

فصل پنجم
استخراج مایع-مایع

مبانی ترمودینامیکی

نمودار فاز سامانه‌های مایع-مایع (Liquid-liquid phase diagrams)

جسم خالص می‌تواند دو فاز بخار و مایع را تشکیل دهد و در نتیجه نمودار فاز تعادلی بخار-مایع^۱ (VLE) برای جسم خالص می‌توان ترسیم کرد. این در حالی است که یک جسم خالص نمی‌تواند دو فاز مایع امتزاج‌ناپذیر تشکیل دهد در نتیجه نموداری برای جسم خالص وجود ندارد.

سامانه‌های مایع-مایع دو جزئی (Binary component liquid-liquid systems)

اگر آب و متانول را با هر قسمتی با هم ترکیب کنیم در این صورت یک محلول تک فازی تشکیل می‌شود. در این صورت آب و متانول به طور نامحدود در یکدیگر حل شده و به آن‌ها مواد کاملاً امتزاج‌پذیر^۲ می‌گویند. در مقابل اگر آب و نرمال بوتانول را در دمای 25°C و فشار 1 atm با کسر مولی تقریباً برابر با هم ترکیب کنیم دو فاز مایع مجزا تشکیل خواهد شد. یک فاز غنی از آب بوده و مقدار کمی نرمال بوتانول دارد. فاز دیگر غنی از نرمال بوتانول بوده و مقدار کمی آب دارد. این مواد امتزاج‌پذیری محدود^۳ در یکدیگر دارند یعنی هر کدام به یک مقدار معینی در یکدیگر حل می‌شوند.

امتزاج‌پذیر بودن و کامل و محدود دو مایع در یکدیگر به دما، فشار و کسر مولی خوراک بستگی دارد. به عنوان مثال سیستم آب و نرمال بوتانول در فشار اتمسفریک و دمای بالاتر از 120°C به هر میزان در یکدیگر حل می‌شوند. همچنین در دمای 27°C اگر کسر مولی آب تا 0.5 باشد در نرمال بوتانول حل می‌شود. فشار تأثیر قابل توجهی بر روی مایعات و انحلال‌پذیری آن‌ها ندارد. خواص محلول‌های مایع بیشتر متأثر از دما و کسر مولی می‌باشد.

در این مرحله می‌خواهیم از دیدگاه ترمودینامیکی بررسی کنیم که شرط امتزاج‌پذیری کامل و محدود چیست. در امتزاج‌پذیری محدود دو فاز مایع مجزا تشکیل می‌شود. از دید ترمودینامیکی هر تغییری در دما و فشار ثابت باید انرژی گیبس سیستم را کاهش دهد ($(dG)_{T,P} \leq 0$). در حالت تعادل ترمودینامیکی انرژی گیبس دیگر تغییری نمی‌کند و در کمترین مقدار خود قرار دارد. با تعریف انرژی گیبس یک محلول داریم:

$\Delta G_m = G_m - \sum x_i G_{m,i}^*$	
---	--

رابطه بالا برای یک مخلوط دو جزئی به صورت زیر می‌باشد:

$\Delta G_m = G_m - x_1 G_{m,1}^* - x_2 G_{m,2}^* \rightarrow G_m = \Delta G_m + x_1 G_{m,1}^* + x_2 G_{m,2}^*$	
---	--

اگر انرژی گیبس مولی مخلوط کمتر از انرژی گیبس مولی اجزای خالص باشد در این صورت یک محلول تک فازی تشکیل می‌شود که از دید ریاضی به صورت زیر بیان می‌شود:

$G_m < x_1 G_{m,1}^* + x_2 G_{m,2}^*$	
---------------------------------------	--

و می‌توان به نتیجه زیر رسید:

$\Delta G_m < 0$	
------------------	--

شرط بالا شرط لازم برای تشکیل محلول تک فازی می‌باشد. باید دقت کرد که این شرط کافی نمی‌باشد. اگر ΔG_m بر حسب کسر مولی یکی از اجزاء در یک محلول دو جزئی ترسیم شود دو حالت زیر رخ می‌دهد:

۱- سیستم یک نقطه مینیمم داشته باشد.

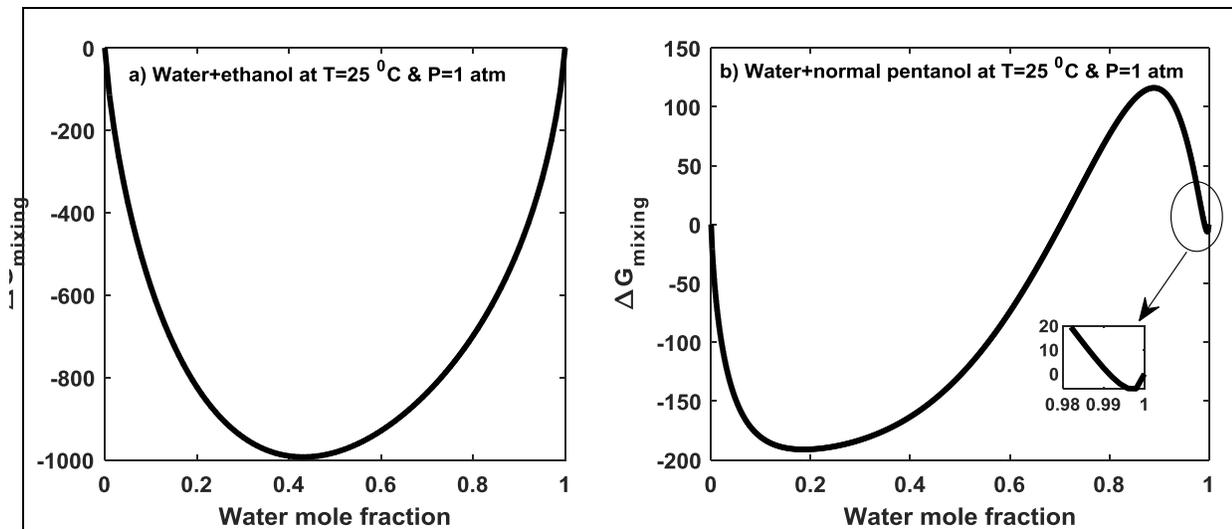
¹ Vapor liquid equilibrium (VLE)

