

# مقایسه مدل‌های UNIQUAC و NRTL در مدل‌سازی ترمودینامیکی تعادل مایع-مایع سامانه دی‌بوتیل‌اتر + الکل + آب

مجید محدثی\*، بابک عاقل

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

**چکیده:** خالص‌سازی الکل‌ها یکی از پژوهش‌هایی است که امروزه در حال انجام است. به منظور خالص‌سازی از فرایندهای تقطیر و استخراج مایع-مایع استفاده شده است. در این مطالعه، خالص‌سازی الکل‌های گوناگون به وسیله استخراج با استفاده از حلال دی‌بوتیل‌اتر مورد بررسی قرار گرفت. تعادل مایع-مایع (LLE) برای سامانه‌های سه‌جزئی دی‌بوتیل‌اتر + الکل + آب در دماهای گوناگون مدل‌سازی ترمودینامیکی شد. برای مدل‌سازی از مدل‌های ترمودینامیکی UNIQUAC و NRTL استفاده شد. پارامترهای اندرکنش بین مولکولی به صورت تابعی از وارون دما در نظر گرفته شد. این پارامترها با استفاده از بهینه‌سازی یک تابع هدف به دست آمدند. تابع هدف به صورت میانگین مجذور انحراف بین داده‌های تجربی و نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌ها در نظر گرفته شد. نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌سازی نشان‌دهنده دقت بالای هر دو مدل در تخمین ترکیب درصد اجزا در فازهای گوناگون می‌باشد. انحراف جذر میانگین مربعات برای مدل‌های ترمودینامیکی UNIQUAC و NRTL به ترتیب برابر ۰/۰۱۹۱ و ۰/۰۱۱۲ است. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که دی‌بوتیل‌اتر برای جداسازی الکل‌های سنگین تر ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری بالاتری دارد.

**واژگان کلیدی:** دی‌بوتیل‌اتر، تعادل مایع-مایع، مدل‌سازی ترمودینامیکی، UNIQUAC، NRTL

**KEYWORDS:** Dibutyl ether, Liquid-liquid equilibrium, Thermodynamic modeling, UNIQUAC, NRTL.

## مقدمه

در سال‌های اخیر انواع گوناگونی از افزودنی‌ها مانند سیکلوآلکان‌ها، الکل‌ها، کربنات آلکیل‌ها و اترها به عنوان تقویت‌کننده اکتان در بنزین استفاده شده است. با این حال، با توجه به سلامت، ایمنی محیط زیست و زیستی در کشورهای توسعه یافته، افزودن برخی از مواد افزودنی به بنزین ممنوع است. در همان حال افزودن اترها به بنزین‌ها می‌تواند کارایی موتورها را بهبود بخشد و افزون بر این، از سایر مواد افزودنی، سالم‌تر و خاصیت ضدکوبشی ملایم‌تری دارند. برای چند دهه، متیل ترشری بوتیل اتر<sup>۱</sup> (MTBE) به طور گسترده‌ای به عنوان یک افزودنی

بنزین سنتی مورد استفاده قرار گرفته است ولی با توجه به عدم تجزیه زیستی و حلالیت زیاد در آب ممنوع است [۱]. دی‌بوتیل‌اتر<sup>۲</sup> (DBE) به عنوان ترکیب دیگر از اترها به دلیل عدد اکتان بالا و حلالیت کم در آب، به عنوان افزودنی بنزین و عامل مهم استخراج برای سامانه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۲،۳].

استخراج مایع-مایع به عنوان یک روش جایگزین برای جداسازی الکل از محلول‌های آبی به دلیل شکل آنزوتروپیک آن، مهم‌تر از گذشته است [۴]. در دسترس بودن اطلاعات دقیق تعادل مایع-مایع<sup>۳</sup> (LLE)

\* عهده‌دار مکاتبات

+Email: m.mohadesi@kut.ac.ir, m.mohadesi@gmail.com

(۱) Methyl tertiary butyl ether

(۲) Di-butyl ether

(۳) Liquid-liquid equilibrium

سه جزئی دی بوتیل اتر + الکل ها + آب می باشد. این الکل ها، متانول [۳،۹]، اتانول [۹،۱۲]، ۱-پروپانول [۹]، ۲-پروپانول [۹،۱۲]، ۱-بوتانول [۹] و ۲-بوتانول [۹] می باشند. تعداد کل داده ها برای این سامانه ها برابر ۱۵۶ و بازه تغییرهای دما ۱۵/۱۵K-۲۹۳/۳۱۸ است.

