

بررسی تجربی و مدل سازی تعادل مایع - مایع در سیستم سه جزئی آب - هیدرازین - بوتانول

مهدی نوروزی^{۱*}، محمد صداقت^۲، علی سیف اله زاده^۳

۱- استادیار، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، ۳- استادیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۸/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۰)

چکیده

برای تولید هیدرازین با غلظت بالای ۶۴wt%، مقادیر باقیمانده آب موجود در هیدرازین هیدرات به راحتی قابل حذف نیست. در این تحقیق، بوتانول به عنوان حلال در فرآیند استخراج مایع - مایع جهت خالص سازی هیدرازین مورد استفاده قرار گرفت. منحنی بینودال و داده های خطوط بست آزمایشگاهی سیستم سه جزئی آب (۱) - هیدرازین (۲) - بوتانول (۳) در دماهای ۱۵/۲، ۲۵/۲ و ۴۰/۲ °C و فشار اتمسفر توسط روش نقطه ابری با استفاده از معیار ضریب شکست تعیین شد. ضریب توزیع هیدرازین (D) و فاکتور جداسازی حلال (S) به ترتیب در محدوده ۰/۳۶۲۸ - ۰/۴۲۵ و ۰/۱۷۹ - ۰/۲۷۶۸ در بازه غلظت و دماهای مورد اندازه گیری، تعیین شدند. در ادامه؛ داده های خطوط بست آزمایشگاهی توسط مدل دو مایع غیر تصادفی (NRTL) و مدل جهانی شبه شیمیایی (UNIQUAC) با خطای جذر میانگین مربعات (RMSD) به ترتیب ۰/۰۲۲۷ و ۰/۰۴۹۵ مدل سازی گردید. همچنین؛ اثر افزایش ۱۰wt% از NaOH به فاز آبی در دمای ۲۵/۲ °C بررسی و مشخص شد که موجب افزایش میانگین ضریب توزیع و فاکتور جداسازی به ترتیب به مقدار ۱۳/۲٪ و ۹۶/۳٪ گردید.

واژه های کلیدی: هیدرازین، استخراج مایع - مایع، بوتانول، سدیم هیدروکسید، NRTL، UNIQUAC.

Experimental Investigation and Modeling of Liquid-Liquid Equilibria in Water – Hydrazine – Butanol Ternary Systems

M. Norouzi*, M. Sedaghat, A. Seifollahzadeh

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 11/3/2015, Accepted: 1/10/2016)

Abstract

For hydrazine producing with concentration more than 64 wt%, remaining amount of water in hydrazine hydrate, could not be removed easily to produce hydrazine with concentration more than 64 wt%. In this work, butanol was used as a solvent in liquid - liquid extraction of hydrazine. The binodal curve and the experimental tie lines for water - hydrazine - butanol ternary system were determined by cloud point method using the refractive index criteria at the temperatures of 15.2, 25.2 and 40.2 °C, in atmospheric pressure. The distribution coefficient of hydrazine (D) and its separation factor (S) were determined equal to 0.0425-0.3628 and 0.2768- 1.5179, in the usage concentration and temperature ranges, respectively. Afterword, the experimental tie lines were correlated by the Non-Random Two-Liquid model (NRTL) and the UNIversal QUAsi Chemical model (UNIQUAC) with Root Mean Square Deviation (RMSD) equal to 0.0227 and 0.0495, respectively. In the other part, the sodium hydroxide addition effect was studied on equilibrium behaviour of the system at 25.2 °C. Addition of 10 wt% NaOH causes an increase of 13.2 % in the average distribution coefficient of hydrazine as well as 96.3% in the average separation factor.

Keywords: Hydrazine, Liquid - Liquid Extraction, Butanol, Sodium Hydroxide, NRTL, UNIQUAC.

۱- مقدمه

توسط معادله آتمر- توبیاس بررسی شد. ضریب توزیع هیدرازین (D) و فاکتور جداسازی بوتانول (S) به منظور ارزیابی قدرت انتخاب‌گری حلال برای استخراج هیدرازین محاسبه گردید. همچنین، مدل‌سازی داده‌های خطوط بست آزمایشگاهی توسط مدل‌های UNQUAC و NRTL انجام گردید. علاوه بر این، اثر افزایش نمک NaOH با غلظت ۱۰ wt% به فاز آبی بر رفتار تعادل مایع-مایع سیستم در دمای $25/2^\circ C$ تعیین شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

بوتانول از مرک با خلوص بیشتر از ۹۸ wt% خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. هیدرازین هیدرات توسط چیدمان موجود در دانشگاه صنعتی مالک اشتر با خلوص بیشتر از ۹۹wt% خشک گردید. سدیم هیدروکسید از مرک با خلوص بیشتر از ۹۸/۵ wt% خریداری و پیش از استفاده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای $150^\circ C$ خشک گردید. آب دیونیزه با هدایت الکتریکی کمتر از $S.cm^{-1}$ $0.8/10^6$ استفاده شد. در جدول (۱) ضریب شکست اندازه‌گیری شده مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق با مقادیر ضریب شکست گزارش شده این مواد مقایسه گردیده است. اختلاف کم بین مقادیر اندازه‌گیری شده با مقادیر گزارش شده، بیانگر خلوص قابل قبول مواد شیمیایی مورد استفاده است.

ضرایب شکست توسط دستگاه آنتون پار^۱ (abbemate) با دقت $\pm 1 \times 10^{-5}$ ، وزن سنجی‌ها توسط ترازوی متلر تولدو^۲ (AE 160) با دقت $\pm 1 \times 10^{-4} gr$ و تثبیت دما توسط ترموستات ساخت فیشر برند^۳ (FBH 604) با دقت $\pm 1 \times 10^{-1}^\circ C$ انجام گرفت.

جدول ۱- مقایسه ضریب شکست مواد شیمیایی مورد استفاده

در این پروژه با موارد گزارش در دمای $25/2^\circ C$.