² Completely miscible

³ Partially miscible

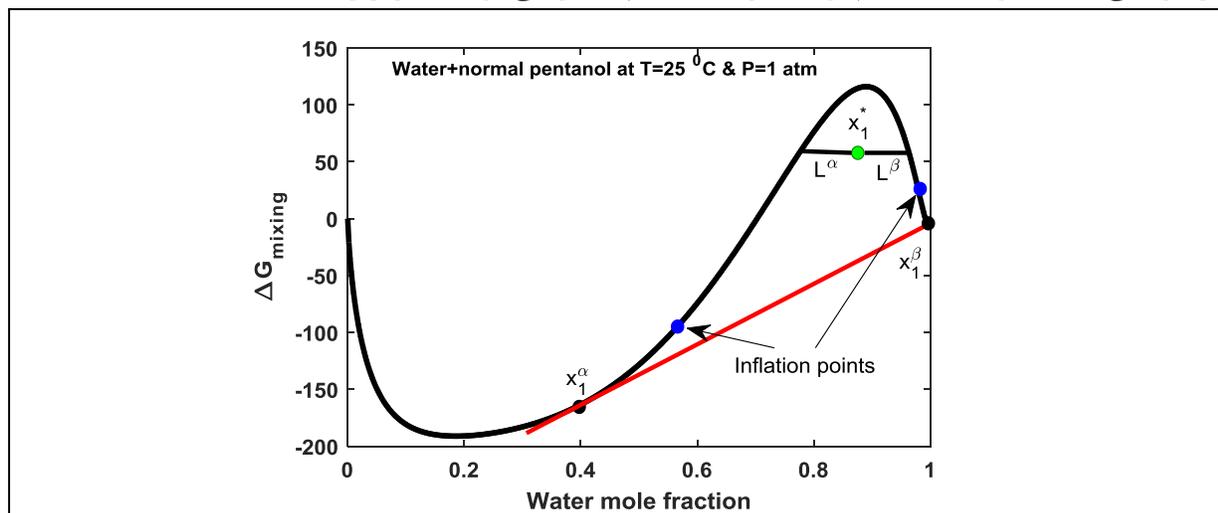
۲- سیستم بیش از یک نقطه مینیمم داشته باشد.

ΔG_m از رابطه $RT \sum x_i \ln(x_i \gamma_i)$ محاسبه می‌شود. با داشتن یک مدل ضریب فعالیت می‌توان ΔG_m را محاسبه کرد. در حالت اول سیستم نمی‌تواند به دو فاز مایع شکافته شود و فقط یک فاز مایع پایدار خواهد داشت. به عنوان مثال می‌توان به سیستم آب و اتانول اشاره کرد. شکل زیر (سمت چپ) ΔG_m محلول آب و اتانول را در دمای 25°C و فشار ۱ atm نشان می‌دهد. در ترسیم این منحنی از مدل ضریب فعالیت NRTL استفاده شده است. در فصل‌های آتی در مورد مدل ضریب فعالیت NRTL مفصل بحث خواهد شد.



انرژی گیبس مولی اختلاط آب+اتانول (سمت چپ) و آب+نرمال پنتانول (سمت راست)

در سامانه‌هایی که بیش از یک نقطه مینیمم وجود دارد انرژی گیبس مولی دو فاز مایع مجزا از انرژی گیبس مولی محلول تک فازی کمتر می‌باشد و در نتیجه طبیعت سیستم حالتی انتخاب می‌شود که انرژی گیبس مولی کمتری داشته باشد. یعنی یک سیستم مایع-مایع دو فازی خواهیم داشت. این موضوع را از دیدگاه ریاضی اثبات می‌کنیم. ابتدا یک خط مماس بر نقاط مینیمم انرژی گیبس مولی اختلاط ترسیم می‌کنیم. باید توجه کرد که این خط دلالت بر این نمی‌کند که دو نقطه مینیمم توسط این خط به هم متصل می‌شوند (شکل زیر).



انرژی گیبس مولی اختلاط آب+نرمال پنتانول

خط ترسیم شده نشان می‌دهد که اگر کسر مولی خوراک بین دو کسر مولی ناشی از خط مماس بر منحنی (x_1^α و x_1^β) قرار بگیرد در این صورت به جای یک فاز دو فاز مایع α و β تشکیل خواهد شد که در حال تعادل با هم هستند. ترکیب درصد جزء یک در فازهای α و β به ترتیب x_1^α و x_1^β بوده که همان نقطه‌های مماس خط بر منحنی می‌باشد. این دو نقطه نقاط باینودال^۴ می‌باشند. در این مرحله می‌خواهیم توضیحات ارائه شده را به زبان ریاضی بین کنیم. فرض می‌کنیم که یک کسر مولی بین x_1^α و x_1^β انتخاب کنیم و آن را با x_1^* نشان می‌دهیم. اگر $0 \leq \lambda \leq 1$ باشد آنگاه با انتخاب هر مقداری از λ ، x_1^* بین x_1^α و x_1^β قرار می‌گیرد:

$$x_1^* = \lambda x_1^\alpha + (1-\lambda)x_1^\beta$$

با مرتب کردن رابطه بالا و به دست آوردن λ :

$$\lambda = \frac{x_1^\beta - x_1^*}{x_1^\beta - x_1^\alpha}$$

از قاعده اهرم^۵ نسبت مول‌های موجود در هر فاز در سیستم دو فازی به صورت $\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{L^\beta}{L^\alpha}$ یا

تعیین می‌شود. اگر منحنی بر حسب کسر جرمی ترسیم شده باشد در باید از روابط $\frac{n^\alpha}{n^\alpha + n^\beta} = \frac{L^\beta}{L^\alpha + L^\beta}$

استفاده کرد. با مقایسه رابطه $\lambda = \frac{x_1^\beta - x_1^*}{x_1^\beta - x_1^\alpha}$ با $\frac{n^\alpha}{n^\alpha + n^\beta} = \frac{L^\beta}{L^\alpha + L^\beta}$ و $\frac{m^\alpha}{m^\alpha + m^\beta} = \frac{L^\beta}{L^\alpha + L^\beta}$ و $\frac{m^\alpha}{m^\beta} = \frac{L^\beta}{L^\alpha}$

خواهیم داشت:

$$\lambda = \frac{x_1^\beta - x_1^*}{x_1^\beta - x_1^\alpha} = \frac{n^\alpha}{n^\alpha + n^\beta}$$

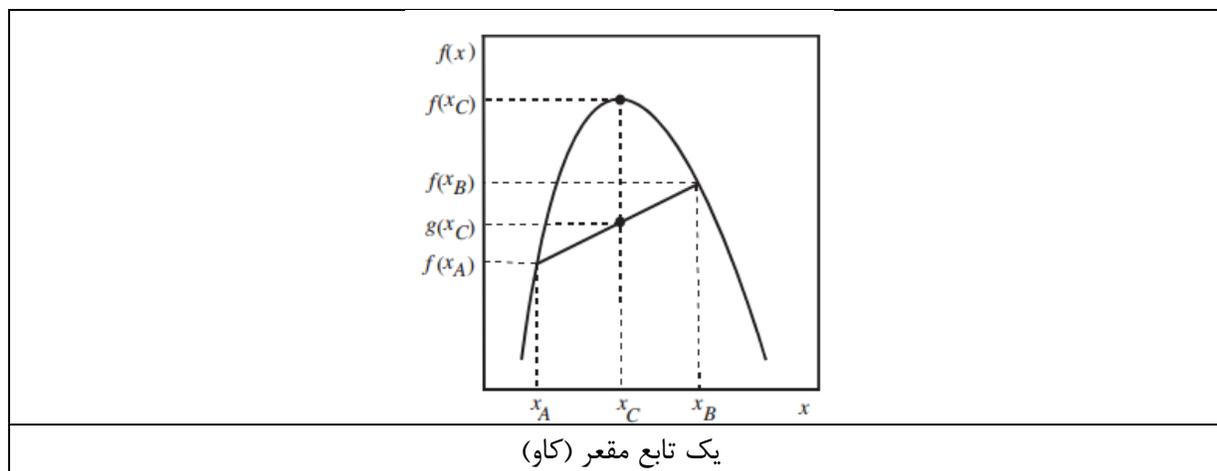
که در آن λ برابر کسر مولی فاز α (سهم فاز α از کل خوراک ورودی) خواهد بود.