### مدل سازی ترمودینامیکی

در این مطالعه برای محاسبه ضریب فعالیت اجزاء از مدل های ترمودینامیکی UNIQUAC [۱۴] و NRTL [۱۵] استفاده شد. معادله UNIQUAC برای بازه گسترده ای از مخلوط های مایع غیرالکترولیت مانند سیال های غیرقطبی یا قطبی مانند هیدروکربن ها، الکل ها، نیتریل ها، کتون ها، آلدئیدها، اسیدهای آلی و غیره و آب دارای مخلوط های امتزاج پذیر جزئی کاربرد دارد. این معادله تنها با دو پارامتر دوتایی قابل تنظیم، همواره نمی تواند داده هایی با کیفیت و دقت بالا ارائه دهد، ولی برای بسیاری از مخلوط هایی که در فرایندهای شیمیایی وجود دارد، دقت رضایت بخشی دارد. برتری های اصلی UNIQUAC نخست از سادگی نسبی آن است که تنها از دو پارامتر قابل تنظیم استفاده می کند و سپس از بازه گسترده کاربرد آن به دست می آید. [۱۶،۱۷]. معادله NRTL برای مخلوط های به شدت غیرایده آل و به ویژه مخلوط های امتزاج پذیر جزئی، اغلب تطابق خوبی را با داده های تجربی نشان می دهد. در معادله NRTL غلظت های محلی استفاده می شود. با این حال به جای کسرهای حجمی محلی یا کسرهای مولی محلی، UNIQUAC از کسر سطحی محلی به عنوان متغیر غلظت اولیه استفاده می کند. از کسر سطحی محلی با نشان دادن یک مولکول توسط مجموعه ای از بخش های باند تعیین می شود. هر مولکول توسط دو پارامتر ساختاری که نسبت به بخش استاندارد گرفته شده به عنوان یک حوزه معادل یک واحد خطی، طول بی نهایت، مولکول پلی متیلن مشخص می شود [۱۷].

برای پارامترهای اندرکنش بین مولکولی تابعیت دمایی به صورت  $A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}$  در نظر گرفته شد. در این معادله  $A_{ij}$  و  $B_{ij}$  پارامترهای اندرکنش دوتایی و  $T$  دمای مطلق است. معادله های مربوط به مدل های ترمودینامیکی مورد بررسی در جدول ۱ آورده شده اند. در این معادله ها  $l_i$  و  $z$  و  $k$  به هر جزء مربوط می شوند؛  $\gamma_i$  ضریب فعالیت جز  $i$  و  $x$  جزء مولی،  $\tau_{ij}$ ،  $\tau_{ji}$ ،  $\Lambda_{ij}$  و  $\Lambda_{ji}$  به انرژی اندرکنش

برای طراحی و مدیریت بسیاری از فرایندها و تجهیزهای جداسازی حیاتی است. بنابراین، برای شناخت رفتار ترمودینامیکی سامانه های چند جزئی در دماهای گوناگون، تعادل فاز و ویژگی های مخلوط ها توسط بسیاری از پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است [۷-۵]. تعادل مایع-مایع برای سامانه های سه جزئی (آب + اتانول + DBE)، (DBE + الکل های  $C_1-C_4$  + آب) و (DBE + متانول + آب) و سامانه های چهار جزئی (آب + اتانول + DBE + متیل بنزن) و (آب + اتانول + DBE + هپتان) در دمای متفاوت مطالعه شده است [۳، ۱۰-۸]. مقدارهای آزمایشگاهی LLE (آب + ۲،۲،۴-تری متیل پنتان (TMP) + دی بوتیل اتر)، (آب + اتانول + DBE + TMP) و (آب + ۲-پروپانول + DBE + TMP) در دمای ۲۹۷/۱۵K و در فشار اتمسفریک به وسیله وانگ و همکاران [۱۱] اندازه گیری و با استفاده از مدل های گوناگون مدل سازی شد. در مطالعه ای دیگر، وانگ و همکاران [۱۲] داده های تعادلی مایع-مایع برای سامانه سه جزئی (آب + اتانول + ۱، ۱-آکسی بیس (بوتان) (۳) در فشار جو در دماهای گوناگون گزارش کرده اند. افزون بر این، نتیجه های تجربی با استفاده از مدل UNIQUAC<sup>۴</sup> اصلاح شده و با پارامترهای متقابل دوتایی و سه تایی توسعه یافت [۱۲].

بسیاری از مطالعه های تجربی تعادل های مایع-مایع همراه با مدل سازی ترمودینامیکی هستند. مدل های ضریب فعالیت مانند UNIFAC<sup>۵</sup> [۱۳]، UNIQUAC [۱۴] و NRTL<sup>۶</sup> [۱۵] برای ارتباط داده های LLE به طور موفقیت آمیزی برای سامانه های مایع-مایع به کار برده شده اند. در این مطالعه مدل سازی ترمودینامیکی روی داده های سامانه سه جزئی دی بوتیل اتر + الکل ها (متانول، اتانول، ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول و ۲-بوتانول) + آب [۹، ۱۲، ۳] صورت گرفت. داده ها به وسیله مدل های UNIQUAC و NRTL بررسی شدند. به منظور افزایش دقت مدل های ارائه شده، پارامترهای اندرکنش بین مولکولی به صورت تابع هایی از دما در نظر گرفته شدند. پارامترهای اندرکنش بین مولکولی برای مولکول های دی بوتیل اتر و آب بدون توجه به نوع الکل دیگر به دست آمد.