مواد	ضریب شکست	اندازه‌گیری شده	گزارش شده
هیدرازین	۱/۴۶۳۶۰	۱/۴۶۴۴۴	[۱۴]
بوتانول	۱/۴۰۲۳۰	۱/۳۹۹۹۱	[۱۵]
آب	۱/۳۳۳۰۰	۱/۳۳۳۰۰	[۱۶]

۲-۲- روش تحقیق

روش کار برای تعیین منحنی بینودال^۴ و خطوط بست^۵ مشابه تحقیقات قبلی است [۱۳]. برای تعیین منحنی بینودال؛ مخلوط‌های دوتایی با ترکیب مشخص از آب - هیدرازین (یا بوتانول - هیدرازین) درون یک

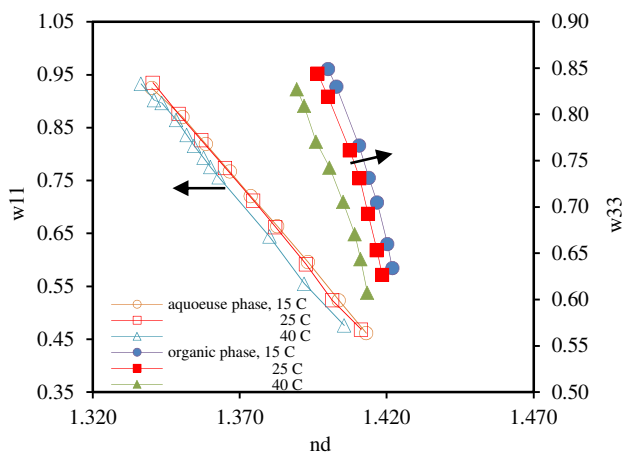
هیدرازین؛ مایعی بی‌رنگ با بویی مشابه آمونیاک و فرمول مولکولی N_2H_4 ؛ ساده‌ترین دی‌آمین است [۱]. این ترکیب شیمیایی و مشتقات آن دارای کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف می‌باشند. غالباً هیدرازین به صورت هیدرات مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی در مواردی مانند پیش‌رانه‌های موشک و مواد منفجره نیاز به هیدرازین بدون آب است [۲]. تولید صنعتی هیدرازین به روش راشیگ، ایجاد یک محلول رقیق از هیدرازین (۱/۷۴ wt%) نموده که توسط فرآیندهای بعدی تغلیظ می‌گردد. تغلیظ هیدرازین با خلوص بیش از ۶۴ wt% به علت تشکیل آزوتروپ بین مولکول‌های آب و هیدرازین، توسط فرآیندهای تقطیر متداول امکان‌پذیر نیست. استخراج مایع - مایع به عنوان روشی برای تغلیظ هیدرازین با خلوص بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است [۲].

حلال‌های مختلفی توسط محققین برای استخراج هیدرازین از آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لوئیس [۳]، فنل و آلکیل فنل‌ها و دانلوپ [۴]، فلونئورو الکل‌ها را برای جداسازی هیدرازین از آب مورد بررسی قرار دادند. مشکل در مورد فنل‌ها و فلونئورو الکل‌ها به ترتیب سمیت بسیار شدید و در دسترس نبودن است. الکل‌های آلیفاتیک نیز به عنوان حلال برای استخراج هیدرازین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بالینا و همکاران [۵] و [۶] از الکل‌های ۱- پروپانول، ۲- پروپانول و آمیل الکل برای استخراج هیدرازین از آب استفاده نموده‌اند. با توجه به اهمیت راه‌بردی هیدرازین بدون آب، اطلاعات دقیق و قابل اطمینانی در مورد داده‌های تعادلی استخراج مایع - مایع سیستم‌های سه جزئی آب - هیدرازین - حلال در مستندات گزارش نشده است.

محلول‌های آبی حاوی نمک دارای اهمیت روزافزون و اثرات قابل ملاحظه‌ای بر فرآیندهای جداسازی می‌باشند. با توجه به اینکه حضور نمک به طور قابل ملاحظه‌ای ترکیب تعادلی را تغییر می‌دهد، بنابراین اثر نمک باید در طراحی و عملیات فرآیند مدنظر قرار گیرد. نمک به صورت موثر بر روی حلالیت جزء آلی در یک مخلوط حلال آلی - محلول آبی تأثیر گذار است. محققین زیادی در زمینه اثر نمک بر رفتار تعادل مایع - مایع فعالیت و بیان نموده‌اند که استفاده از برخی نمک‌ها موجب مزایایی در تعادل مایع - مایع می‌شود. بررسی اثر نمک‌ها بر رفتار تعادل مایع - مایع از طریق تأثیر بر روی ضریب توزیع حل شونده و فاکتور جداسازی مورد بررسی قرار گرفته است [۷-۱۱].

در این تحقیق؛ داده‌های تعادل مایع - مایع سیستم سه جزئی آب - هیدرازین - بوتانول در دماهای ۱۵/۲، ۲۵/۲ و $40/2^\circ C$ و فشار اتمسفر، توسط روش نقطه ابری [۱۲] با استفاده از کمیت ضریب شکست [۱۳] اندازه‌گیری و قابلیت اطمینان داده‌های آزمایشگاهی

1- Anton Paar
2- Mettler Toledo
3- Fisher brand
4- Binodal Curve
5- Tie Line



شکل ۲- تغییرات غلظت آب در فاز آبی ابری و بوتانول در فاز آلی ابری با ضریب شکست محلول‌ها در دماهای مختلف.

به عنوان نمونه، معادله‌های (۱) و (۲) مربوط به غلظت آب و هیدرازین در محلول آبی ابری بر حسب ضریب شکست و معادله‌های (۳) و (۴) مربوط به غلظت بوتانول و هیدرازین در محلول آلی ابری بر حسب ضریب شکست در دمای نمونه $25/2^{\circ}\text{C}$ می‌باشند. برای دماهایی $15/2$ و $40/2^{\circ}\text{C}$ نیز معادله‌های مشابهی حاصل شد (که نشان داده نشده است).

$$w_{11} = -6.629 n_{da} + 9.822 \quad (1)$$

$$w_{21} = 6.842 n_{da} - 9.171 \quad (2)$$

$$w_{33} = -6598.24 n_{do}^3 + 27640.58 n_{do}^2 - 38602.88 n_{do} + 17974.90 \quad (3)$$

$$w_{23} = 7247.69 n_{do}^3 - 30455.89 n_{do}^2 + 42669.58 n_{do} - 19931.47 \quad (4)$$

n_{da} ضریب شکست فاز آبی و n_{do} ضریب شکست فاز آلی است.

