتر های a_{nm}

a_{nm}	n	۱	۱	۱	۵	۱۶	۴۶
m		CH_3	CH_2	CH	OH	CH_3N	$CONH_3$
۱	CH_3	۰	۰	۰	۹۸۶/۵	۲۰۶/۶	۳۹۰/۹
۱	CH_2	۰	۰	۰	۹۸۶/۵	۲۰۶/۶	۳۹۰/۹
۱	CH	۰	۰	۰	۹۸۶/۵	۲۰۶/۶	۳۹۰/۹
۵	OH	۱۵۶/۴	۱۵۶/۴	۱۵۶/۴	۰	-۳۲۳	-۳۲۳
۱۶	CH_3N	-۸۳/۹۸	-۸۳/۹۸	-۸۳/۹۸	۲۸/۶	۰	۰
۴۶	$CONH_3$	۲۷/۹۷	۲۷/۹۷	۲۷/۹۷	۳۹۰/۱۸	۰	۰

۲-۲- فلوجارت مدل سازی

اساس محاسبات در مدل ترمودینامیکی UNIFAC برهمکنش بین گروه های عاملی اجزا تشکیل دهنده مخلوط می باشد. روند این محاسبات به صورت زیر ارائه می شود [۲۵]



شکل (۵) فلوجارت مدل سازی

⁹Root Mean Square Deviation

جدول (۴) پارامترهای Φ_{nm}

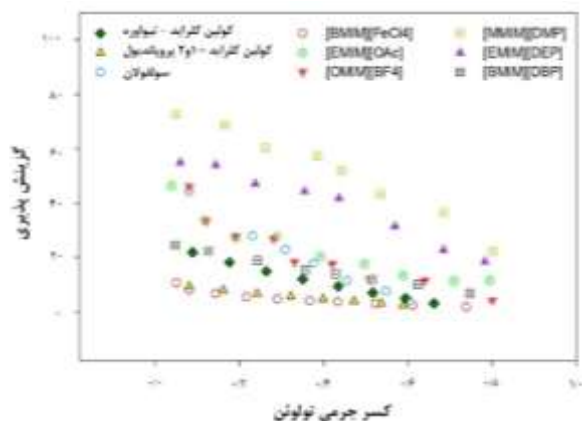
Φ_{nm}	n	۱	۱	۱	۵	۱۶	۴۶
m		CH_3	CH_2	CH	OH	CH_3N	$CONH_3$
۱	CH_3	۱	۱	۱	۰/۰۳۶۶	۰/۵۰۰۱	۰/۲۶۹۵
۱	CH_2	۱	۱	۱	۰/۰۳۶۶	۰/۵۰۰۱	۰/۲۶۹۵
۱	CH	۱	۱	۱	۰/۰۳۶۶	۰/۵۰۰۱	۰/۲۶۹۵
۵	OH	۰/۵۹۱۸	۰/۵۹۱۸	۰/۵۹۱۸	۱	۲/۹۵۴۶	۳/۶۰۹۵
۱۶	CH_3N	۱/۳۲۵۳	۱/۳۲۵۳	۱/۳۲۵۳	۰/۹۰۸۵	۱	۱
۴۶	$CONH_3$	۰/۹۱۰۵	۰/۹۱۰۵	۰/۹۱۰۵	۰/۲۶۹۶	۱	۱

جدول (۵) نتایج ترکیب درصد وزنی و خطوط رابط اندازه گیری شده در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشار اتمسفریک.