## بخش نظری

### داده های تعادل مایع - مایع

داده های تجربی از سه مرجع گوناگون [۳، ۹، ۱۲] مورد استفاده قرار گرفت. این داده ها مربوط به تعادل مایع-مایع سامانه های

(۱) Tri-methyl pentane

(۳) 1,1'-oxybis (butane)

(۵) UNiversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients (۶) Non-Random Two Liquid

(۲) Wang et al

(۴) UNiversal QUasi-chemical Activity Coefficients

جدول ۱ - معادله‌های مربوط به مدل‌های مورد استفاده در این مطالعه

عنوان مدل	ضریب فعالیت	معادله
UNIQUAC	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i' \left( 1 + \ln \left( \sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k' \tau_{kj}} \right)$	(۱)
	$\tau_{ij} = e^{\frac{a_{ij}}{R} - \frac{B_{ij}}{T}} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji} \text{ and } \tau_{ii} = 0)$	(۲)
	$l_i = \frac{z}{2} (\tau_i - q_i) - (\tau_i - 1)$	(۳)
	$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j}$	(۴)
NRTL	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_l x_l G_{li}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_l x_l G_{li}} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_l x_l G_{li}} \right]$	(۵)
	$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji} \text{ and } \tau_{ii} = 0)$	(۶)
	$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0.2 \text{ and } \alpha_{ii} = 0)$	(۷)

جدول ۲ - پارامترهای  $q_i$ ،  $q_i'$  و  $r_i$  برای سامانه‌های مورد مطالعه

$q_i'$	$q_i$	$r_i$	ترکیب
۵/۱۸۰	۵/۱۸۰	۶/۰۹۰	دی‌بوتیل‌اتر
۰/۹۶۰	۱/۴۳۰	۱/۴۳۰	متانول
۰/۹۲۰	۱/۹۷۰	۲/۱۱۰	اتانول
۳/۱۲۸	۳/۱۲۸	۳/۲۵۰	۱- پروپانول
۳/۱۲۸	۳/۱۲۸	۳/۲۵۰	۲- پروپانول
۳/۶۶۴	۳/۶۶۴	۳/۹۲۴	۱- بوتانول
۳/۶۶۴	۳/۶۶۴	۳/۹۲۴	۲- بوتانول
۱/۰۰۰	۱/۴۰۰	۰/۹۲۰	آب

بین مولکول‌های  $i$  و  $j$  می‌باشد. پارامتر غیر تصادفی است که در اینجا برابر  $0.2$  در نظر گرفته شده است [۱۵]. همچنین  $\phi_i$  کسر حجمی جزء  $i$ ،  $\theta_i$  کسر سطحی جزء  $i$ ،  $\theta_i'$  کسر سطح اندرکنش جزء  $i$ ،  $r_i$  حجم مولکول  $i$ ،  $q_i$  سطح مولکول جزء  $i$ ،  $q_i'$  سطح اندرکنش مولکول (برای غیر آب و غیر الکل‌های سبک  $q_i = q_i'$ ) و  $z$  عدد کوئوردیناسیون (برابر ۱۰) می‌باشد [۱۴].

مقدارهای  $r_i$ ،  $q_i$  و  $q_i'$  برای مواد مورد بررسی در این مطالعه در جدول ۲ آمده است.

### محاسبه‌های فازی تعادل مایع - مایع و تخمین پارامترها

پارامترهای اندرکنش دوتایی مدل‌های UNIQUAC و NRTL با کمینه کردن فاصله بین کسرهای جرمی اندازه‌گیری شده و محاسباتی به دست می‌آید. تابع هدف به صورت معادله زیر بیان می‌شود:

$$OF = 100 \times \frac{1}{M.N} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \left( (w_{ij}^{aq,exp} - w_{ij}^{aq,calc})^2 + (w_{ij}^{o,exp} - w_{ij}^{o,calc})^2 \right) \quad (۸)$$

$M$  تعداد کل خطوط رابط؛  $N$  تعداد کل اجزا در گروه داده‌ها؛ زیرنویس‌های  $i$  و  $j$  به ترتیب اجزای مورد نظر، خط‌های رابط و تعداد گروه‌ها؛ بالانویس‌های  $exp.$  و  $calc.$  ترکیب‌های اندازه‌گیری شده و محاسبه شده هستند. همچنین بالانویس‌های  $aq.$  و  $o$  به ترتیب برای فازهای آبی و آلی به کار می‌روند. برای مقایسه دقت مدل‌های آرایه شده از انحراف جذر میانگین مربعات<sup>۱</sup> (RMSD)

استفاده شده که در معادله زیر قابل دیدن است

$$RMSD = \left( \frac{1}{M.N} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \left[ (w_{ijk}^{aq,exp} - w_{ijk}^{aq,calc})^2 + (w_{ijk}^{o,exp} - w_{ijk}^{o,calc})^2 \right] \right)^{0.5} \quad (۹)$$

با استفاده از معادله‌های تعادلی برای اجزای گوناگون در فازهای آبی و آلی داریم:

$$K_i = \frac{\gamma_i^{aq}}{\gamma_i^o} = \frac{w_i^o}{w_i^{aq}}; \quad i = 1, 2, 3 \quad (۱۰)$$