همچنین اگر یک سطح مقطر^۶ (کاو) داشته باشیم در این صورت رابطه $\lambda f(x_A) + (1-\lambda)f(x_B) < f(\lambda x_A + (1-\lambda)x_B)$ زیر برقرار می‌باشد. اثبات این رابطه در پیوست ??? آورده شده است. این یک نتیجه بسیار مهم است و بیان می‌کند که مجموع یک تابع در دو سمت از خود تابع در یک نقطه وسط کوچک‌تر می‌باشد.

⁴ Binodal points

⁵ Lever rule

⁶ Concave



در اینجا تابع همان انرژی گیبس مولی اختلاط می‌باشد و می‌توان رابطه زیر را برای آن نوشت:

$$\lambda \Delta G_m(x_1^\alpha) + (1-\lambda) \Delta G_m(x_1^\beta) < \Delta G_m(\lambda x_1^\alpha + (1-\lambda)x_1^\beta)$$

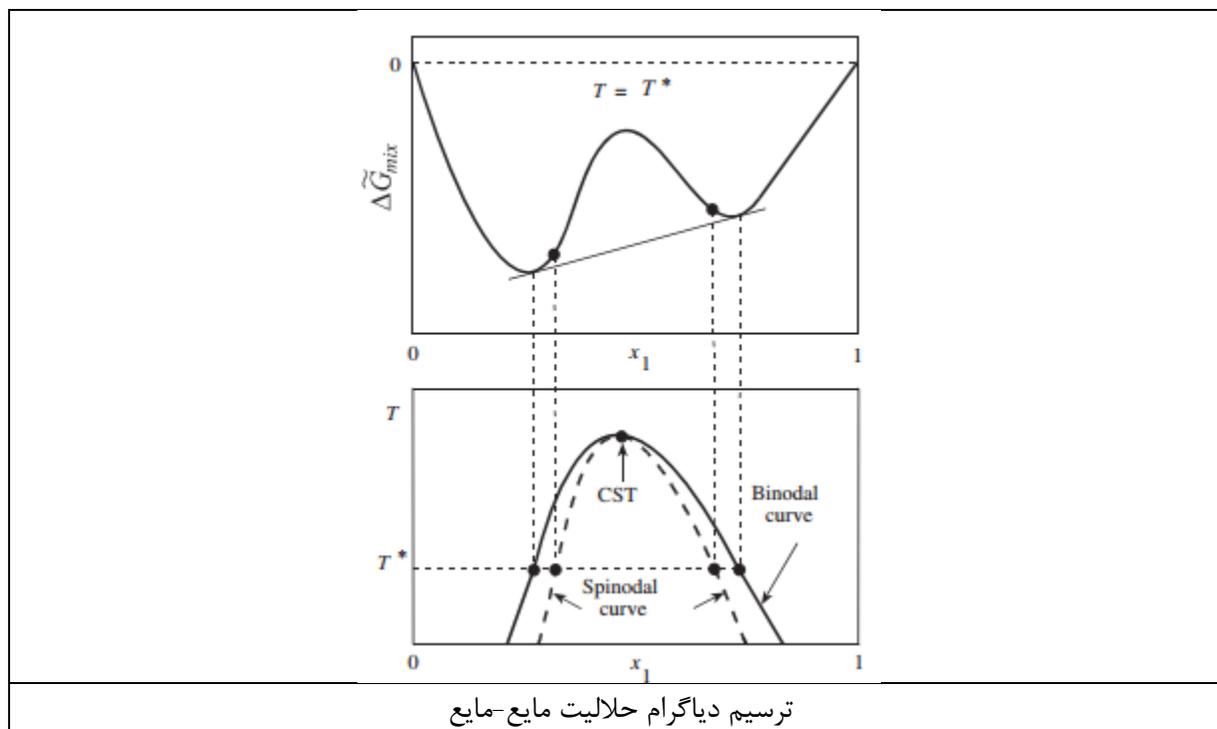
فرمول بالا بیان می‌کند که مجموع انرژی گیبس دو فاز مجزا با کسر مولی‌های x_1^α و x_1^β کوچک‌تر از انرژی گیبس یک فاز همگن با کسر مولی x_1^* می‌باشد. از آنجائی که سیستم تمایل دارد تا انرژی گیبس خود را کاهش دهد یک سیستم دو فازی تشکیل می‌شود که کسر مولی جزء ۱ در فاز α برابر x_1^α و در فاز β برابر x_1^β می‌باشد.

اگر $x_1^\alpha < x_1 < x_1^\beta$ در این صورت دو نقطه عطف در نمودار انرژی گیبس وجود خواهد داشت که در آن مشتق دوم انرژی گیبس مولی اختلاط برابر صفر خواهد بود ($\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = 0$). در بین دو نقطه عطف مشتق دوم

کوچک‌تر از صفر خواهد بود ($\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} < 0$). این دو نقطه عطف را نقاط اسپینودال^۷ می‌گویند. نمودار انرژی

گیبس مولی اختلاط آب+نرمال پنتانول در دمای 25°C ترسیم شده است. این نمودار در این دما دارای دو نقطه باینودال و دو نقطه اسپینودال می‌باشد. می‌توان این نمودار را در دماهای متفاوت ترسیم کرد و نقاط باینودال و اسپینودال آن را به دست آورد. از ترسیم دما بر حسب نقاط باینودال و اسپینودال نمودار فاز سامانه‌های دو جزئی مایع-مایع به دست می‌آید. به این نمودار، دیاگرام حلالیت مایع-مایع گفته می‌شود. به این نوع از دیاگرام‌ها، نمودار Txx نیز گفته می‌شود. منحنی باینودال مکان هندسی کسر مولی در دو فاز α و β می‌باشد. منحنی اسپینودال مکان هندسی کسر مولی‌هایی می‌باشد که در آن یک فاز ناپایدار بوده و حتماً دو فاز تشکیل می‌شود. در عمل منحنی باینودال مفید می‌باشد. ولی از روی مفهوم اسپینودال می‌توان تشخیص داد که آیا یک محلول توانایی تشکیل دو فاز را دارد یا خیر. ناحیه بیرون منحنی باینودال ناحیه پایدار بوده، ناحیه بین منحنی باینودال و منحنی اسپینودال ناحیه نیمه پایدار و ناحیه درون منحنی اسپینودال ناحیه ناپایدار می‌باشد.