با اندازه‌گیری ضریب شکست فازهای تعادلی در دماهای مختلف و جای گذاری در معادله‌های مربوطه، غلظت تعادلی هر جزء برای سیستم آب - هیدرازین - بوتانول تعیین شد. داده‌های آزمایشگاهی خطوط بست، ضریب توزیع هیدرازین و فاکتور جداسازی بوتانول در سیستم سه جزئی (آب - هیدرازین - بوتانول در دماهای $15/2$ ، $25/2$ و $40/2^{\circ}\text{C}$ در جدول (۲) ارائه شده است.

قابلیت اطمینان داده‌های آزمایشگاهی خطوط بست توسط معادله آتمر-تویبیس (معادله (۵)) تعیین گردید [۱۷]:

$$\ln \left[\frac{(1-w_{33})}{w_{33}} \right] = A + B \ln \left[\frac{(1-w_{11})}{w_{11}} \right] \quad (5)$$

که A و B به ترتیب ثابت و شیب معادله می‌باشند.

نمودارهای آتمر-تویبیس (شکل ۳) و پارامترهای آن در جدول (۳) ارائه شده است. نزدیکی ضریب همبستگی (r^2) به واحد، نشان‌دهنده قابلیت اطمینان داده‌ها است [۱۸].

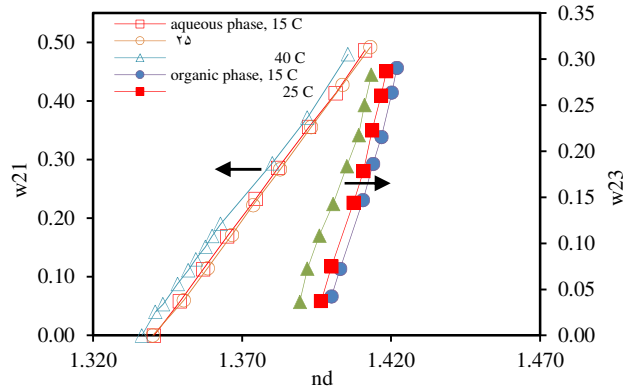
سل شیشه‌ای مجهز به ژاکت و همزن مغناطیسی وارد می‌شد. در حالی که دمای مخلوط توسط یک ترموستات ثابت و محتویات سل به خوبی هم زده می‌شد، به آرامی از بوتانول (یا آب) به مخلوط اضافه می‌گردید تا محلول از حالت شفاف به ابری تغییر نماید. این فرآیند در دماهای $15/2$ ، $25/2$ و $40/2^{\circ}\text{C}$ تکرار و ضریب شکست محلول‌های ابری سه مرتبه اندازه‌گیری و میانگین مورد استفاده قرار گرفت. در این مرحله، روابط بین ضریب شکست و غلظت اجزاء در منحنی‌های بینودال حاصل گردید.

برای تعیین خطوط بست، مخلوط‌های سه جزئی آب - هیدرازین - بوتانول با ترکیب مشخص آماده می‌گردید. مخلوط‌ها برای مدت ۲ ساعت هم زده و سپس اجازه داده می‌شد به مدت ۲۴ ساعت در دمای مورد نظر به تعادل برسند. در ادامه؛ از هر فاز به دقت نمونه‌گیری و ضریب شکست نمونه‌ها اندازه‌گیری می‌شد. این فرآیند در دماهای $15/2$ ، $25/2$ و $40/2^{\circ}\text{C}$ تکرار گردید. با استفاده از روابط بین ضریب شکست و غلظت اجزاء در منحنی‌های بینودال و جای گذاری ضریب شکست فازهای تعادلی، داده‌های خطوط بست تعادلی سیستم سه جزئی آب - هیدرازین - بوتانول حاصل گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سیستم آب - هیدرازین - بوتانول

منحنی بینودال سیستم سه جزئی آب - هیدرازین - بوتانول توسط روش تیتراسیون نقطه ابری تعیین شد و برای هر محلول ابری، کمیت ضریب شکست اندازه‌گیری شد. تغییرات ضریب شکست با غلظت هیدرازین، آب و بوتانول در محلول‌های آبی و آلی ابری در شکل‌های (۱) و (۲) در دماهای مختلف ارائه شده است. در این نمودارها؛ متغیر w کسر وزنی و زیر وندهای ۱، ۲ و ۳ به ترتیب تعیین‌کننده آب، هیدرازین و بوتانول می‌باشند. بنابراین متغیر w_{ij} مشخص‌کننده کسر وزنی جزء i در فاز j است. به عنوان مثال w_{21} و w_{23} به ترتیب کسر وزنی هیدرازین در فازهای آبی و آلی می‌باشند.



شکل ۳- تغییرات غلظت هیدرازین در محلول‌های آبی و آلی ابری با ضریب شکست محلول‌ها در دماهای مختلف.

جدول ۲- پارامترهای معادله آتمر- توبیاس برای سیستم سه جزئی آب

- هیدرازین - بوتانول در دماهای مختلف.

T(°C)	A	B	r ²
۴۰/۲	-۱/۰۴۶۵	۰/۵۴۶۱	۰/۹۷۴۴
۲۵/۲	-۱/۲۹۷۶	۰/۴۳۱۹	۰/۹۶۵۴
۱۵/۲	-۱/۴۰۴۹	۰/۴۲۸۸	۰/۹۶۷۴

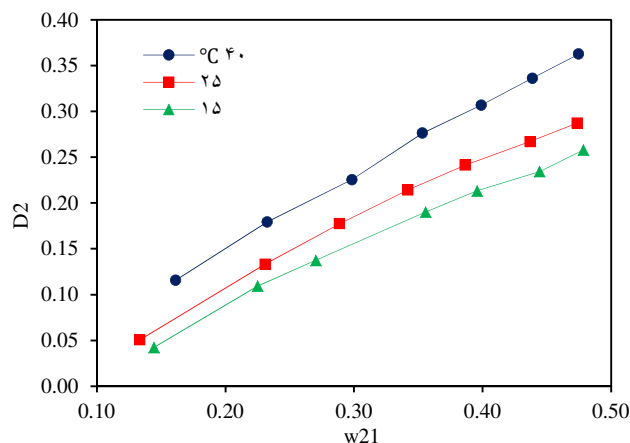
ضریب توزیع جزء *i* (D_i) و فاکتور جداسازی حلال (S) به ترتیب به صورت معادله‌های (۶) و (۷) تعریف می‌شوند:

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}} \quad (۶)$$

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (۷)$$

که w_{i3} کسر وزنی جزء *i* در فاز غنی از بوتانول و w_{i1} کسر وزنی جزء *i* در فاز غنی از آب است.