که در آن  $K_i$  ثابت تعادل بین دو فاز برای جزء  $i$  می‌باشد. با برقرار موازنه جرم برای سامانه تعادلی و استفاده از رابطه تعادلی (معادله (۱۰)) خواهیم داشت:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{Z_i(K_i-1)}{1+(K_i-1)R} = 0 \quad (۱۱)$$

(۱) Root-mean-square deviation

جدول ۳ - پارامترهای اندرکنش بین مولکولی مدل UNIQUAC برای سامانه‌های سه جزئی دی بوتیل اتر + الکل + آب

پارامتر اندرکنش دوتایی				جزء		
$B_{ij}$ (K)	$A_{ij}$	$B_{ij}$ (K)	$A_{ij}$	$j$	$i$	
-۶/۱۷۸۵	۰/۵۴۶۳	-۷/۲۵۱۵	۰/۰۳۴۵	متانول	دی بوتیل اتر	
-۶/۴۳۸۰	۰/۳۵۳۴	-۲/۹۲۲۰	-۰/۰۴۰۷	اتانول		
۷/۷۰۶۹	۰/۵۲۹۵	۵/۶۲۹۱	-۰/۲۱۹۲	۱- پروپانول		
-۵/۱۷۶۳	۰/۷۶۲۷	۱/۳۱۹۱	-۰/۷۷۳۲	۲- پروپانول		
-۱۱/۰۵۸۴	۱/۱۹۱۵	-۵/۳۶۵۵	-۱۴/۸۷۴۱	۱- بوتانول		
۴/۷۵۸۶	۰/۱۱۵۸	۷/۹۳۷۸	۰/۷۲۱۸	۲- بوتانول		
۲/۵۴۵۱	۱/۰۱۹۹	-۱۱/۸۸۹۲	۱/۴۷۴۰	آب		
-۴/۷۲۰۳	-۲/۲۴۱۶	-۰/۰۷۳۶	-۱/۰۰۷۱	متانول		آب
۱/۱۴۶۳	۰/۷۴۱۳	-۰/۰۳۹۷	-۰/۷۶۶۰	اتانول		
-۸/۵۹۳۱	۰/۱۸۸۲	۰/۸۴۷۴	-۰/۲۲۷۹	۱- پروپانول		
-۱/۱۹۰۳	-۰/۶۴۰۵	-۹/۴۴۸۶	-۰/۰۸۲۵	۲- پروپانول		
۳/۷۱۸۵	۲/۹۷۵۳	۶/۱۸۱۹	-۱/۲۵۸۸	۱- بوتانول		
۰/۵۷۲۸	۰/۲۰۱۸	-۳/۷۶۳۸	۰/۵۲۲۶	۲- بوتانول		

جدول ۴ - پارامترهای اندرکنش بین مولکولی مدل NRTL برای سامانه‌های سه جزئی دی بوتیل اتر + الکل + آب

پارامتر اندرکنش دوتایی				جزء		
$B_{ij}$ (K)	$A_{ij}$	$B_{ij}$ (K)	$A_{ij}$	$j$	$i$	
-۳/۵۰۲۱	-۱/۱۳۲۰	-۰/۷۳۸۱	-۱/۵۵۵۲	متانول	دی بوتیل اتر	
۶/۵۹۵۹	-۱/۱۲۷۸	-۷/۰۱۰۲	-۰/۶۶۴۳	اتانول		
۰/۳۱۹۹	-۰/۹۵۷۲	۱/۹۶۸۵	-۳/۸۱۷۶	۱- پروپانول		
-۵/۳۸۳۱	-۱/۶۶۹۷	۵/۸۳۹۰	۰/۷۶۴۳	۲- پروپانول		
-۳/۰۶۵۳	-۲/۶۰۹۵	۱/۰۳۲۲	۰/۲۶۱۹	۱- بوتانول		
-۳/۸۰۱۵	-۱/۸۴۸۱	-۴/۷۸۴۷	-۱/۱۷۰۷	۲- بوتانول		
۱/۵۹۶۱	-۱/۳۵۲۸	-۱۲/۳۶۹۲	-۲/۳۴۶۸	آب		
-۳/۷۲۷۱	-۰/۶۷۴۵	۴/۰۲۱۴	۰/۹۹۳۱	متانول		آب
-۰/۷۲۴۵	-۱/۹۰۵۱	۵/۹۵۸۱	۱/۹۵۱۴	اتانول		
-۴/۹۳۳۶	۰/۲۳۳۵	-۳/۵۳۰۷	-۳/۴۴۱۲	۱- پروپانول		
۴/۲۰۸۲	-۲/۰۴۴۷	۱/۶۳۶۰	۱/۴۷۵۰	۲- پروپانول		
۱/۰۰۳۷	-۱/۱۵۹۶	۳/۸۳۰۳	-۱/۰۴۱۸	۱- بوتانول		
-۳/۴۱۴۹	-۰/۹۴۶۰	۳/۱۵۸۶	-۱/۴۵۱۹	۲- بوتانول		

**مقایسه نتیجه‌های مدل‌های گوناگون**

با اعمال مدل‌های ترمودینامیکی ارایه شده در این مطالعه روی همه داده‌های موجود در دیتابیس دقت هر مدل ترمودینامیکی به دست آمد. شکل ۱ نمودار مثلی داده‌های تجربی سامانه‌های

که در آن  $Z_i$  کسر جرمی جزء  $i$  در خوراک،  $K_i$  ثابت تعادل جز  $i$  و  $R$  نسبت جرم فاز آلی به مجموع جرم فازهای آبی و آلی می‌باشد.