فاز بالا		فاز پایین		β	S
W_1	W_2	W_1	W_2		
هیپتان + تولوئن + کولین کلراید : نیواوره (۳:۱) (حلال شماره ۱)					
۰/۹۹۶۱	۰/۰۰۰۰	۰/۰۲۷۳	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
۰/۹۰۶۶	۰/۰۸۷۹	۰/۰۲۹۳	۰/۰۶۲۳	۰/۷۰۸	۲۱/۹۳
۰/۸۱۶۴	۰/۱۷۵۶	۰/۰۳۱۸	۰/۱۲۴۶	۰/۷۰۹	۱۸/۲۲
۰/۷۲۵۸	۰/۲۶۲۹	۰/۰۳۴۶	۰/۱۸۷۴	۰/۷۱۳	۱۴/۹۵
۰/۶۳۴۷	۰/۳۴۹۳	۰/۰۳۸۰	۰/۲۵۱۰	۰/۷۱۸	۱۲/۰۱
۰/۵۴۳۲	۰/۴۳۴۰	۰/۰۴۲۱	۰/۳۱۶۳	۰/۷۲۸	۹/۴۰۳
۰/۴۵۰۹	۰/۵۱۶۱	۰/۰۴۷۵	۰/۳۸۴۳	۰/۷۴۴	۷/۰۶۸
۰/۳۵۷۰	۰/۵۹۳۶	۰/۰۵۴۸	۰/۴۵۷۳	۰/۷۷۱	۵/۰۲۱
۰/۲۵۹۱	۰/۶۶۱۲	۰/۰۶۷۱	۰/۵۴۰۷	۰/۸۱۶	۳/۱۵۳
هیپتان + تولوئن + کولین کلراید : او ۲ پروپان دیول (۳:۱) (حلال شماره ۲)					
۰/۹۹۶۳	۰/۰۰۰۰	۰/۰۳۴۴	۰/۰۲۰۱	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
۰/۹۱۲۹	۰/۰۸۰۴	۰/۰۴۷۲	۰/۰۳۸۳	۰/۴۷۶	۹/۲۱۸
۰/۸۲۷۹	۰/۱۶۱۲	۰/۰۵۱۴	۰/۰۷۶۷	۰/۴۷۷	۷/۸۶۵
۰/۷۴۱۱	۰/۲۴۱۷	۰/۰۵۳۱	۰/۱۱۵۷	۰/۴۷۸	۶/۶۷۶
۰/۶۵۲۷	۰/۳۲۱۳	۰/۰۵۶۳	۰/۱۵۵۹	۰/۴۹۸	۵/۶۲۹
۰/۵۶۲۹	۰/۳۹۸۴	۰/۰۵۹۷	۰/۱۹۸۴	۰/۵۱۹	۴/۶۹۲
۰/۴۷۱۶	۰/۴۷۱۲	۰/۰۶۳۶	۰/۲۴۴۹	۰/۵۵۵	۳/۸۴۹
۰/۳۷۸۶	۰/۵۳۶۶	۰/۰۶۸۴	۰/۲۹۸۲	۰/۶۲۴	۳/۰۷۳
۰/۲۸۳۲	۰/۵۸۷۶	۰/۰۷۵۵	۰/۳۶۴۸	۰/۷۷۸	۲/۳۲۸

۳-۱ مقایسه عملکرد با دیگر حلال ها

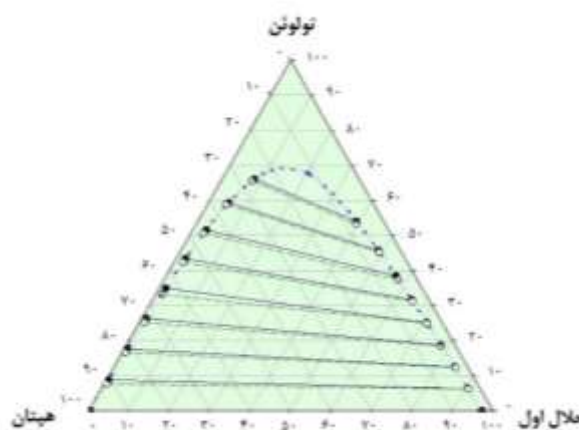
شکل (۸) گزینش پذیری سیستم تولوئن-هپتان به وسیله حلال های اتکتیک ساخته شده در مقایسه با حلال سولفولان، [BMIM][FeCl₄]، [EMIM][OAc]، [OMIM][BF₄]، [MMIM][DMP]، [EMIM][DEP]، [BMIM][DBP] که پیش از این توسط پژوهشگران انجام شده است را نشان می دهد [۲۸-۳۲]. همانطور که در شکل (۸) مشاهده می شود، در گستره غلظت وسیعی از تولوئن حلال های کولین کلراید-تیواوره و کولین کلراید-۲و۱- پروپاندیول توانایی استخراج خوبی را داشته اند. در این محدوده مایع های یونی [BMIM][DBP] و [BMIM][FeCl₄] به ترتیب نتایج تقریباً نزدیکی با کولین کلراید-تیواوره و کولین کلراید-۲و۱- پروپاندیول داشته اند. در غلظت های بالای ۶۰ درصد تولوئن انتخاب پذیری [OMIM][BF₄]، [EMIM][OAc]، [BMIM][DBP]، [BMIM][FeCl₄] سولفولان و کولین کلراید- تیواوره و کولین کلراید-۲و۱- پروپاندیول نتایج تقریباً نزدیکی داشته اند. شایان ذکر است مقادیر انتخاب پذیری برای دو مایع یونی [MMIM][DMP] و [EMIM][DEP] بهتر از سایر حلال ها می باشد.