تغییرات ضریب توزیع هیدرازین (D_2) با غلظت آن در فاز آبی در دماهای مختلف ارائه شده است (شکل ۴). مشاهده می‌شود ضریب توزیع هیدرازین با افزایش غلظت هیدرازین در فاز آبی در دماهای مختلف افزایش می‌یابد. افزایش دما باعث افزایش تحرک مولکولی و بالطبع کاهش قدرت پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و هیدرازین و افزایش غلظت هیدرازین در فاز آبی سبب کاهش تعداد نسبی مولکول‌های آب اطراف مولکول‌های هیدرازین و حرکت مولکول‌های هیدرازین به سمت فاز آلی می‌گردند. تغییرات فاکتور جداسازی با غلظت هیدرازین در فاز آبی در شکل (۶) ارائه شده است که با توجه به تغییرات شکل (۴) قابل توجیه است.



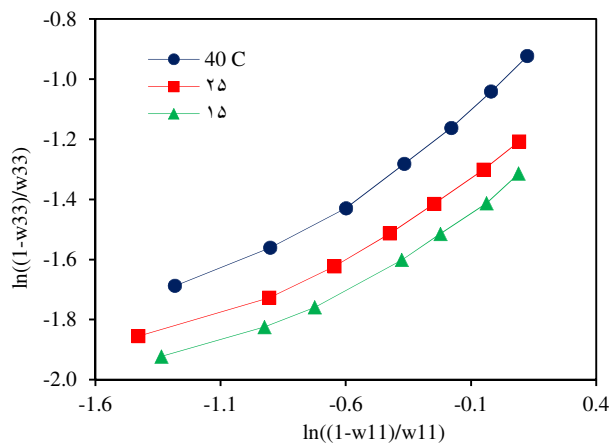
شکل ۴- تغییرات ضریب توزیع هیدرازین بر حسب غلظت هیدرازین در فاز آبی در دماهای مختلف.

داده‌های تعادل مایع - مایع را می‌توان با مدل‌های ضرایب فعالیت مدل‌سازی نمود. معادله‌های ضریب فعالیت بر پایه معادله‌های (۸) و (۹) استوار هستند:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (۸)$$

$$\sum x_i^I = \sum x_i^{II} = 1 \quad (۹)$$

که x_i^I ، γ_i^I ، x_i^{II} و γ_i^{II} به ترتیب کسر مولی و ضریب فعالیت جزء *i* در فازهای I و II می‌باشند.



شکل ۳- نمودار معادله آتمر - توبیاس برای داده‌های تعادل مایع - مایع سیستم آب - هیدرازین - بوتانول در دماهای مختلف.

جدول ۱- داده‌های آزمایشگاهی خطوط بست، ضریب توزیع هیدرازین (D_2) و فاکتور جداسازی (S) سیستم سه جزئی آب (۱) - هیدرازین (۲) - بوتانول (۳).

w11	w21	w13	w23	D ₂	S
T= ۴۰/۲ °C					
۰/۷۸۲۷	۰/۱۶۱۴	۰/۱۳۷۴	۰/۰۱۸۷	۰/۱۱۵۹	۰/۶۶۰۱
۰/۷۱۱۳	۰/۲۳۲۷	۰/۱۳۱۸	۰/۰۴۱۸	۰/۱۷۹۵	۰/۹۶۹۰
۰/۶۴۵۵	۰/۲۹۸۵	۰/۱۲۵۹	۰/۰۶۷۳	۰/۲۲۵۵	۱/۱۵۶۵
۰/۵۹۰۵	۰/۳۵۳۴	۰/۱۱۹۶	۰/۰۹۷۷	۰/۲۷۶۵	۱/۳۶۴۸
۰/۵۴۴۶	۰/۳۹۹۲	۰/۱۱۵۷	۰/۱۲۲۶	۰/۳۰۷۰	۱/۴۴۵۶
۰/۵۰۴۸	۰/۴۳۸۹	۰/۱۱۳۲	۰/۱۴۷۷	۰/۳۳۶۴	۱/۵۰۰۱
۰/۴۶۸۹	۰/۴۷۴۹	۰/۱۱۲۱	۰/۱۷۲۳	۰/۳۶۲۸	۱/۵۱۷۹
T= ۲۵/۲ °C					
۰/۸۰۶۵	۰/۱۳۳۵	۰/۱۲۸۵	۰/۰۰۶۸	۰/۰۵۰۶	۰/۳۱۷۴
۰/۷۱۲۰	۰/۲۳۱۱	۰/۱۲۰۲	۰/۰۳۰۸	۰/۱۳۳۴	۰/۷۹۰۳
۰/۶۵۵۹	۰/۲۸۹۰	۰/۱۱۳۶	۰/۰۵۱۳	۰/۱۷۷۵	۱/۰۲۵۴
۰/۶۰۴۳	۰/۳۴۲۲	۰/۱۰۷۲	۰/۰۷۳۴	۰/۲۱۴۴	۱/۲۰۹۲
۰/۵۶۱۲	۰/۳۸۶۷	۰/۱۰۲۱	۰/۰۹۳۴	۰/۲۴۱۵	۱/۳۲۷۳
۰/۵۱۲۳	۰/۴۳۷۲	۰/۰۹۷۲	۰/۱۱۶۸	۰/۲۶۷۱	۱/۴۰۷۲
۰/۴۷۶۸	۰/۴۷۳۸	۰/۰۹۴۰	۰/۱۳۶۲	۰/۲۸۷۵	۱/۴۵۸۲
T= ۱۵/۲ °C					
۰/۷۹۱۷	۰/۱۴۴۵	۰/۱۲۱۵	۰/۰۰۶۱	۰/۰۴۲۵	۰/۲۷۶۸
۰/۷۱۵۹	۰/۲۲۵۱	۰/۱۱۴۳	۰/۰۲۴۶	۰/۱۰۹۳	۰/۶۸۴۹
۰/۶۷۳۳	۰/۲۷۰۴	۰/۱۰۹۸	۰/۰۳۷۲	۰/۱۳۷۵	۰/۸۴۳۸
۰/۵۹۲۹	۰/۳۵۵۹	۰/۱۰۰۱	۰/۰۶۷۷	۰/۱۹۰۲	۱/۱۲۶۶
۰/۵۵۵۴	۰/۳۹۵۸	۰/۰۹۵۸	۰/۰۸۴۴	۰/۲۱۳۳	۱/۲۳۷۰
۰/۵۰۹۶	۰/۴۴۴۵	۰/۰۹۱۶	۰/۱۰۴۲	۰/۲۳۴۵	۱/۳۰۵۳
۰/۴۷۷۵	۰/۴۷۸۶	۰/۰۸۸۳	۰/۱۲۳۵	۰/۲۵۸۰	۱/۳۹۴۷

* عدم قطعیت داده‌های آزمایشگاهی ± ۰/۰۰۲ محاسبه گردید.