**ضریب توزیع و انتخاب پذیری**

در انتخاب حلال برای استخراج مایع - مایع دو عامل ضریب توزیع و انتخاب پذیری مهم هستند. این فاکتورها به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$D_2 = \frac{w_2^0}{w_2^{aq}} \quad (12)$$

$$S = \frac{D_2}{D_3} = \frac{w_2^0/w_2^{aq}}{w_3^0/w_3^{aq}} \quad (13)$$

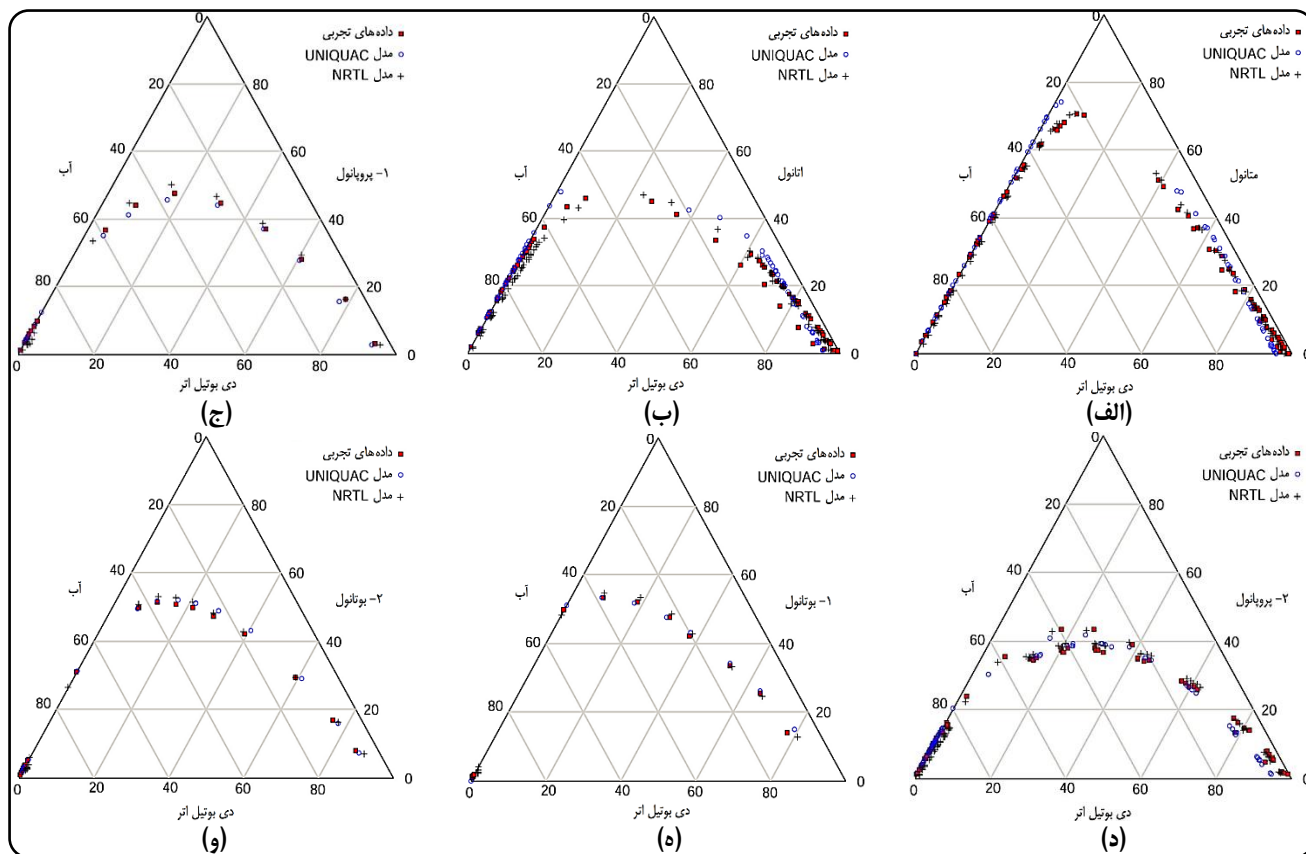
که در آن  $D_2$  ضریب توزیع و  $S$  انتخاب پذیری است. اندیس ۲ برای الکل‌ها و اندیس ۳ برای آب است. مقدار  $S$  همواره بایستی بالاتر از یک باشد و در مورد ضریب توزیع بایستی گفت که هرچه بزرگ‌تر باشد، مقدار حلال مصرفی کمتری نیاز است.