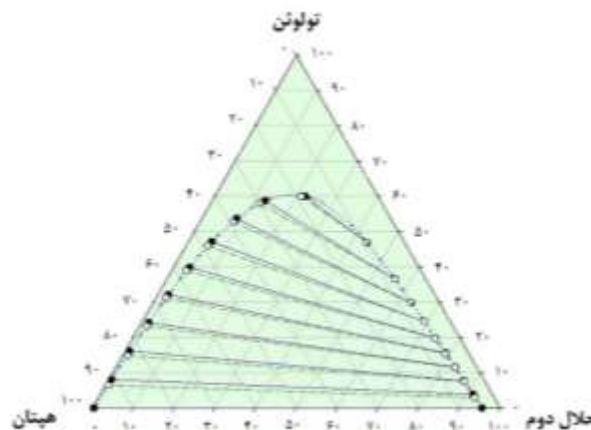
شکل (۸) مقایسه پارامتر گزینش پذیری (Selectivity) سیستم تولوئن-هپتان بر حسب کسر جرمی تولوئن در فاز باقیمانده برای حلال های اتکتیک عمیق در مقایسه با سایر حلال ها

۴-نتیجه گیری

در این پژوهش، عملکرد دو حلال نقطه اتکتیک عمیق مختلف به عنوان عوامل استخراج کننده برای حذف ترکیبات آروماتیک از مخلوط ها مورد بررسی قرار گرفت. در حلال های ساخته شده، از کولین کلراید به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی،



شکل (۶) مقایسه خطوط رابط آزمایشگاهی (●) و محاسبه شده توسط مدل ترمودینامیکی UNIFAC (○) برای سیستم (هپتان + تولوئن + کولین کلراید:تیواوره (۳:۱)). ترکیب درصد مواد (ω) به صورت وزنی هستند.



شکل (۷) مقایسه خطوط رابط آزمایشگاهی (●) و محاسبه شده توسط مدل ترمودینامیکی UNIFAC (○) برای سیستم (هپتان + تولوئن + کولین کلراید:۲و۱ پروپاندیول (نسبت ۲:۱)). ترکیب درصد مواد (ω) به صورت وزنی هستند.

نتایج مدلسازی ترمودینامیکی سیستم مایع - مایع سه جزئی (تولوئن، هپتان و حلال اتکتیک عمیق) به کمک مدل UNIFAC نشان می دهد این مدل قادر است خطوط رابط تعادلی را با دقت خوبی پیش بینی نماید؛ به صورتی که انحراف میانگین (RMSD) برای سیستم های حاوی حلال شماره ۱ (کولین کلراید و تیواوره) و حلال شماره ۲ (کولین کلراید و ۲و۱- پروپاندیول) به ترتیب ۳/۳۸ و ۲/۹۹ بدست می آیند.