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \quad (18)$$

که Δu_{ij} ، پارامتر انرژی برهم کنش و a_{ij} ، b_{ij} ، c_{ij} و d_{ij} پارامترهای برهم کنش دو تایی می باشند. همچنین دو پارامتر Φ_i و θ_i به صورت معادله های (۱۹) و (۲۰) تعریف می شوند:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^c x_j r_j} \quad (19)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^c x_j q_j} \quad (20)$$

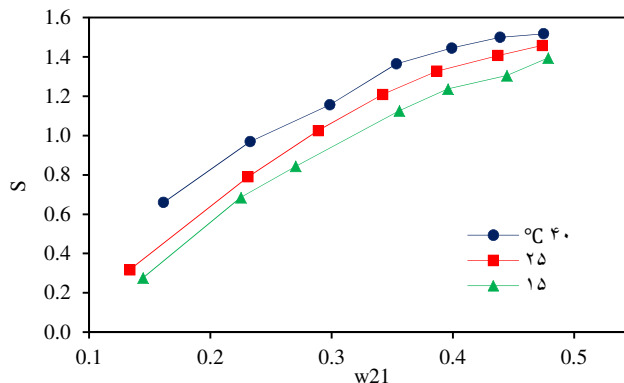
r و q به ترتیب تعداد بخش و سطح نسبی در مولکول می باشند که می توان این دو پارامتر را از طریق روش باندی محاسبه نمود [۲۲ و ۲۳].

نرم افزار اسپن پلاس به کاربر این امکان را می دهد که با استفاده از داده های تجربی، پارامترهای موجود در مدل های ترمودینامیکی را بر اساس داده های ورودی کاربر به دست آورد. تقریباً می توان هر نوع داده تجربی از قبیل داده های تعادل مایع - مایع و مایع - بخار، چگالی، ظرفیت گرمایی و غیره را به نرم افزار معرفی کرد. در مستندات مختلفی از نرم افزار اسپن پلاس برای مدل سازی داده های تعادل مایع - مایع و محاسبه پارامترهای مدل های ترمودینامیکی استفاده شده است [۲۴-۲۶]. پارامترهای مدل NRTL و UNIQUAC از طریق رگرسیون داده ها توسط نرم افزار اسپن پلاس نسخه ۷/۱ انجام و نتایج آن در جدول (۴) ارائه شده است. این نرم افزار برای مدل سازی از تابع هدف درست نمایی بیشینه^۱ و الگوریتم بریت-لوکا^۲ استفاده می کند. خطوط بست آزمایشگاهی و مدل سازی شده در شکل های (۶) و (۷) نمایش داده شده است.

جدول ۳- ضرایب حاصل از مدل سازی داده های سیستم سه جزئی آب (۱)- هیدرازین (۲)- بوتانول (۳) با معادله های NRTL و UNIQUAC.

Component i:	۱	۲	۱	RMSD
Component j:	۲	۳	۳	
a_{ij}	۱۶/۸۹۱۸	-۴/۵۳۰۸	۹/۳۰۱۸	۰/۰۲۷۷
a_{ji}	-۴/۷۳۵۶	۰	-۲/۰۴۰۵	
b_{ij}	-۴۵۹۹/۹۳۲۱	۲۷۱۷/۵۰۰۹	-۱۶۲۸/۸۴۷۱	
b_{ji}	۹۸۵/۱۹۴۴	۰	۷۶۳/۸۶۹۲	
c_{ij}	۰/۳۰۰۰	۰/۳۰۰۰	۰/۳۰۰۰	
a_{ij}	-۱۰/۵۳۲۲	-۶۱/۷۴۲۰۶	-۳/۳۷۸۹	۰/۰۴۹۵
a_{ji}	۳/۱۶۵۶	۰	۳/۷۶۴۴	
b_{ij}	۲۹۸۲/۱۴۰۵	۱۰۰۰۰/۱۰۰۰۰	۸۷۵/۱۲۴۴	
b_{ji}	-۶۷۲/۳۸۶۴	۰	۱۴۴۶/۶۱۱۳	

از توابع هدف مختلفی به عنوان معیار نزدیکی داده های تعادل مایع - مایع مدل سازی شده با داده های تعادل مایع - مایع تجربی استفاده



شکل ۵- تغییرات فاکتور جداسازی بر حسب غلظت هیدرازین در فاز آبی در دماهای مختلف.

از جمله معادله های ضریب فعالیت که به صورت گسترده مورد استفاده قرار می گیرد، معادله NRTL است. معادله NRTL دارای سه پارامتر برای هر جفت مولکول است، دو پارامتر انرژی برهم کنش و یک پارامتر غیر تصادفی (α). در اغلب موارد پارامتر غیر تصادفی بین ۰/۴۷ - ۰/۲۰ تغییر می کند. ضریب فعالیت برای جزء i در مدل NRTL به صورت معادله (۱۰) تعریف می گردد [۱۹]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_v x_v \tau_{vj} G_{vj}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right) \quad (10)$$

که x کسر مولی، τ و G پارامتر انرژی برهم کنش دوتایی و i ، j ، k و v مشخص کننده اجزاء هستند. τ_{ij} و G_{ij} پارامترهای مدل NRTL توسط معادله های (۱۱) الی (۱۳) محاسبه می شوند [۲۱ و ۲۴].