**نتیجه‌ها و بحث**

**پارامترهای اندرکنش بین مولکولی**

از میان داده‌های آزمایشگاهی شرح داده شده در بخش مواد و روش‌ها ۷۰٪ برای تعیین پارامترهای اندرکنش مدل‌های بیان شده مورد استفاده قرار گرفت. بهینه‌سازی با کدنویسی در نرم افزار متلب (MATLAB R2014a) و استفاده از جعبه ابزار بهینه‌سازی<sup>۱</sup> این نرم افزار صورت گرفت. در حین بهینه‌سازی با استفاده از تابع هدف بیان شده در بالا (معادله ۸) پارامترهای اندرکنش مولکول‌ها برای مدل‌های ترمودینامیکی UNIQUAC و NRTL به دست آمد. زمان لازم برای تعیین پارامترهای اندرکنش بین مولکولی و بهینه‌سازی تابع هدف برای مدل‌های UNIQUAC و NRTL تقریباً برابر ۲۱۰min و ۱۷۰min بوده است. جداول ۳ و ۴ به ترتیب مقدارهای پارامترهای اندرکنش بین مولکول‌های گوناگون برای مدل‌های UNIQUAC و NRTL را نشان می‌دهند. همان گونه که در این جداول مشخص است، پارامترهای اندرکنش بین مولکول‌های DBE و آب برای همه سامانه‌ها یکسان در نظر گرفته شده است. مقدار تابع هدف (معادله ۸) برای سامانه‌های سه جزئی متشکل از DBE+الکل‌ها (متانول، اتانول، ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول، ۲-بوتانول)+ آب با استفاده از مدل‌های UNIQUAC و NRTL به ترتیب برابر ۰/۰۳۶۴ و ۰/۰۱۲۶ است. دیده می‌شود که برای داده‌های مورد استفاده در مدل‌ها، دقت مدل UNIQUAC < NRTL است.

(۱) Optimization toolbox



شکل ۱ - نتیجه‌های تجربی و مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سامانه‌های سه جزئی، الف) دی‌بوتیل‌اتر + متانول + آب؛ ب) دی‌بوتیل‌اتر + اتانول + آب؛ ج) دی‌بوتیل‌اتر + ۱-پروپانول + آب؛ د) دی‌بوتیل‌اتر + ۲-پروپانول + آب؛ ه) دی‌بوتیل‌اتر + ۱-بوتانول + آب؛ ز) دی‌بوتیل‌اتر + ۲-بوتانول + آب

در مرجع‌ها پایین‌تر است. این موضوع به دلیل آن است که در این مطالعه مدل‌های جامعی ارائه شده که در آن‌ها تابعیت دمایی در نظر گرفته شده و نیز اندرکنش بین مولکول‌های دی‌بوتیل‌اتر و آب برای کلیه سامانه‌ها در همه مرجع‌ها یکسان در نظر گرفته شده است. جدول ۵ مقادیر ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری دی‌بوتیل‌اتر برای جداسازی الکل‌های گوناگون را از آب نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این جدول مشخص است، با سنگین‌تر شدن الکل، ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری افزایش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به دلیل نزدیک شدن ویژگی‌هایی مانند جرم مولکولی، دانسیته و ... مربوط به دی‌بوتیل‌اتر و الکل‌های سنگین‌تر باشد. همچنین یکی از دلایل افزایش ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری برای الکل‌های سنگین‌تر می‌تواند محدود شدن حضور این الکل‌ها در فاز آبی باشد. به علاوه ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری دی‌بوتیل‌اتر برای الکل‌های نوع اول (۱-پروپانول و ۱-بوتانول) از الکل‌های نوع دوم (۲-پروپانول و ۲-بوتانول) به مراتب بالاتر است. شکل ۲ دقت مدل‌های ترمودینامیکی UNIQUAC و NRTL

سه جزئی دی‌بوتیل‌اتر + الکل‌ها + آب و نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌های UNIQUAC و NRTL را نشان می‌دهد.

شکل‌های ۱-الف تا ۱-ه به ترتیب مربوط به متانول، اتانول، ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول و ۲-بوتانول می‌باشند. با توجه به شیب خطوط رابط داده‌های تجربی این منحنی‌ها مشخص است. حالیت متانول و اتانول در آب نسبت به DBE بیش‌تر است. همچنین حالیت ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول و ۲-بوتانول در DBE نسبت به آب بیش‌تر است. همان‌گونه که در این شکل‌ها مشخص است، مدل‌های ارائه شده تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارند. همچنین جدول ۵ انحراف جذر میانگین مربعات مدل‌های گوناگون برای هر کدام از مراجع را به طور جداگانه نشان داده است. در این جدول مشخص است که مدل NRTL خطای کم‌تری نسبت به مدل UNIQUAC دارد.