- و از تیواوره و ۱ و ۲- پروپانیدیول به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی استفاده شده است. در هر نمونه استخراجی، مقادیر پارامترهای β و S از داده های تجربی محاسبه شد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که برای حلالهای استفاده شده، مقادیر S بیشتر از ۱ بدست آمد که بیانگر استخراج مناسب با حلال مورد استفاده است. نتایج نشان داد که برای جدا کردن مخلوط های هپتان + تولوئن، حلال کولین کلراید : ۱،۲- پروپانیدیول (۲:۱) مناسب ترین حلال در غلظت های بالا و کولین کلراید: تیواوره (۳:۱) برای غلظت کم مناسب هستند.
- ### مراجع
- [9] Zhang, Q., et al., *Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(21): p. 7108-7146.
 - [10] Carriazo, D., et al., *Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(14): p. 4996-5014.
 - [11] Perna, F.M., P. Vitale, and V. Capriati, *Deep eutectic solvents and their applications as green solvents*. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2020. **21**: p. 27-33.
 - [12] Smith, E.L., A.P. Abbott, and K.S. Ryder, *Deep eutectic solvents (DESs) and their applications*. Chemical reviews, 2014. **114**(21): p. 11060-11082.
 - [13] Esfahani, H.S., A. Khoshsima, and G. Pazuki, *Choline chloride-based deep eutectic solvents as green extractant for the efficient extraction of 1-butanol or 2-butanol from azeotropic n-heptane+ butanol mixtures*. Journal of Molecular Liquids, 2020: p. 113524.
 - [14] Gjineci, N., et al., *Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents*. Fluid Phase Equilibria, 2016. **424**: p. 1-7.
 - [15] Zagajski Kučan, K. and M. Rogošić, *Purification of motor fuels by means of extraction using deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019. **94**(4): p. 1282-1293.
 - [16] Hadj-Kali, M.K., et al., *Liquid-liquid separation of azeotropic mixtures of ethanol/alkanes using deep eutectic solvents: COSMO-RS prediction and experimental validation*. Fluid Phase Equilibria, 2017. **448**: p. 105-115.
 - [17] Warrag, S.E., R.D. Alli, and M.C. Kroon, *Liquid-Liquid Equilibrium Measurements for the Extraction of Pyridine and Benzothiazole from n-Alkanes Using Deep Eutectic Solvents*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019. **64**(11): p. 4882-4890.
 - [18] Alli, R.D. and M.C. Kroon, *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 Equilibria, 2018. **477**: p. 1-11.
 - [19] Hosseini, A., R. Haghbaksh, and S. Raeissi, *Experimental Investigation of Liquid-Liquid Extraction of Toluene+ Heptane or Toluene+ Hexane Using Deep Eutectic Solvents*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019. **64**(9): p. 3811-3820.
 - [20] Larriba, M., et al., *Liquid-liquid extraction of toluene from heptane using [emim][DCA],[bmim][DCA], and [emim][TCM] ionic liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(7): p. 2714-2720.
 - [21] Sa, E.J., B.-S. Lee, and B.H. Park, *Extraction of ethanol from mixtures with n-hexane by deep eutectic solvents*
 - [1] Rodriguez, N.R., et al., *Experimental determination of the LLE data of systems consisting of {hexane+ benzene+ deep eutectic solvent} and prediction using the Conductor-like Screening Model for Real Solvents*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 201۱. **۴۰**: p. 128-137.
 - [2] Yao, C., et al., *Imidazolium-based dicationic ionic liquids: highly efficient extractants for separating aromatics from aliphatics*. Green chemistry, 2018. **20**(13): p. 3101-3111.
 - [3] Park, J.W. and Y. Park, *Liquid-liquid equilibria of toluene+ n-heptane+ {1-benzyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide or 1-benzyl-pyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide}*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018. **35**(5): p. 1203-1208.
 - [4] Lee, J.Y. and Y. Park, *Extraction of Toluene from a Toluene/n-Heptane Mixture Using Protonated Imidazolium-Based Ionic Liquids*. Journal of Solution Chemistry, 2019. **48**(6): p. 920-931.
 - [5] Rappel, R., L.M.N. de Góis, and S. Mattedi, *Liquid-liquid equilibria data for systems containing aromatic + nonaromatic+ sulfolane at 308.15 and 323.15 K*. Fluid phase equilibria, 2002. **202**(2): p. 263-276.
 - [6] Chen, D., H. Ye, and H. Wu, *(Liquid plus liquid) equilibria of three ternary systems: (heptane plus benzene plus N-formylmorpholine), (heptane plus toluene plus N-formylmorpholine), (heptane plus xylene plus N-formylmorpholine) from T=(298.15 to 353.15) K*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2007. **39**(8): p. 1182-1188.
 - [7] Wang, R., et al., *Ternary liquid- liquid equilibria measurement for benzene+ cyclohexane +N-methylimidazole, or N-ethylimidazole, or N-methylimidazolium dibutylphosphate at 298.2 K and atmospheric pressure*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008. **53**(9): p. 2170-2174.
 - [8] Paiva, A., et al., *Natural deep eutectic solvents-solvents for the ۲۱ st century*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(5): p. 1063-1071.

of choline chloride+ levulinic acid,+ ethylene glycol, or+ malonic acid. Journal of Molecular Liquids, 2020 : p. 113877.