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (11)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = C_{ij} + d_{ij}(T - 273.2) \quad (12)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (13)$$

معادله ضریب فعالیت دیگر، معادله UNIQUAC است که ضریب فعالیت جزء i در فاز مایع برای سیستم سه جزئی به صورت معادله های لگاریتمی (۱۴) تا (۱۶) تعریف می شود [۲۰]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c (\text{Combinatorial}) + \ln \gamma_i^r (\text{Residual}) \quad (14)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Phi_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^c x_j l_j \quad (15)$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^c \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^c \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (16)$$

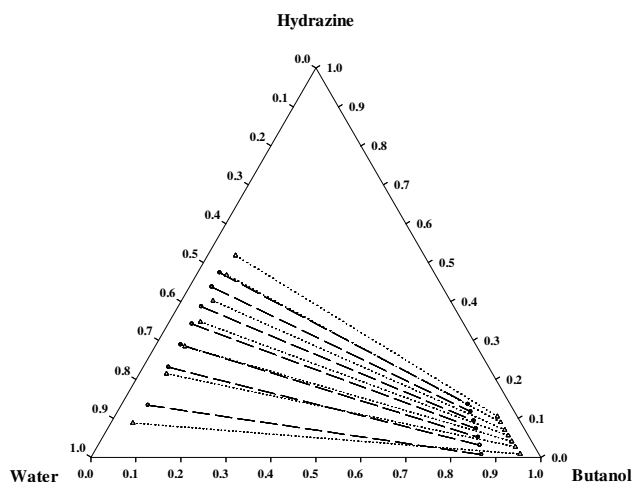
c تعداد اجزاء، Z عدد هم آرائی (کتوردیناسیون) که معادل ۱۰ است و پارامتر l_i به صورت معادله (۱۷) تعریف می شود:

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (17)$$

پارامتر τ_{ij} نیز بر همکنش بین اجزاء i و j است و از طریق معادله (۱۸) محاسبه می شود [۲۱]:

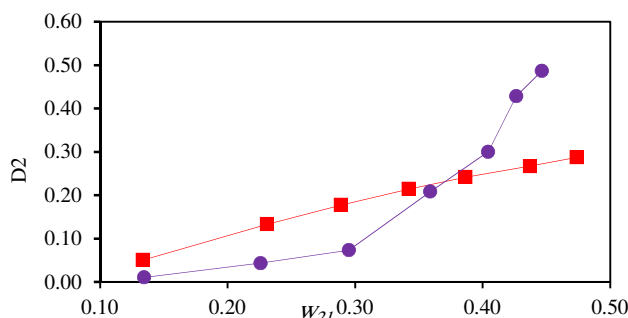
¹ - Maximum Likelihood

² - Britt-Luecke



شکل ۷- مقایسه بین داده‌های تعادل مایع - مایع تجربی (○ و خط چین) و مدل‌سازی شده توسط UNQUAC (Δ و نقطه) در دمای ۲۵/۲°C.

تغییرات ضریب توزیع هیدرازین و فاکتور جداسازی با غلظت آن در فاز آبی در حضور ۱۰ wt% NaOH به ترتیب در شکل‌های (۸) و (۹) در دمای ۲۵/۲°C نمایش داده شده‌اند. مشاهده می‌شود حضور نمک NaOH، سبب کاهش ضریب توزیع هیدرازین در غلظت‌های پایین از هیدرازین در فاز آبی و سپس افزایش ضریب توزیع در غلظت‌های بالا از هیدرازین در فاز آبی در مقایسه با حالت بدون نمک می‌گردد و فاکتور جداسازی سیستم آب - هیدرازین - بوتانول کاملاً افزایش یافته است. افزودن ۱۰ wt% NaOH موجب افزایش میانگین ضریب توزیع هیدرازین به میزان ۱۳/۱۶٪ و افزایش میانگین فاکتور جداسازی به میزان ۹۶/۲۶٪ می‌شود. در شکل (۱۰)، به مقایسه داده‌های تعادلی سیستم آب - هیدرازین - بوتانول در حضور نمک ۱۰ wt% NaOH با حالت بدون نمک در دمای ۲۵/۲°C پرداخته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود حضور نمک سبب افزایش ناحیه دو فاز در سیستم گردیده است که این مهم به معنای سهولت در جداسازی است.



شکل ۸- تغییرات ضریب توزیع هیدرازین با غلظت آن در فاز آبی برای سیستم (آب - هیدرازین - بوتانول) در دمای ۲۵/۲°C (■) سیستم بدون سدیم هیدروکسید (●) سیستم با افزودن ۱۰ wt% از سدیم هیدروکسید.

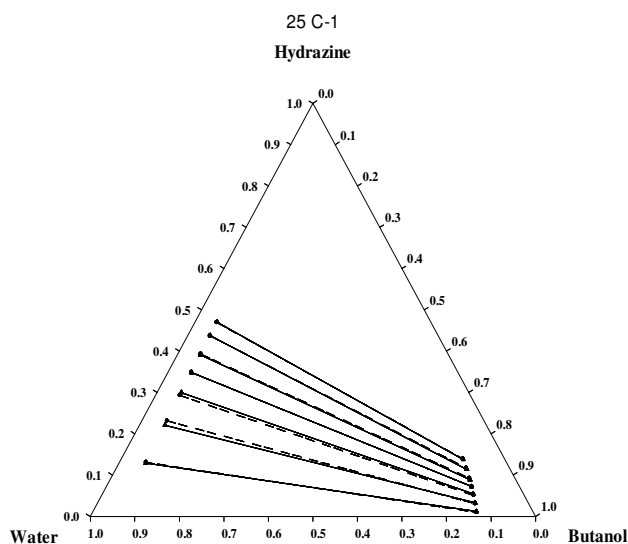
شده است. تابع هدف خطای جذر میانگین مربعات (RMSD) (معادله ۲۱) در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. RMSD معیاری برای قابلیت معادله‌های مختلف جهت برازش داده‌های تعادل مایع - مایع است که هر چه مقدار آن کمتر باشد، داده‌های مدل‌سازی شده به داده‌های تجربی نزدیک‌تر می‌باشند [۲۷-۲۹].

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_m \sum_n (w_{imn}^{exp} - w_{imn}^{cal})^2}{6N}} \quad (21)$$

که w_{imn}^{cal} و w_{imn}^{exp} به ترتیب کسر وزنی داده‌های آزمایشگاهی و مدل‌سازی شده برای اجزاء $i=1,2,3$ در فازهای $m = I, II$ بر خطوط بست $n = 1,2,\dots,N$ است. میزان RMSD برای مدل‌سازی داده آزمایشگاهی توسط معادله‌های NRTL و UNIQUAC به ترتیب برابر ۰/۰۲۲۷ و ۰/۰۴۹۵ است که حاکی از قابلیت خوب این معادله‌ها برای مدل‌سازی داده‌های اندازه‌گیری شده است [۳۰].