⁷ Spinodal points



ترسیم دیاگرام حلالیت مایع-مایع

در درون منحنی اسپینودال دیگر نمی توان یک سیستم را به صورت تک فازی نگه داشت و حتماً یک سیستم مایع-مایع تشکیل خواهد شد. یعنی ترکیب درصدی از اجزاء که حتماً تشکیل دو فاز را می دهند. برای تشخیص اینکه آیا

یک سیستم تشکیل سیستم مایع-مایع می دهد از شرط $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} < 0$ استفاده می شود و از

می توان ترکیب درصد ناپایداری سیستم را تعیین کرد. با نوآرایی فرمول های می توان تعیین

کرد که آیا یک سیستم دو فازی می شود یا خیر که به صورت زیر می باشد:

$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} < 0 \rightarrow G_m^E = \Delta G_m - \Delta G_m^{id} \rightarrow \Delta G_m = G_m^E + \Delta G_m^{id} = G_m^E + RT \sum x_i \ln x_i$	
$\left(\frac{\partial^2 [G_m^E + RT \sum x_i \ln x_i]}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} < 0 \rightarrow \left(\frac{\partial^2 G_m^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} + \frac{RT}{x_1 x_2} < 0$	

چون عبارت $\frac{RT}{x_1 x_2}$ همیشه مثبت می باشد باید $\left(\frac{\partial^2 G_m^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} < 0$ باشد تا اینکه یک سامانه دو فازی مایع-مایع

تشکیل شود.

مثال: نشان دهید که شرط ناپایداری $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} < 0$ معادل شرط ناپایداری $\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} < 0$ می باشد.

حل: ΔG_m برابر با $RT \sum x_i \ln(a_i)$ می باشد. با مشتق گیری آن نسبت به کسر مولی جزء ۱ داریم:

$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} = \ln a_1 + x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} - \ln a_2 + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,P}$	
---	--

از طرفی با توجه به رابطه گیبس دوهم داریم:

$\sum x_i d\bar{G}_i = \sum x_i d\mu_i = \sum x_i d(\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = \sum x_i d \ln a_i = 0$	
$\rightarrow x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \rightarrow x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,P} = 0$	
$x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,P} = -x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}$	

با جایگذاری نتیجه به دست آمده در رابطه ??? داریم:

$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} = \ln a_1 + x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} - \ln a_2 - x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} = \ln a_1 - \ln a_2$	
---	--

با مشتق گیری مجدد نسبت به جزء ۱ داریم:

$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,P}$	
---	--

با جایگذاری رابطه $\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,P} = -\frac{x_1}{x_2} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}$ در رابطه به دست آمده خواهیم داشت:

$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} + \frac{x_1}{x_2} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} \left[1 + \frac{x_1}{x_2}\right] = \frac{1}{x_2} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} < 0$	
--	--

چون x_2 بزرگتر از صفر می باشد باید $\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} < 0$ باشد.

تمرین: نشان دهید که اگر $G_m^E = Ax_1x_2$ باشد آنگاه ناپایداری زمانی اتفاق می افتد که $\frac{A}{RT} > 2$ باشد.

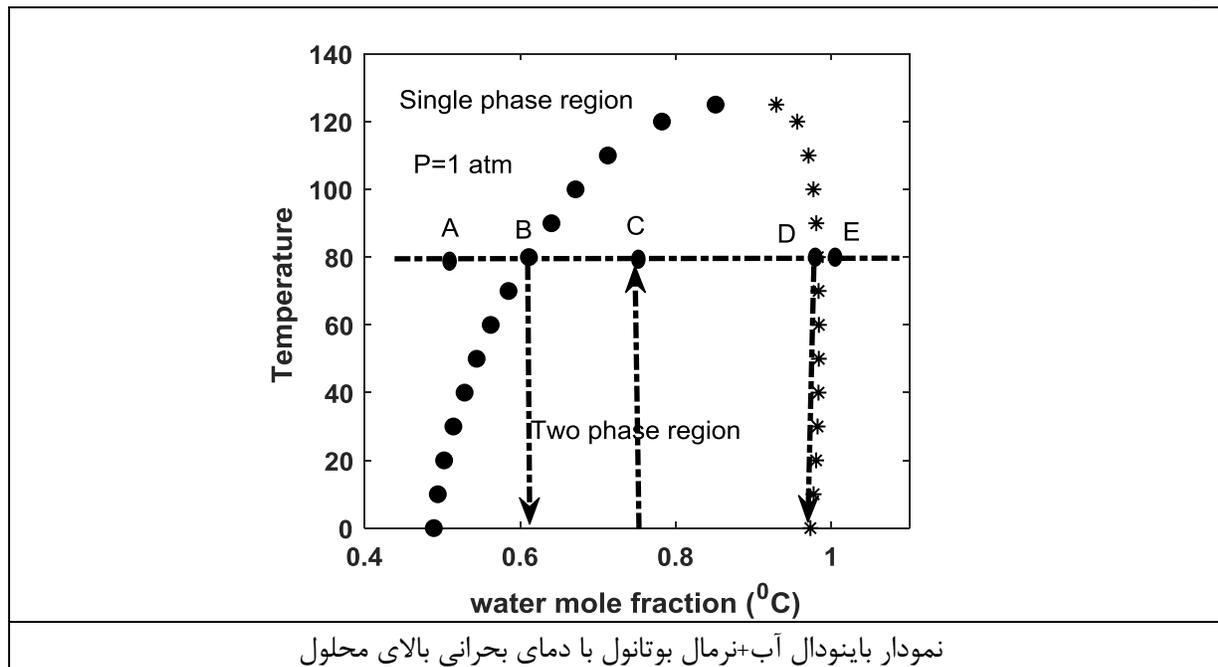
تمرین: در یک مخلوط دو جزئی $\frac{G_m^E}{RT}$ از رابطه زیر به دست می آید. ناحیه ناپایداری و همچنین ترکیب درصد اجزاء در هر فاز (نقاط خط مماس بر منحنی) را محاسبه کنید.

$\frac{G_m^E}{RT} = x_1x_2 \left[1.8 + 0.3(x_1 - x_2) - 0.85(x_1 - x_2)^2\right]$	
---	--

در شکل زیر نمودار باینودال آب+نرمال بوتانول در فشار ۱ atm ترسیم شده است. این دو ماده دارای انحلال پذیری محدود می باشند. با افزایش دما منطقه امتزاج پذیری کاهش می یابد. تا اینکه در T_c (دمای بحرانی محلول^۸) به صفر می رسد. بالاتر از این دما دو مایع کاملاً امتزاج پذیر هستند و تشکیل یک فاز را می دهند. نقطه بحرانی در بالای منطقه دو فازی نشان داده شده در شکل به نقطه بحرانی بخار-مایع یک جسم خالص شباهت دارد. در هر دو مورد با