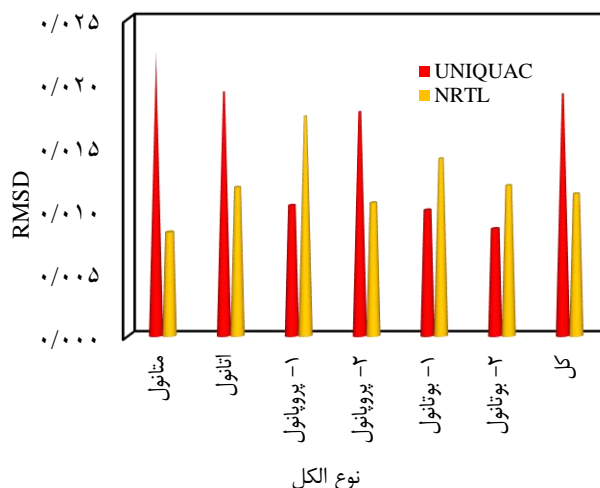
همچنین در جدول ۵ مقادیر RMSD مربوط به این مطالعه و مرجع مورد نظر مقایسه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، دقت مدل‌های ارائه شده در مطالعه حاضر نسبت به مدل‌های همانند

جدول ۵ - داده‌های تعادل مایع - مایع برای سامانه‌های دی‌بوتیل‌اتر + الکل + آب و دقت مدل‌های UNIQUAC و NRTL در دماهای گوناگون

مرجع‌ها	S	D <sub>2</sub>	RMSD				تعداد داده‌ها	دما (K)	نوع الکل
			NRTL		UNIQUAC				
			مرجع	مطالعه حاضر	مرجع	مطالعه حاضر			
[۹، ۳]	۷/۵۳	۰/۳۵۶	۰/۰۰۶۶	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۵۵	۰/۰۲۰۷	۲۲	۲۹۸/۱۵	متانول
[۳]	۱۲/۲۴	۰/۴۱۴	۰/۰۰۹۱	۰/۰۰۸۸	۰/۰۰۶۶	۰/۰۲۶۴	۹	۳۰۸/۱۵	
[۳]	۱۱/۴۶	۰/۳۸۸	۰/۰۱۰۵	۰/۰۰۷۸	۰/۰۰۶۹	۰/۰۲۲۵	۹	۳۱۸/۱۵	
[۱۲]	۱۸/۰۹	۰/۶۵۳	-	۰/۰۰۹۹	۰/۰۰۸۵	۰/۰۱۵۴	۸	۲۹۳/۱۵	اتانول
[۱۲، ۹]	۱۱/۴۹	۰/۷۴۴	۰/۰۰۵۲	۰/۰۱۵۰	۰/۰۰۶۲	۰/۰۲۸۰	۱۷	۲۹۸/۱۵	
[۱۲]	۱۹/۹۳	۰/۷۰۹	-	۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۶۵	۰/۰۱۰۹	۹	۳۰۳/۱۵	
[۱۲]	۲۰/۲۸	۰/۷۵۴	-	۰/۰۰۹۵	۰/۰۰۹۶	۰/۰۱۳۷	۸	۳۰۸/۱۵	
[۹]	۴۰/۵۲	۵/۶۰۹	۰/۰۰۵۷	۰/۰۱۷۳	۰/۰۰۴۳	۰/۰۱۰۳	۸	۲۹۸/۱۵	۱- پروپانول
[۱۲]	۲۴/۸۶	۲/۶۴۵	-	۰/۰۱۰۱	۰/۰۲۷۷	۰/۰۱۸۲	۸	۲۹۳/۱۵	۲- پروپانول
[۱۲، ۹]	۲۲/۲۴	۲/۶۳۴	۰/۰۰۴۹	۰/۰۱۱۱	۰/۰۱۱۴	۰/۰۱۹۴	۱۵	۲۹۸/۱۵	
[۱۲]	۲۵/۸۹	۲/۷۱۶	-	۰/۰۰۸۷	۰/۰۱۵۲	۰/۰۱۶۵	۸	۳۰۳/۱۵	
[۱۲]	۳۹/۱۶	۲/۸۴	-	۰/۰۱۱۷	۰/۰۱۶۴	۰/۰۱۵۰	۸	۳۰۸/۱۵	
[۹]	۱۷۲/۴۳	۳۲/۱۹۶	۰/۰۰۴۷	۰/۰۱۴۰	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۹۹	۸	۲۹۸/۱۵	۱- بوتانول
[۹]	۷۶/۷۶	۱۳/۹۶۳	۰/۰۰۷۴	۰/۰۱۱۹	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۸۵	۱۰	۲۹۸/۱۵	۲- بوتانول

### نتیجه‌گیری

جداسازی الکل‌ها از آب به وسیله عملیات تقطیر به دلیل وجود نقطه آزنوتروپ با مشکل‌هایی همراه است. در نتیجه برای جداسازی این دو از حلال‌های آلی گوناگونی استفاده شده است. یکی از حلال‌های مورد استفاده، دی‌بوتیل‌اتر است. در این مطالعه با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مقاله‌های پیشین، مدل‌های ترمودینامیکی UNIQUAC و NRTL مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان دهنده آن است که دقت مدل NRTL از مدل UNIQUAC بالاتر است. انحراف جذر میانگین مربعات برای این مدل‌ها برای سامانه‌های متشکل از دی‌بوتیل‌اتر + الکل + آب به ترتیب برابر ۰/۰۱۹۱ و ۰/۰۱۱۲ است. همچنین دیده شده که ضریب توزیع و انتخاب‌پذیری دی‌بوتیل‌اتر برای الکل‌های سنگین‌تر بیش‌تر است.



