

## جداسازی بوتریک اسید از سیستم 3 جزئی (تری کلرواتیلن - بوتریک اسید - آب) با بهره گیری از استخراج مایع - مایع

احمد رحیمی<sup>(1)\*</sup>، عباسعلی چنگلوايي<sup>(2)</sup>

### خلاصه:

یکی از روش های بسیار مفید در خالص سازی و جداسازی اجزاء موجود در محلول هایی که فراریت نسبی آن ها کم بوده و یا نسبت به حرارت حساس و جداسازی آن ها با روش های معمول دیگر مانند تقطیر، امکان پذیر نباشد استخراج مایع - مایع است. استخراج شامل استفاده از سیستمهایی است که حداقل از سه جزء ساخته شده اند. در مطالعه انجام شده داده های تعادلات فازی مربوط به سیستم سه تایی (تری کلرواتیلن - بوتریک اسید - آب) در دمای 300 K محاسبه و با استفاده از داده های تعادلی، دو پارامتر مهم ضریب انتخاب پذیری و ضریب توزیع بدست آمد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که با افزایش مقدار کسر وزنی بوتریک اسید ( $C_3H_7COOH$ ) در خوراک از 0/075 تا 0/55، مقدار ضریب انتخاب پذیری از 11/30 به 3/87 کاهش یافته است. با توجه به اهمیت منحنی های تعادل و کاربرد گسترده آنها، نمودار تعادلات فازی سیستم سه تایی فوق در دمای 300 K با استفاده از نرم افزار Sigma Plot 12.2 طراحی و رسم گردید و با آنالیز نمودار تعادلات فازی فوق به این نتیجه رسیدیم که شیب خطوط رابط نسبت به آب مثبت است و نشان دهنده آن است که حلالیت اسید بوتریک در آب بیشتر از حلالیت اسید بوتریک در تری کلرواتیلن است.

**کلمات کلیدی:** بوتریک اسید - سیستم 3 جزئی - استخراج مایع - مایع.

(1) - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، باشگاه پژوهشگران جوان، ماهشهر، ایران [Rahimi.ahmad89@yahoo.com](mailto:Rahimi.ahmad89@yahoo.com)

(2) - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، گروه مهندسی شیمی، امیدیه، ایران [changalvaii@yahoo.com](mailto:changalvaii@yahoo.com)

## 1. مقدمه:

استخراج مایع که به آن استخراج با حلال هم گفته می شود، فرایندی است که در آن اجزای یک محلول مایع به وسیله تماس با یک مایع نامحلول دیگر جدا می شود. در فرایند استخراج مایع - مایع، به کمک یک حلال، جزء مورد نظر را از محلول اولیه جدا می کنند و با توجه به ملاحظات اقتصادی ممکن است در مرحله بعد، حلال و حل شونده را از هم جدا کنند [1]. یکی از اسیدهای آلی که کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد، بوتریک اسید ( $C_3H_7COOH$ ) است. بوتریک اسید از کلمه یونانی بوتر به معنی گره است که نام آیوپاک آن بوتانویک اسید که یک کربوکسیلیک اسید با فرمول شیمیایی  $COOH-CH_2CH_2CH_3$  می باشد. این اسید توسط روش های مختلف سنتز شیمیایی و یا فرایندهای تخمیر تولید می شود و بنابراین جداسازی این اسید از محلول های مایع با کمک روش های استخراج مایع-مایع بسیار مهم می باشد [2،5]. جداسازی بهینه ی اسید با کمترین هزینه ممکن، بدون دسترسی به اطلاعات مربوط به تعادلات فازی میان اسید و سایر مواد محلول، غیر ممکن می باشد. مقالات زیادی راجع به تعادلات فازی سیستم های سه تایی (حلال + اسید های آلی + آب) ارائه شده است [2،3،6]. کیم و همکاران [9] اثر حلال های مختلف نظیر تولوئن، اورتو زایلن، متیل ایزو بوتیل کتون، اتیل استات و 1- بوتانول بر جداسازی اسید بوتانویک از آب در دمای  $25^\circ C$  را بررسی کردند [10]. الجیماز و همکاران داده های مربوط به تعادلات فازی سیستم سه تایی هپتانول، استیک اسید و آب را به دست آوردند. آن ها داده های تعادلی این سیستم سه تایی را در محدوده دمایی  $15/308 - 15/298$  به دست آورده و با استفاده از داده های تعادلی، ضرایب انتخاب پذیری و توزیع حلال فوق را محاسبه کردند. از دیگر نکات مهم در جداسازی اسید های آلی، حلال به کار رفته برای جداسازی است. غیر سمی بودن، امکان بازیابی با روش های معمول و کم هزینه، غیر آتش زا بودن، ارزان و در دسترس بودن، از جمله خصوصیات است که دارا بودن آنها برای حلال مورد استفاده ضروری است. در این تحقیق از حلال تری کلرو اتیلن برای جداسازی اسید بوتانویک از آب استفاده شده است و تعادلات فازی مایع-مایع برای این سیستم سه تایی مورد بررسی قرار گرفته است. [11،2].