۳-۲- اثر سدیم هیدروکسید بر سیستم آب - هیدرازین - بوتانول

به منظور بررسی اثر حضور نمک یک ظرفیتی بر تعادل مایع - مایع، نمک NaOH با غلظت ۱۰ wt% به فاز آبی اولیه اضافه و غلظت‌های تعادلی اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل از حضور نمک بر داده‌های تعادلی در مقیاس بدون نمک ۲ (نمک به عنوان یک جزء از اجزاء در نظر گرفته نشده است و کسر وزنی اجزاء بدون حضور نمک برابر واحد است)، برای دمای ۲۵/۲°C در جدول (۵) ارائه شده است.



شکل ۹- مقایسه بین داده‌های تعادل مایع - مایع تجربی (● و خط چین) و مدل‌سازی شده توسط معادله NRTL (▲ و خط) در دمای ۲۵/۲°C.

جدول ۴- داده‌های تعادلی سیستم آب (۱) - هیدرازین (۲) - بوتانول (۳) با ۱۰ wt% از NaOH در دمای ۲۵/۲°C.

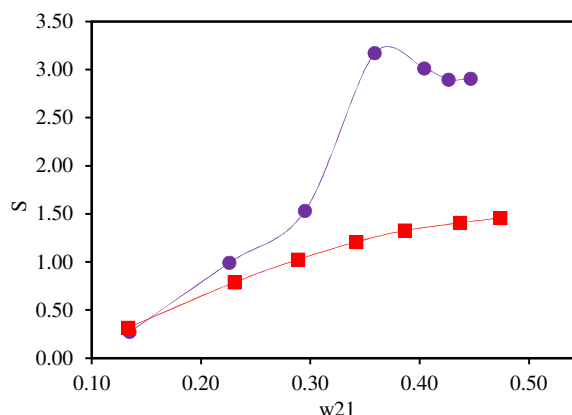
حلال	فاز آبی			فاز آلی			D ₂	S
	W ₁₁	W ₂₁	W ₃₁	W ₁₃	W ₂₃	W ₃₃		
	۰/۸۴۷۰	۰/۱۳۴۷	۰/۰۱۸۴	۰/۰۳۴۲	۰/۰۰۱۵	۰/۹۶۴۳	۰/۰۱۱۰	۰/۲۷۷۲
	۰/۷۵۵۳	۰/۲۲۶۰	۰/۰۱۸۶	۰/۰۳۳۴	۰/۰۰۹۹	۰/۹۵۶۷	۰/۰۴۳۸	۰/۹۹۲۱
	۰/۶۸۶۰	۰/۲۹۵۲	۰/۰۱۸۸	۰/۰۳۳۰	۰/۰۲۱۷	۰/۹۴۵۳	۰/۰۷۳۷	۱/۵۳۱۷
Butanol	۰/۶۲۲۰	۰/۳۵۹۰	۰/۰۱۹۰	۰/۰۴۰۹	۰/۰۷۴۹	۰/۸۸۴۲	۰/۲۰۸۶	۳/۱۷۲۵
	۰/۵۷۶۴	۰/۴۰۴۴	۰/۰۱۹۲	۰/۰۵۷۴	۰/۱۲۱۴	۰/۸۲۱۱	۰/۳۰۰۲	۳/۰۱۲۶
	۰/۵۵۴۳	۰/۴۲۶۴	۰/۰۱۹۲	۰/۰۸۲۰	۰/۱۸۲۷	۰/۷۳۵۴	۰/۴۲۸۴	۲/۸۹۷۳
	۰/۵۳۴۱	۰/۴۴۶۶	۰/۰۱۹۳	۰/۰۸۹۵	۰/۲۱۷۵	۰/۶۹۳۰	۰/۴۸۷۰	۲/۹۰۵۴

۴- نتیجه‌گیری

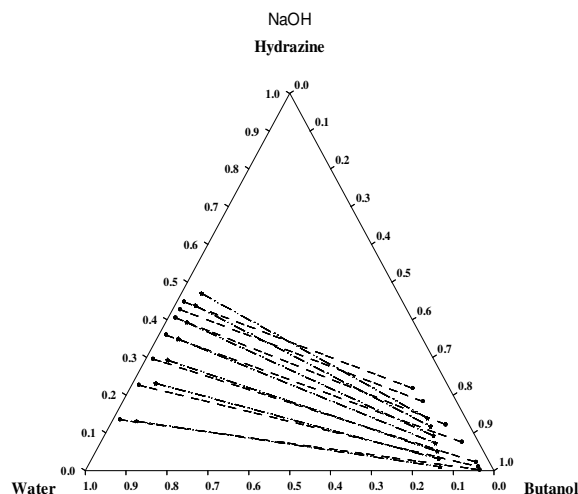
داده‌های تعادلی مایع - مایع سیستم سه جزئی (آب (۱) - هیدرازین (۲) - بوتانول (۳)) در دماهای ۱۵/۲، ۲۵/۲ و ۴۰/۲°C و فشار محیط توسط روش نقطه ابری با استفاده از کمیت ضریب شکست اندازه‌گیری شد. قابلیت اطمینان داده‌ها از طریق معادله آتمر-تویباس مورد تأیید قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که حلال بوتانول دارای ضریب توزیع ۰/۰۴۲۵ تا ۰/۳۶۲۸ و فاکتور جداسازی ۰/۲۷۶۸ تا ۱/۵۱۷۹ در محدوده دمایی و غلظتی مورد مطالعه است. مدل‌سازی داده‌های آزمایشگاهی توسط معادله‌های حالت NRTL و UNIQUAC به ترتیب با RMSD ۰/۰۲۷۷ و ۰/۰۴۹۵ انجام گرفت که معادله NRTL دارای قابلیت بالاتری برای مدل‌سازی داده آزمایشگاهی می‌باشد. افزودن ۱۰ wt% از NaOH به فاز آبی باعث افزایش میانگین ضریب توزیع هیدرازین به میزان ۱۳/۱۶٪ و افزایش میانگین فاکتور جداسازی به میزان ۹۶/۲۶٪ شد.