⁸ Critical solution temperature

نزدیک شدن به دمای بحرانی خواص هر دو فاز بیشتر و بیشتر به هم نزدیک تر شده تا اینکه در دمای بحرانی تفاوت بین دو فاز از بین می رود و سیستم تک فازی به وجود می آید. کسر مولی آب در فاز α با نقطه های سیاه تو پر و کسر مولی آب در فاز β با ستاره نشان داده شده است. برای تفهیم بهتر این نمودار، فرض کنید که از نرمال بوتانول خالص شروع کنیم. این نمودار در فشار 1 atm ترسیم شده است. همچنین خط AE در دمای 80°C ترسیم شده است. با اضافه کردن آب به نرمال بوتانول یک محلول رقیق تک فازی آب در نرمال بوتانول خواهیم داشت (تمامی نقاط قبل از نقطه D). با اضافه کردن بیشتر آب به نرمال بوتانول به نقطه B خواهیم رسید که این نقطه حداکثر حلالیت آب در نرمال بوتانول می باشد. این نقطه در آزمایشگاه با ابری شدن (کدر شدن) محلول قابل تشخیص می باشد. با اضافه کردن بیشتر آب به نرمال بوتانول وارد ناحیه دو فازی می شویم (به عنوان مثال نقطه C). کسر مولی کلی آب (مول کل آب به مول کل نرمال بوتانول) در این نقطه برابر 0.75 می باشد. کسر مولی اجزاء در فازهای α و β به ترتیب با نقطه B و D تعیین می شود. کسر مولی آب در فاز α برابر 0.62 و کسر مولی آب در فاز β برابر 0.92 می باشد. یعنی در فاز α نرمال بوتانول در آب حل شده است. آب حلال و نرمال بوتانول حل شونده می باشد. در فاز β نرمال بوتانول در آب حل شده است و آب حلال و نرمال بوتانول حل شونده می باشد. مقدار نسبی هر فاز از قاعده اهرم به دست می آید و چون مقدار اولیه هر جزء را داریم می توان مول هر جزء در هر فاز را تعیین کرد. با توجه به اینکه تعداد درجات آزادی با مشخص بودن T و P برابر صفر است انتظار داشتیم که حالت شدتی سیستم را تعیین کنیم. همچنین با توجه به تئوری دوهم دو درجه آزادی مربوط به دو متغیر شدتی بوده و باید بتوان جرم هر جزء در هر فاز را تعیین کرد. با افزایش بیشتر آب به نرمال بوتانول به نقطه D می رسیم. در این نقطه حداکثر مقدار نرمال بوتانول در آب حل می شود. در آزمایشگاه این نقطه با شفاف شدن محلول همراه می باشد. با افزایش بیشتر آب به نرمال بوتانول وارد ناحیه شفاف تک فازی E خواهیم شد. منطقه دو فازی نشان داده شده به فاصله امتزاج پذیری⁹ مرسوم است.



⁹ Miscibility gaps

مثال: اگر ۳ mol آب با ۱ mol نرمال بوتانول در دمای 80°C و فشار ۱ atm تکان داده شوند. تعداد مول آب و نرمال بوتانول در هر فاز را محاسبه کنید.

حل: کسر مولی کلی آب برابر $\frac{3}{3+1} = 0.75$ می‌باشد. این کسر مولی در منطقه دو فازی قرار دارد. دو فاز را با α و β نشان می‌دهیم. در دمای 80°C یک خط اتصال بین دو فاز ترسیم می‌کنیم. در فاز α کسر مولی آب برابر 0.62 و در فاز β کسر مولی آب برابر 0.98 می‌باشد. موازنه جرم اجزاء و کل را می‌نویسیم. آب را جزء ۱ و نرمال بوتانول را جزء ۲ در نظر می‌گیریم.

$n^{\alpha} + n^{\beta} = 4 \text{ mol}$	
$n_1 = n_1^{\alpha} + n_1^{\beta} = x_1^{\alpha} n^{\alpha} + x_1^{\beta} n^{\beta} = x_1^{\alpha} n^{\alpha} + x_1^{\beta} (4 - n^{\alpha}) = 3 \text{ mol}$	

با جایگذاری کسر مولی‌ها داریم:

$(0.62)n^{\alpha} + (0.98)(4 - n^{\alpha}) = 3 \text{ mol} \rightarrow n^{\alpha} = 2.56 \text{ mol}$	
$n^{\beta} = 4 - 2.56 = 1.44 \text{ mol}$	

با استفاده از کسر مولی در هر فاز و مول کل هر فاز، مول هر جزء در هر فاز به دست می‌آید:

$n_1^{\alpha} = x_1^{\alpha} n^{\alpha} = (0.62)(2.56) = 1.59 \text{ mol}$	
$n_1^{\beta} = x_1^{\beta} n^{\beta} = n_1 - n_1^{\alpha} = 3 - 1.59 = 1.41 \text{ mol}$	

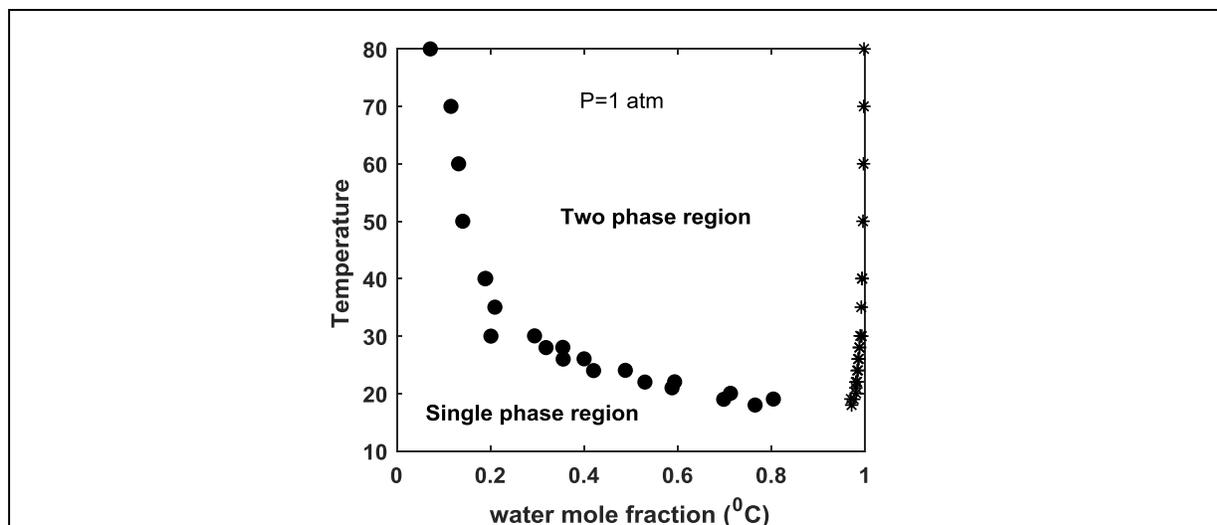
با استفاده از مول‌های هر فاز داریم:

$n^{\alpha} = n_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} \rightarrow n_2^{\alpha} = n^{\alpha} - n_1^{\alpha} = 2.56 - 1.59 = 0.97 \text{ mol}$	
$n^{\beta} = n_1^{\beta} + n_2^{\beta} \rightarrow n_2^{\beta} = n^{\beta} - n_1^{\beta} = 1.44 - 1.41 = 0.03 \text{ mol}$	