## 2. بحث و تئوری:

### 2-1 - استخراج:

استخراج روشی است برای جداسازی که مستلزم انتقال جسمی از یک فاز به فاز دیگر میباشد. در بعضی مواقع لازم است برای بازیابی یک جسم آلی از محلول آبی از راههایی غیر از تقطیر استفاده شود. یکی از این راهها تماس دادن محلول آبی با یک حلال غیر قابل امتزاج با آب است. اگر حلال خاصیت جداسازی را داشته باشد بیشتر مواد آلی از لایه آبی به حلال آلی (حلال غیر قابل امتزاج با آب) انتقال پیدا میکند. روش استخراج مایع - مایع در جدا کردن ترکیبهای آلی از مخلوط مصرف بسیار زیادی دارد. یکی از خواص حلال که برای استخراج به کار برده میشود این است که قابلیت حل شدن آن در آب و یا هر ماده دیگری که جسم آلی را در خود حل کرده کم باشد و یا بهتر از آن اینکه اصلا حل نشود. همچنین باید فرار باشد تا براحتی بتوان آنرا از ترکیب یا ترکیبات آلی استخراج شده، تقطیر نمود [1،8]. با توجه به مطالب فوق جسم استخراج شونده باید در حلال استخراج کننده به خوبی حل شود و قابلیت انحلال در این حلال خیلی بیشتر از آب باشد. ضمناً حلال استخراج کننده هیچ نوع واکنشی با آب یا مواد قابل استخراج نباید بدهد. مهمترین حاللی که در استخراج به کار گرفته میشود دی اتیل اتر است که توانائی حل کردن تعداد زیادی از ترکیبات را در خود دارد. دی اتیل اتر نسبت به اکثر ترکیبات بی اثر بوده و به راحتی به وسیله یک تقطیر ساده از مخلوط بازیابی میشود. اما اشکال مهم آن این است که آتشگیر بوده و خیلی زود در هوا محترق میشود [9،1].

$$K = \frac{\text{غلظت در حلال } S}{\text{غلظت در حلال } S'}$$

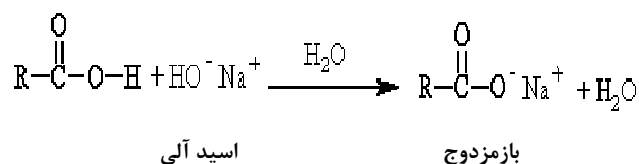
از نظر کمی پخش یک جسم بین دو حلال غیر قابل امتزاج را بر حسب ضریب پخش (ضریب تفکیک) بدیهی است برای این که A در یکی از دو مایع غیر قابل اختلاط کاملاً حل شود، باید مقدار K بینهایت یا صفر باشد. عملاً هیچ یک از این

دومقدار به دست نمی آید با این حال تا زمانی که مقدار K بزرگتر از 1 و حجم حلال S برابر یا بزرگتر از حلال S باشد مقدار جسم در حلال S بیشتر خواهد بود. یکی دیگر از نتایج قانون پخش (معادله بالا) این است که چنانچه برای جدا کردن جسم از محلول آن در S باید جمعا حجم معینی از حلال S به کار رود، میتوان نشان داد که انجام چند استخراج متوالی با قسمتهایی از آن حجم بهتر از یک استخراج با تمام آن حجم است [3،4].