- [22] Kareem, M.A., et al., *Phase equilibria of toluene/heptane with deep eutectic solvents based on ethyltriphenylphosphonium iodide for the potential use in the separation of aromatics from naphtha*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013 : ۶۰ .p. 138-149.
- [23] Rogošić, M. and K.Z. Kučan, *Deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol as media for extractive denitrification/desulfurization/dearomatization of motor fuels*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, ۲۰۱۹, ۷۲, p. 87-99.
- [24] Poling, B.E., J.M. Prausnitz, and J.P. O'connell, *The properties of gases and liquids*. Vol. 5. 2001: Mcgraw-hill New York.
- [25] da Silveira, C.L. and N.P.G. Salau, *The UNIFAC-LLE and COSMO-SAC ternary aqueous LLE calculations*. Fluid Phase Equilibria, 2019. **501**: p. 112278.
- [26] Canales, R.I. and J.F. Brennecke, *Comparison of ionic liquids to conventional organic solvents for extraction of aromatics from aliphatics*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016. **61**(5): p. 1685-1699.
- [27] Shekaari, H., M.T. Zafarani-Moattar, and B. Mohammadi, *Liquid-liquid equilibria and thermophysical properties of ternary mixtures {(benzene/thiophene)+ hexane+ deep eutectic solvents}*. Fluid Phase Equilibria, 2020. **509**: p. 112455.
- [28] Tripathi, R.P., A.R. Ram, and P.B. Rao, *Liquid-liquid equilibriums in ternary system toluene-n-heptane-sulfolane*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1975. **20**(3): p. 261-264.
- [29] Sakal, S.A., et al., *A promising ionic liquid [BMIM][FeCl4] for the extractive separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(3): p. 533-539.
- [30] Corderí, S., et al., *Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria for ternary and quaternary systems of heptane, cyclohexane, toluene ,and [EMim][OAc] at 298.15 K*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(22): p. 9471-9477.
- [31] Shaahmadi, F., B. Hashemi Shahraki, and A. Farhadi, *Liquid-liquid extraction of toluene from its mixtures with aliphatic hydrocarbons using an ionic liquid as the solvent*. Separation Science and Technology, 2018. **53**(15): p. 2409-2417.
- [32] Cai, F., et al., *Dialkylphosphate-Based Ionic Liquids as Solvents to Extract Toluene from Heptane*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015. **60**(6): p. 1776-178.

Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Separation of Toluene from Heptane by a Deep Eutectic Solvent

Hamed Sedaghatzadegan Esfahani ¹, Ali Khoshsima ², Gholamreza Pazuki ^{1,*}

1. Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

2. Faculty of Petroleum and Petrochemical Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

ABSTRACT

Azeotropic point is one of the most important limitations in petrochemical units that prevents the separation and purification of various materials and products. In this study, deep eutectic solvents were used as the brittle azeotrope breaker for a mixture of heptane and toluene. Recently, low eutectic solvents have become increasingly popular as environmentally friendly green solvents to replace volatile organic compounds (VOCs). These solvents consist of a combination of a hydrogen bond acceptor (such as choline chloride) and a hydrogen bond donor (such as urea, thiourea, and 1,2-propanediol). In this study, the deep eutectic solvents were synthesized with a ratio of 1:3 for choline chloride and thiourea as solvent number one, and a ratio of 1:2 for choline chloride and 1,2-propanediol as solvent number two, respectively. The separation process was performed at 298.15 K and atmospheric pressure. The predictive UNIFAC model, was used to model the mentioned systems. The mean deviation (RMSD) for the first and second systems were calculated to be 3.38 and 2.99, respectively.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: May 5, 2020

Received in revised form: August 2, 2020

Accepted: September 25, 2020

Keywords:

Deep Eutectic Solvent,
Liquid – liquid Extraction,
Toluene,
Heptane,
Azeotrope.

* Corresponding author
ghpazuki@aut.ac.ir