اکثر مواد نمودار مشابه نمودار آب و نرمال بوتانول را دارند. این نمودارها دارای دمای بحرانی بالای محلول^{۱۰} می‌باشند. در این نمودارها با افزایش دما فاصله امتزاج‌پذیری کاهش می‌یابد تا نهایتاً در دماهای بالا تنها یک فاز پایدار حضور خواهد داشت. در برخی از مواد خاص مانند آب+تری اتیل آمین با افزایش انحلال‌پذیری کاهش می‌یابد. یعنی با کاهش دما فاصله امتزاج‌پذیری محدودتر می‌شود. این مواد دارای دمای بحرانی پائین محلول^{۱۱} می‌باشند. دیگرام داده‌های آزمایشگاهی باینودال آب+تری اتیل آمین در شکل زیر نشان داده شده است. دلیل این رفتار افزایش پیوند هیدروژنی بین آب و تری اتیل آمین در اثر کاهش دما می‌باشد.

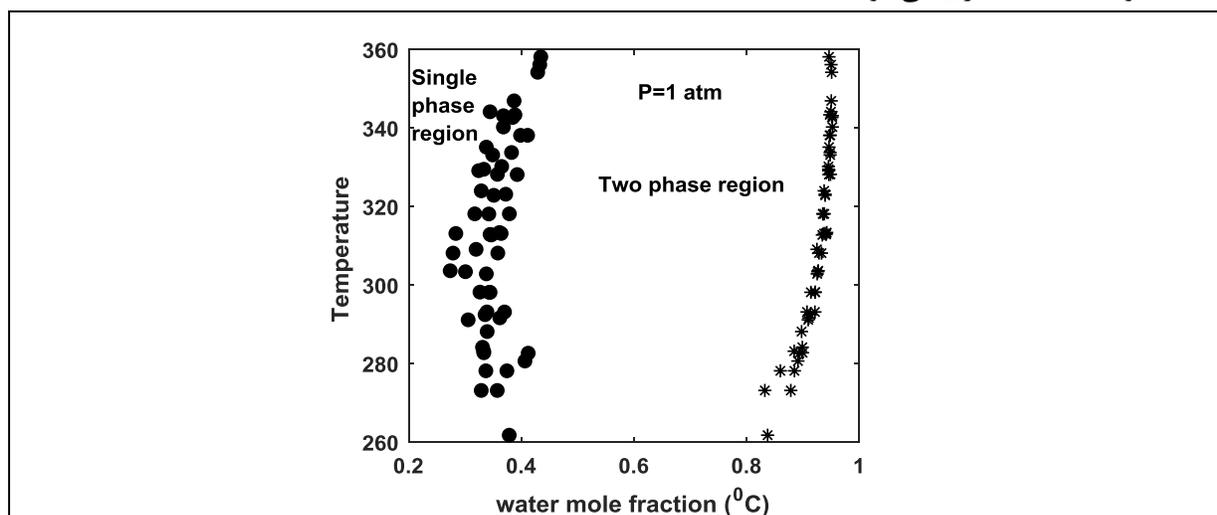
¹⁰ Upper critical solution temperature (UCST)

¹¹ Lower critical solution temperature (LCST)



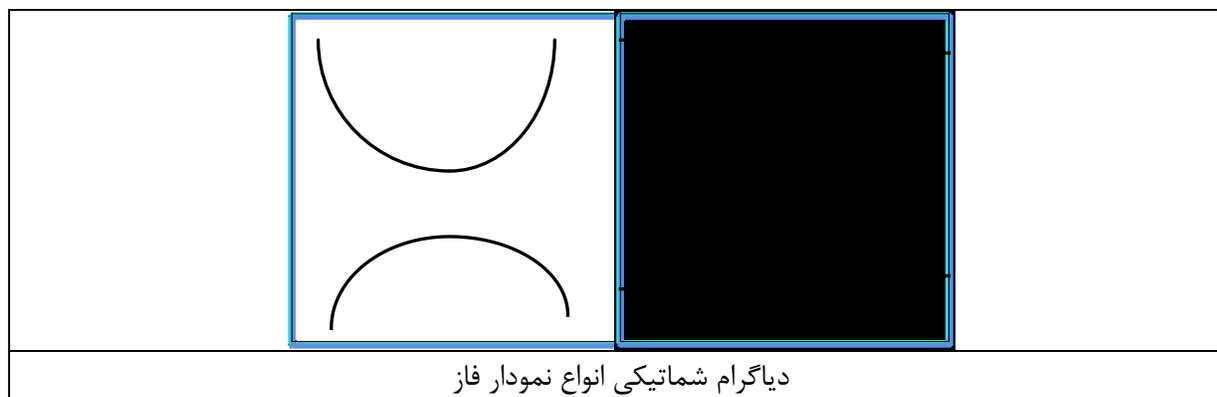
نمودار باینودال آب+تری اتیل آمین با دمای بحرانی پائین محلول

ترکیب بعضی از مواد رفتار پیچیده تری را از خود نشان می دهد که ترکیبی از نمودارهایی با UCST و LCST می باشد. به عنوان مثال مس توان سیستم آب+متیل اتیل کتون را نام برد. نمودار باینودال این سیستم در شکل زیر نشان داده شده است. در این سامانه ها با کاهش یا افزایش دما فاصله امتزاج پذیری محدود کاهش می باشد و در UCST و LCST تک فازی می شوند.



نمودار باینودال آب+متیل اتیل کتون با دمای بحرانی پائین محلول و دمای بحرانی بالای محلول

نوع دیگری از رفتار فازی وجود دارد که متفاوت به سه مورد ذکر شده می باشد و بیشتر در محلول های پلیمری اتفاق می افتد. شکل زیر دیاگرام شماتیکی رفتاری فازی چنین سامانه هایی را نشان می دهد.



تبادل مایع-مایع در سامانه‌های سه جزئی

برای یک سیستم سه جزئی تعداد درجات آزادی برابر $f=3-P+2=5-P$ به دست می‌آید. چون حداقل یک فاز وجود دارد تعداد درجات آزادی برابر $f=4-P$ می‌شود. برای نشان دادن نمودار فاز نیاز به یک فضای چهار بعدی می‌باشد که ترسیم آن امکان‌پذیر نیست. اولین متغیر شدتی که در مایعات می‌توان ثابت در نظر گرفت فشار است. فشار بر خواص ترمودینامیکی مایعات و جامدات اثر قابل توجه ندارد. در نتیجه تعداد درجات آزادی برابر $f=3-P$ می‌شود. برای نشان دادن نمودار فاز نیاز به یک فضای سه بعدی می‌باشد که ترسیم آن کمی مشکل می‌باشد و باید متغیر شدتی دیگری را نیز ثابت در نظر گرفت. اگر دما ثابت در نظر گرفته شود در این صورت تعداد درجات آزادی از رابطه $f=2-P$ به دست می‌آید. در این صورت می‌توان نمودار سه جزئی را در یک فضای دوبعدی ترسیم کرد. برای ترسیم این نوع منحنی‌ها دو روش وجود دارد که عبارت‌اند از:

۱- استفاده از مثلث قائم‌الزاویه به متغیرهای x_A و x_B بر روی دو محور آن.