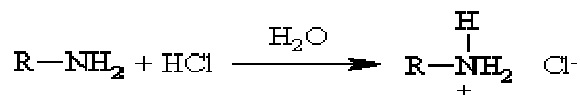
## 2-2-انتخاب حلال:

هنگام انتخاب حلال جهت استخراج یک جزء از محلول باید چند اصل کلی را به خاطر سپرد:

- (1) حلال استخراج با حلال محلول اصلی باید غیر قابل اختلاط باشند .
  - (2) حلال باید برای جزء مورد نظر مناسبترین ضریب پخش و برای ناخالصیها یا اجزای دیگر ضرایب نامناسبی داشته باشد .
  - (3) حلال انتخابی باید مانند تبلور مجدد از نظر شیمیایی با اجزای مخلوط، واکنش نامناسبی ندهد .
  - (4) پس از استخراج باید بتوان حلال را به آسانی از جسم حل شده جدا کرد. معمولا حلال را با تقطیر جدا میکنند .
- هنگامی که یکی از حلالها آب باشد، ضرایب پخش اسیدها و بازهای آلی به مقدار زیادی تحت تاثیر pH قرار میگیرد. اسید آلی که در pH برابر با ۷ در آب نامحلول باشد ممکن است در محلول آبی رقیق سدیم هیدروکسید یا سدیم بی کربنات کاملا حل شود. در چنین حالی خروج پروتون از اسید، باز مزدوج مربوط را ایجاد میکند و این باز به علت خاصیت یونی خود در آب که حلالی قطبی است بیشتر حل میشود [6،7].



به همین روش باز آلی که در pH برابر با ۷ در آب نامحلول باشد، ممکن است در محیط اسیدی (pH کمتر از 7) مانند کلریدریک اسید کاملا حل شود. در این حالت افزایش حلالیت به علت پروتوندار شدن باز آلی به وسیله اسید آبی و ایجاد اسید مزدوج قطبی است که در آب بیشتر محلول است [1،2].



بنابراین اسیدها و بازهای آلی را میتوان به طور انتخابی از حلالهای آلی غیر قطبی مانند اتر، دی کلرومتان، بنزن و غیره به کمک استخراج با محلول آبی که pH مناسبی داشته باشد جدا کرد. با خنثی کردن محلول آبی میتوان اسید یا باز آلی اولیه را دوباره از آن به دست آورد. افزایش باز آبی به محلول اسیدی باعث آزاد شدن باز آلی میشود، در حالی که افزایش اسید آبی به محلول بازی، اسید آلی را آزاد میکند.

## 3- شرح آزمایش :

### 3-1- مواد و تجهیزات:

اسید بوتانوییک (C3H7COOH)، تری کلرو اتیلن و سولفات سدیم از شرکت دالکو (تهران - جردن) با خلوص 98/6٪ خریداری شدند و آب دو بار تقطیر عاری از یون مورد استفاده قرار گرفت. برای توزین مواد از ترازوی آلمانی ساخت



شرکت flak مدل ST-460 استفاده گردید. برای اختلاط کامل اجزاء، همزن مغناطیسی انگلیسی ساخت شرکت Stuart scientific مدل SM 27 به کار گرفته شد.

### 3-2- روش انجام آزمایش:

به منظور بررسی تعادلات فازی در سیستم مورد نظر، ابتدا مقادیر معین اجزاء خوراک شامل تری کلرو اتیلن، اسید بوتانوییک و آب توسط ترازویی با دقت یک هزارم گرم توزین می شوند. اجزاء توزین شده به درون ارلن 150 میلی لیتری درپوش دار ریخته شده و به وسیله همزن مغناطیسی به مدت 25 دقیقه به هم زده می شود. سپس این مخلوط به دکانتور 150 میلی لیتری انتقال داده می شود. پس از گذشت مدت زمان 20 دقیقه، دو فاز کاملاً شفاف به وجود آمده در دکانتور از هم جدا می شوند. برای تعیین کسر وزنی اجزاء موجود در فازهای آلی و آبی، از هر یک از فازها حجم مشخصی برای آنالیز برداشته می شود. با استفاده از سود 0/05 نرمال به روش تیتراسیون، کسر وزنی اسید در نمونه ها تعیین می شود. برای محاسبه کسر وزنی آب در نمونه ها از جاذب رطوبت سولفات سدیم استفاده می شود. با توجه به حلالیت کم آب در فاز آلی به کمک مقدار معینی از جاذب رطوبت، کسر وزنی آب در این فاز تعیین و با معلوم بودن جرم هر یک از فازها، کسر وزنی آب در فاز آبی تعیین می شود. در جدول 1 کسر وزنی اجزاء موجود در خوراک آورده شده است [1،2].