مراجع

- [1] Schiessl, H. W. "Hydrazine and its Derivatives"; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology John Wiley & Sons, 1995, pp. 562-607.
- [2] Schmidt, E. W. "Hydrazine and its Derivatives: Preparation, Properties, Applications"; Wiley, 2001, pp. 1-84.
- [3] Lewis R. N. "Hydrazine Recovery"; US Patent 2,780,531, 1957.
- [4] Dunlop A. K. "Extraction of Hydrazine from Aqueous Solution Using a Fluorinated Alcohol"; US Patent 3,321,284, 1967.
- [5] Balina, T. K.; Krupatkin, I. L. "Liquid-Liquid Equilibrium in the Hydrazine-Water-(*n*-Propanol and *i*-Propanol)-Sodium Hydroxide System (in Russian)"; Fazovyje Ravnovesiya 1975, 2, 133-138.
- [6] Balina, T. K.; Krupatkin, I. L. "Liquid-Liquid Equilibria in the Hydrazine/Water/Butyl Alcohol and Hydrazine/Water/Amyl Alcohol Systems (in Russian)"; Ref. Zh. Khim. 1976, 93, 138.
- [7] Saravanan, G.; Srinivasan, D. "Liquid-liquid Equilibria for the System Ethyl Acetate-Acetic Acid-Water in the Presence of Dissolved Inorganic Salts"; J. Chem. Eng. Data. 1985, 30, 166-171.



شکل ۹- تغییرات فاکتور جداسازی با غلظت هیدرازین در فاز آبی برای سیستم (آب - هیدرازین - بوتانول) در دمای ۲۵/۲°C (■) سیستم بدون سدیم هیدروکسید (●) سیستم با افزودن ۱۰ wt% از سدیم هیدروکسید.



شکل ۱۰- مقایسه بین داده‌های تعادل مایع - مایع بدون حضور نمک (ستاره و خط نقطه) و در حضور ۱۰ wt% سدیم هیدروکسید (●) و خط چین) در دمای ۲۵/۲°C.

- [20] Anderson, T. F.; Prausnitz, J. M. "Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria"; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978, 17, 552-561.
- [21] Aspen Plus 11.1 User Guide. Aspen Technology, September-2011.
- [22] Bondi, A. "Van Der Waals Volumes and Radii"; *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 441-451.
- [23] Bondi, A. A. "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses"; Wiley, 1968.
- [24] Ashour, I. "Liquid-Liquid Equilibrium of MTBE + Ethanol + Water and MTBE + 1-Hexanol + Water over the Temperature Range of 288.15 to 308.15 K"; *J. Chem. Eng. Data.* 2005, 50, 113-118.
- [25] Meindersma, G. W.; Podt, A.; De Haan, A. B. "Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-Butylpyridinium Tetrafluoroborate"; *J. Chem. Eng. Data.* 2006, 51, 1814-1819.
- [26] Quitain, A.; Goto, S. "Liquid-Liquid Equilibria of Ternary EtBE-EtOH-H₂O and Quaternary EtBE-EtOH-H₂O-TBA Mixtures"; *Can. J. Chem. Eng.* 1998, 76, 828-831.
- [27] Rappel, R.; De Góis, L. M. N.; Mattedi, S. "Liquid-liquid Equilibria Data for Systems Containing Aromatic + Nonaromatic + Sulfolane at 308.15 and 323.15 K"; *Fluid Phase Equilib.* 2002, 202, 263-276.
- [28] Lee, S.; Kim, H. "Liquid-liquid Equilibria for the Ternary Systems Sulfolane + Octane + Benzene, Sulfolane + Octane + Toluene and Sulfolane + Octane + P-Xylene"; *J. Chem. Eng. Data.* 1995, 40, 499-503.
- [29] Alkandary, J. A.; Aljimiz, A. S.; Fandary, M. S.; Fahim, M. A. "Liquid-Liquid Equilibria of Water + MTBE + Reformate"; *Fluid Phase Equilib.* 2001, 187, 131-138.
- [30] Mohsen-Nia, M.; Jazi, B.; Amiri, H. "Binodal Curve Measurements for (Water + Propionic Acid + Dichloromethane) Ternary System by Cloud Point Method"; *J. Chem. Thermodyn.* 2009, 41, 859-863.
- [8] Govindarajan, M.; Sabarathnam, P. "Salt Effect on Liquid-Liquid Equilibrium of the Methyl Isobutyl Ketone - Acetic Acid - Water System at 35 °C"; *Fluid Phase Equilib.* 1995, 108, 269-292.
- [9] Chen, J. T.; Chen, M. C. "Liquid-Liquid Equilibria for the Quaternary Systems of Water + N-Methyl-2-pyrrolidone + 1-Hexanol + NaCl, + KCl, or + KAc"; *J. Chem. Eng. Data.* 2008, 53, 217-222.
- [10] Hasseine, A.; Meniai, A. H.; Korichi, M. "Salting-out Effect of Single Salts NaCl and KCl on the LLE of the Systems (Water + Toluene + Acetone), (Water + Cyclohexane + 2-Propanol) and (Water + Xylene + Methanol)"; *Desalination* 2009, 242, 264-276.
- [11] Zhang, H.; Wang, T. "Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibrium Data for Water + Acetic Acid + Methyl *tert*-Butyl Ether + NaCl"; *J. Chem. Eng. Data.* 2009, 54, 945-949.
- [12] Othmer, D. F.; White, R. E.; Trueger, E. "Liquid-Liquid Extraction Data"; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1941, 33, 1240-1248.
- [13] Saien, J.; Norouzi, M.; Dehghani, H. "The Choice of Solvent and Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Water + 2-Methylaziridine + Chloroform System: Experimental Data and Modeling"; *Fluid Phase Equilib.* 2013, 338, 224-231.
- [14] Schirrmann, J. P.; Bourdauducq, P. "Hydrazine"; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 11913-11930.
- [15] Hahn, H. D.; Dämbkes, G.; Rupprich, N.; Bahl, H. "Butanols"; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, pp. 3781-3737.
- [16] Zajac, A. "List of Refractive Indices"; https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_refractive_indices, 2003.
- [17] Othmer, D.; Tobias, P. "Liquid-Liquid Extraction Data-the Line Correlation"; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1942, 34, 693-696.
- [18] Batistell, M. C.; Alves, T. C.; Guadagnini, T. R.; De Oliveira, L. H.; Aznar, M. "(Liquid + Liquid) Equilibria in {Water + Acrylic Acid + (1-Butanol, or 2-Butanol, or 1-Pentanol)} Systems at T= 293.2 K, T= 303.2 K, and T= 313.2 K and Atmospheric Pressure"; *J. Chem. Thermodyn.* 2011, 43, 1381-1388.
- [19] Renon, H.; Prausnitz, J. M. "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures"; *AIChE Journal* 1968, 14, 135-144.