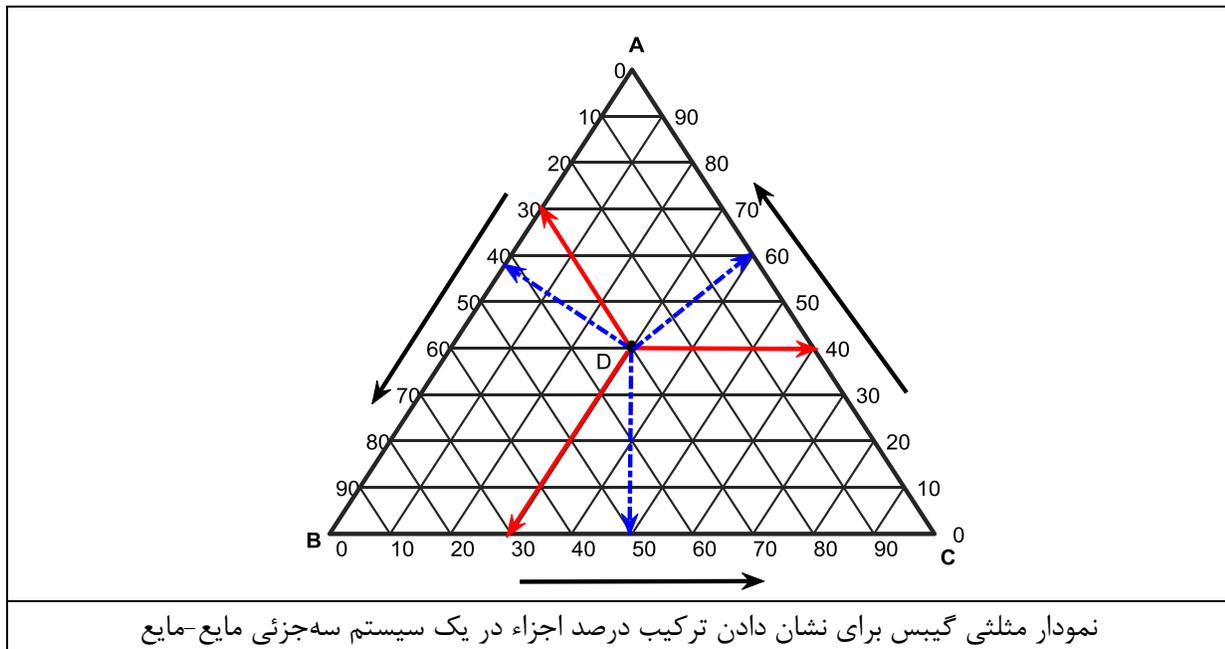
۲- استفاده از مثلث متساوی‌الاضلاع و نشان دادن x_A ، x_B و x_C بروی اضلاع آن.

گیس استفاده از الگوی مثلث متساوی‌الاضلاع را ارائه داد که برای سامانه‌های سه تایی یک روش استاندارد می‌باشد. نمونه‌ای از مثلث متساوی‌الاضلاع در شکل زیر نشان داده شده است. سیستم مختصات مثلثی به صورت زیر می‌باشد. نقاط گوشه مثلث گونه خالص A ، B و C می‌باشند. گوشه بالا A خالص، گوشه سمت چپ B خالص و گوشه سمت راست C خالص می‌باشد. نقاط روی اضلاع از دو جزء تشکیل شده‌اند. ضلع سمت راست از دو جزء A و C ، ضلع سمت چپ از دو جزء A و B و ضلع سمت پایین از دو جزء B و C تشکیل شده است. جهت فلش‌های کنار اضلاع جهت افزایش گونه‌ها را نشان می‌دهند. یعنی در ضلع سمت راست در جهت فلش درصد A از صفر به صد تغییر می‌کند. در ضلع سمت چپ B در جهت فلش از صفر به صد تغییر می‌کند. تمامی نقاط داخل مثلث از سه جزء تشکیل شده‌اند. فرض کنید که یک نقطه دلخواه مثل D در داخل این مثلث وجود داشته باشد. برای تعیین ترکیب درصد اجزاء در این نقطه از دو روش می‌توان استفاده کرد که عبارت‌اند از:

۱- از نقطه D خطوط عمود بر اضلاع را ترسیم می‌کنیم که طول این اضلاع نشان دهنده کسر مولی آن گونه می‌باشد.

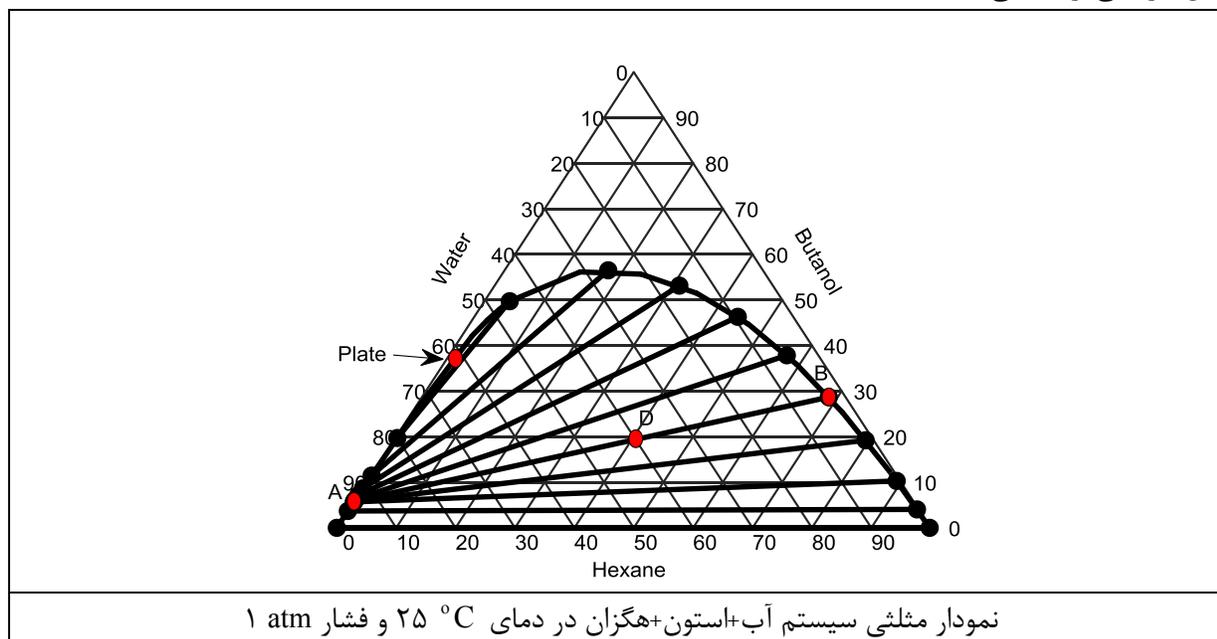
۲- از نقطه D سه خط با زاویه ۱۲۰ درجه ترسیم می‌کنیم. کسر مولی که این خطوط قطع می‌کنند برابر کسر مولی اجزای تشکیل دهنده نقطه D می‌باشند. به عنوان مثال کسر مولی نقطه D برابر با ۰/۴ از A، ۰/۳ از B و ۰/۳ از C می‌باشد.