جدول 1: کسر وزنی اجزاء خوراک (تری کلرو اتیلن ( $W_1$ ) - اسید بوتانوییک ( $W_2$ ) - آب ( $W_3$ )). [2،1]

$W_1$	$W_2$	$W_3$
0/3	0/5	0/4
0/3	0/4	0/5
0/4	0/2	0/6
0/42	0/09	0/63

### 4- بحث و نتیجه گیری :

داده های تعادلی مربوط به سیستم سه تایی تری کلرو اتیلن (1)، اسید بوتانوییک (2) و آب (3) در جدول 2 آورده شده است. ضریب انتخاب پذیری (S) و ضریب توزیع (K) دو پارامتر مهم برای ارزیابی حلال می باشند که به شکل زیر تعریف می شوند:

$$S = (W_2/W_3)^E / (W_2/W_3)^R \quad (1)$$

$$K = W_2^E / W_2^R \quad (2)$$

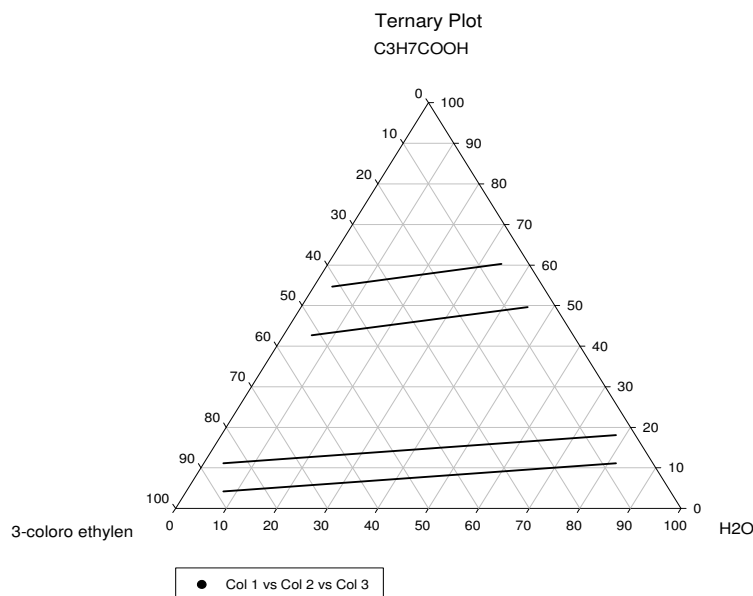
کسر وزنی اسید بوتانوییک در فاز غنی از حلال و کسر وزنی اسید بوتانوییک در فاز غنی از آب می باشد. ضریب انتخاب پذیری (S) در عملیات استخراج مایع-مایع مشابه ضریب فراریت در عملیات تقطیر است. برای امکان پذیر بودن انجام عملیات جداسازی، بایستی ضریب انتخاب پذیری مشابه ضریب فراریت بزرگ تر از یک باشد و به هر مقدار که از یک بزرگ تر باشد، مطلوب تر است. اگر ضریب انتخاب پذیری مساوی یک و یا کوچک تر از یک باشد جداسازی غیر ممکن است [2،5].