شکل ۲ - دقت مدل‌های ترمودینامیکی برای تعیین ترکیب درصد اجزا سامانه‌های دی‌بوتیل‌اتر + الکل + آب

برای پیش‌بینی ترکیب اجزا به تفکیک الکل مورد جداسازی به وسیله دی‌بوتیل‌اتر را نشان می‌دهد. همچنین در این شکل دقت هر یک از مدل‌ها به صورت کلی نشان داده شده است. RMSD برای مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سامانه‌های متشکل از دی‌بوتیل‌اتر + الکل + آب به ترتیب برابر ۰/۰۱۹۱ و ۰/۰۱۱۲ است. روشن است که دقت مدل‌های ترمودینامیکی به صورت زیر است:

$$\text{UNIQUAC} < \text{NRTL}$$

تاریخ دریافت: ۱۳/۷/۱۳۹۸؛ تاریخ پذیرش: ۲۳/۱۰/۱۳۹۸

## مراجع

- [1] Amanollahi H., Moussavi G., Giannakis S., [VUV/Fe \(II\)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a Novel Integrated Process for Advanced Oxidation of Methyl Tert-Butyl ether \(MTBE\) in Water at Neutral pH: Process Intensification and Mechanistic Aspects](#), *Water res.*, **166**: 115061 (2019).
- [2] Wypych G., "[Handbook of Solvents](#)", Chem. Tec. Publishing (2019).
- [3] Arce A., Rodríguez H., Rodríguez O., Soto A., [\(Liquid+ Liquid\) Equilibrium of \(Dibutyl Ether+ Methanol+ Water\) at Different Temperatures](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **37(9)**: 1007-1012 (2005).
- [4] Mosallanejad M.R., Khosravi-Nikou M.R., Shariati A., [Separation of Ethanol from N-Decane-Ethanol Mixtures using Imidazolium based Ionic Liquids](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **131**: 471-477 (2019).
- [5] Kanberoglu G.S., Yilmaz E., Soylak M., [Application of Deep Eutectic Solvent in Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction of Quercetin from some Fruits and Vegetables](#), *J. Mol. Liq.*, **279**: 571-577 (2019).
- [6] Belgodere J.A., Revellame E.D., Hernandez R., Holmes W., Collazos L., Bajpai R., Zappi M.E., [Liquid-Liquid Equilibria for \(Volatile Fatty Acids+ Water+ Alcohol Ethoxylates\): Experimental Measurement of Pseudo-Ternary Systems](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **128**: 207-214 (2019).
- [7] Chen H., Zhang L., Huang Y., Lu J., Zhao Z., Wang X., [Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of Three Binary Systems Containing Dimethyl Succinate, Dimethyl Glutarate and Dimethyl Adipate at 2, 5.2 and 8.3 kPa](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **133**: 100-110 (2019).
- [8] Feng W., Zhang Q., Chen Y., [Liquid-Liquid Equilibrium of Water+ 1-Propanol or 1-Butanol+ Dibutyl Ether Ternary Systems: Measurements and Correlation at Three Temperatures](#), *J. Solution Chem.*, **47(3)**: 498-510 (2018).
- [9] Park S.J., Hwang I.C., Kwak H.Y., [Binary Liquid-Liquid Equilibrium \(LLE\) for Dibutyl ether \(DBE\)+Water from \(288.15 to 318.15\) K and Ternary LLE for Systems of DBE+ C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> Alcohols+ Water at 298.15 K](#), *J. Chem. Eng. Data*, **53(9)**: 2089-2094 (2008).
- [10] Tang Y., Chen Y., Zeng J., [Measurements and Correlations of Liquid-Liquid Equilibria for Water+ Ethanol+ 1, 1'-Oxybis \(butane\)+ Methylbenzene or Heptane Mixtures at 298.15 K](#), *J. Chem. Eng. Data*, **57(10)**: 2784-2791 (2012).
- [11] Wang C., Chen Y., Guo J., Cheng K., [Phase Equilibria of Ternary and Quaternary Systems Containing Dibutyl Ether with Water at T= 298.15 K](#), *J. Sol. Chem.*, **45(1)**: 140-152 (2016).
- [12] Wang C., Guo J., Cheng K., Chen Y., [Ternary \(Liquid+ Liquid\) Equilibria for the Extraction of Ethanol, Or 2-Propanol from Aqueous Solutions with 1, 1'-Oxybis \(Butane\) at Different Temperatures](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **94**: 119-126 (2016).
- [13] Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., [Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures](#), *AIChE J.*, **21(6)**: 1086-1099 (1975).

- [14] Abrams D.S., Prausnitz J.M., [Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems](#), *AIChE J.*, **21(1)**: 116-128 (1975).
- [15] Renon H., Prausnitz J.M., [Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures](#), *AIChE J.*, **14(1)**: 135-144 (1968).
- [16] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G., [“Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria”](#), 3rd ed., Pearson Education (1999).
- [17] Seader J.D., Henley E.J., [“Separation Process Principles”](#), 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. (1998).