جدول 2: داده های تعادلی سیستم سه تایی : (تری کلرو اتیلن ( $W_1$ ) - اسید بوتانوییک ( $W_2$ ) - آب ( $W_3$ )) [1،2]

فاز پس ماند (غنی از آب)			فاز استخراجی (غنی از تری کلرو اتیلن)					
T/K	$W_3$	$W_2$	$W_1$	$W_3$	$W_2$	$W_1$	S	K
310	0/092	0/501	0/419	0/505	0/44	0/085	3/87	0/875
310	0/083	0/395	0/534	0/617	0/332	0/081	5/513	0/836
310	0/080	0/160	0/772	0/869	0/010	0/053	9/516	0/653
310	0/062	0/1	0/844	0/932	0/060	0/040	11/30	0/5

شکل (1): نمودار تعادلی فازی سیستم 3 جزئی (تری کلرو اتیلن - بوتریک اسید - آب) در دما 300 k که توسط نرم افزار Sigma Plot 12.2 رسم گردیده است.



با توجه به اهمیت منحنی های تعادل و کاربرد گسترده آنها، نمودار تعادلات فازی سیستم سه تایی فوق در دمای K300 با استفاده از نرم افزار Sigma Plot طراحی و رسم گردید و با آنالیز نمودار تعادلات فازی فوق به این نتیجه رسیدیم که شیب خطوط رابط نسبت به آب مثبت است و نشان دهنده آن است که حلالیت اسید بوتریک در آب بیشتر از حلالیت اسید بوتریک در تری کلرو اتیلن است که این نتیجه نیز قبلا توسط آقای باصری و همکاران [2] برای سیستم 3 جزئی (تری کلرو اتیلن - اسید پروپانوئیک - آب) بدست آمده بود.

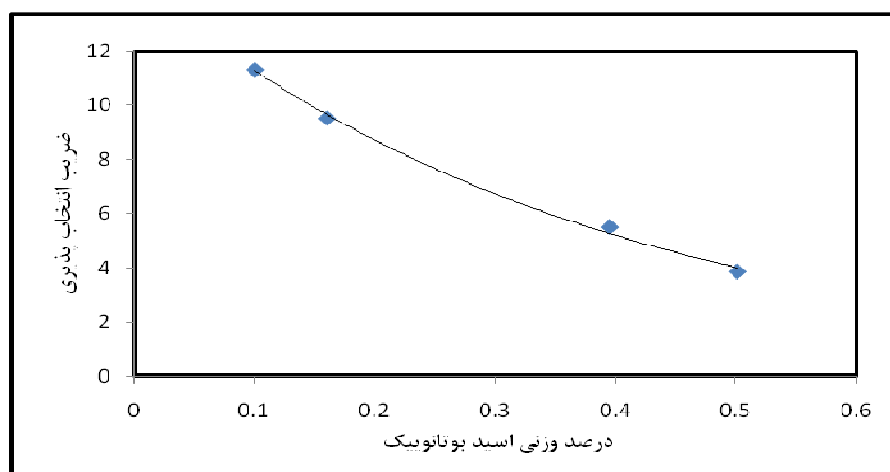
با توجه به داده های جدول 2، ضریب انتخاب پذیری در همه موارد بزرگ تر از یک است که نشان می دهد تری کلرو اتیلن می تواند به عنوان حلال برای استخراج اسید بوتانوییک از آب مورد استفاده قرار گیرد. از



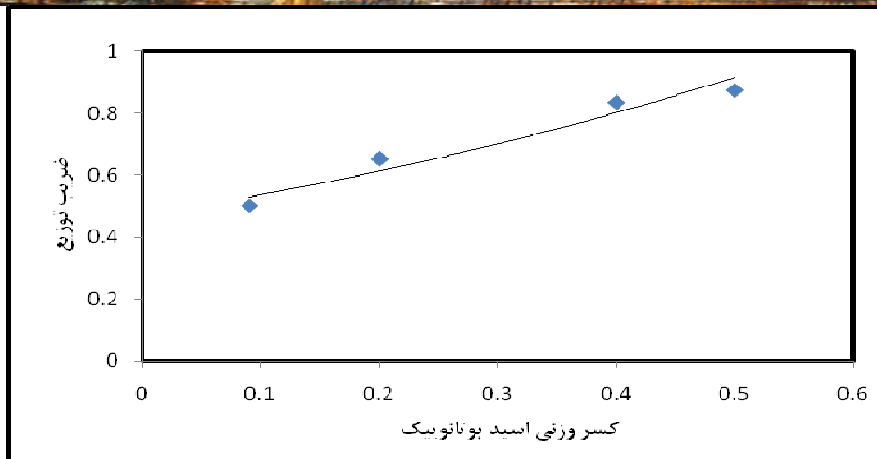
نظر کمی پراکندگی یک جسم بین دو فاز مایع غیر قابل امتزاج را بر حسب ضریب توزیع بیان می‌کنند. با اینکه لازم نیست این پارامتر بیش تر از یک باشد ولی مقادیر بزرگ تر آن به دلیل کاهش مصرف حلال مناسب تر است [10،2] نمودار ضریب انتخاب پذیری تری کلرو اتیلن بر حسب کسر وزنی اسید بوتانوییک در فاز غنی از آب در دمای 300 K در شکل 1 نشان داده شده است [2].

با مشاهده نمودار شکل 2 معلوم می‌شود با افزایش مقدار اسید بوتانوییک در فاز غنی از آب، ضریب انتخاب پذیری حلال کاهش یافته است و این بدان معناست که در موارد مربوط به استخراج صنعتی اسید بوتانوییک از آب، هرچه قدر میزان اسید بوتانوییک ( $C_3H_7COOH$ ) در خوراک بیشتر باشد به همان نسبت ضریب انتخاب پذیری کاهش می‌یابد. [2،7] نمودار ضریب توزیع اسید بوتانوییک بر حسب کسر وزنی اسید بوتانوییک در فاز غنی از آب در دمای 300 K در شکل 3 نشان داده شده است. همانطوری که در شکل مشخص شده است ضریب توزیع دارای رابطه مستقیم با کسر وزنی اسید بوتانوییک در خوراک می‌باشد [6،2].

شکل(2): نمودار ضریب انتخاب پذیری بر حسب کسر وزنی اسید بوتانوییک در فاز غنی از آب در دمای 300 K . [2]



شکل(3): نمودار توزیع بر حسب کسر وزنی اسید بوتانوییک در فاز غنی از آب در دمای 300 K . [2،7]



## تشکر و قدردانی :

با سپاس فراوان از مهندس امین لطفی نژاد و مهندس عادل الماسی، مدیریت مجموعه آزمایشگاهی دانشگاه ماهشهر، که بدون کمک ایشان شرایط انجام این مطالعه فراهم نمی گردید .

## مراجع:

- [1] محمد اسماعیلی، حسین ابولقاسمی، "تعیین عدد شرودفاز پیوسته ستون استخراج مایع-مایع از نوع پر شده نامنظم" نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سال 1386
- [2] جعفر محمودی، هادی باصری، "استفاده از روش استخراج با حلال برای جداسازی اسید پروپانویک"، مجله اندیشه علوم- شیمی کاربردی، دانشگاه سمنان، شماره 13 زمستان 1388
- [3] C.R. Bhupesh, M.R. Awual, M. Goto, Applied Sciences, 2007, 7, 1053.
- [4] A. Colombo, P. Battilana, V. Ragaini, and C.L. Bianchi, J. Chem. Eng. Data, 1999, 44, 35.
- [5] M. A. Fahim, A. Qader, M.A. Hughes, Sep. Sci. Technol, 1992, 27, 1809.
- [6] M. A. Fahim, A. A. Al-Muhtaseb, J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, 1311.
- [7] M. A. Fahim, A. A. Al-Muhtaseb, and I.M. Al-Nashef, J. Chem. Eng. Data, 1997, 42,
- [8] V. Taghikhani, G.R. Vakili-Nezhaad, M.K. Khoshkbarchi, M. Shariaty-Niassar, J. Chem. Eng. Data, 2001, 46, 1107.
- [9] J. K. Kim, D.W. Park, Korean J. Chem. Eng, 2005, 22, 256.
- [10] A.S. Aljimaz, M.S.H. Fandary, J. A. Alkandary, M.A. Fahim, J. Chem. Eng. Data, 2000, 45, 301.
- [11] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, Kh. Bahrpaima, S.L. Seyed Saadat, J. Chem. Thermodynamics, 2008, 40, 879