در یک نمودار مثلثی هر ترکیبی از سیستم را می‌توان با استفاده از یک نقطه روی آن نشان داد. در این شکل خطوط به موازات هر ضلع ترسیم می‌شود. ترکیب کلی A بر روی هر خط موازی با BC ثابت می‌باشد. در مورد ترکیب کلی B و C نیز صادق می‌باشد. ضلع AC از سیستم دو تایی A+C، ضلع AB از سیستم دو تایی A+B و ضلع BC از سیستم دو تایی B+C تشکیل شده است.



نمودار مثلثی سیستم آب+استون+هگزان در دمای 25°C و فشار ۱ atm در شکل زیر نشان داده شده است. در گوشه مثلث (جسم خالص)، $C=1$ ، $P=1$ و $f=0$ می‌باشد. در روی اضلاع $C=2$ ، $P=1$ و $f=1$ می‌باشد. با مشخص شدن کسر مولی یکی از اجزاء تمامی خواص شدتی را می‌توان تعیین کرد. در ناحیه تک فازی $C=3$ ، $P=1$ و $f=2$ می‌باشد. در نتیجه باید دو مورد از کسر مولی‌های مشخص شود تا تمامی خواص شدتی معین شود. در داخل محدوده دو فازی $C=3$ ، $P=2$ و $f=1$ می‌باشد. با مشخص شدن کسر مولی یکی از اجزاء خواص شدتی سیستم مشخص خواهد شد. مجهولات مسئله ۶ مورد می‌باشد که شامل کسر مولی سه جزء در دو فاز α و β می‌باشد. معادلات شامل برابری پتانسیل‌های شیمیایی هر گونه در دو فاز α و β (سه معادله) و مجموع کسر مولی‌ها در هر فاز که باید برابر یک باشد. در مجموع ۵ معادله وجود دارد که با معلوم بودن یکی از کسر مولی‌ها تعداد معادلات و مجهولات با هم برابر می‌شوند. خطوطی که در داخل نمودار دو فازی ترسیم شده است همان نقاط اتصال هستند. نقاط اتصال لزومی ندارد که موازی هم باشند. نقطه‌ای که با plate نام‌گذاری شده است. این نقطه، به نقطه

همگونی^{۱۲} یا نقطه بحرانی هم‌دما مرسوم است. در این نقطه ترکیب درصد هر دو فاز یکسان شده و اختلافی بین دو فاز وجود ندارد و به یک فاز تبدیل می‌شود. فرض کنید که یک خوراک با ترکیب درصد کلی نقطه D وجود دارد. کسر مولی بوتانول، هگزان و آب در خوراک ورودی برابر ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۴ می‌باشد. بعد از هم زدن شدید این خوراک و اجازه دادن به استراحت، دو فاز مایع تشکیل خواهد شد که ترکیب درصد اجزاء در هر فاز از طریق نقاط انتهایی مشخص خواهد شد. کسر مولی بوتانول، هگزان و آب در فاز α به ترتیب برابر ۰/۳، ۰/۶۷ و ۰/۰۳ می‌باشد. این فاز غنی از هگزان می‌باشد. کسر مولی بوتانول، هگزان و آب در فاز β به ترتیب برابر ۰/۰۵۹، ۰/۰۰۰۳ و ۰/۹۴ می‌باشد و این فاز غنی از آب می‌باشد.



مثال: با استفاده از تئوری دوهم نشان دهید که در یک سیستم مایع-مایع با تعداد اجزای C و تعداد فازهای ۲، مشخص شدن T و P برای حل مسئله کافی می‌باشد.

حل: در تئوری دوهم تمامی مجهولات شدتی و مقداری در نظر گرفته می‌شوند. باید به این نکته توجه کرد که در تئوری دوهم مقادیر اولیه تمامی گونه‌ها باید مشخص باشد. در قانون فازی گیبس فقط متغیرهای شدتی در حال تعادل مجهول می‌باشند. مجهولات شامل P، T، مقدار فاز α (L^α)، مقدار فاز β (L^β)، کسر مولی اجزاء در فاز C (α) (مورد) و کسر اجزاء در فاز β (مورد) می‌باشد. اطلاعات مسئله شامل برابری پتانسیل‌های شیمیایی هر گونه در دو فاز α و β (مورد)، مجموع کسر مولی‌ها در فاز α (یک معادله)، مجموع کسر مولی‌ها در فاز β (یک معادله) و موازنه جرم برای گونه i (مورد). باید دقت کرد که موازنه جرم کل یک معادله مستقل نیست و از جمع موازنه جرم اجزاء به دست می‌آید. تعداد درجات آزادی برابر خواهد بود با تعداد مجهولات منهای تعداد معادلات:

$$f = (2C + 4) - (2C + 2) = 2$$

¹² Plate point

همان طور که قبلاً هم اثبات شد جواب تئوری دوهم برابر دو می باشد و در نتیجه با مشخص شدن دما و فشار مسئله قابل حل می باشد. برای حل تعادلات فازی مایع-مایع در نرم افزار ASPEN PLUS از Decanter استفاده می شود. تنها اطلاعات مورد نیاز در Decanter فقط دما و فشار می باشد که با تئوری دوهم سازگاری دارد.

تمرین: دستگاهی شامل آب، استون و دی اتیل اتر را در نظر گرفته و موارد زیر را با نرم افزار ASPEN PLUS انجام دهید (از مدل NRTL استفاده شود):

۱- ترسیم دیاگرام فاز مثلثی

۲- شبیه سازی یک Decanter که خوراک آن آب، استون و دی اتیل اتر به ترتیب برابر ۲۰ kmol/hr، ۴۰ kmol/hr و ۴۰ kmol/hr می باشد. ۲۵ °C و فشار ۱ atm در نظر گرفته شود.

۳- آیا تغییر خوراک ورودی به ۱۰ kmol/hr، ۲۰ kmol/hr و ۲۰ kmol/hr باعث تغییر در کسر مولی اجزاء در فازهای α و β خواهد شد؟ دلیل خود را بیان کنید.

قاعده اهرم برای هر سیستم دوفازی معتبر می باشد و تعداد اجزای سیستم و طبیعت فازها (جامد، مایع یا گاز) اهمیتی ندارد. برای یک سیستم سه جزئی دو فازی می توان قاعده اهرم را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$n^\alpha (x_1^\alpha - x_1) = n^\beta (x_1 - x_1^\beta) \rightarrow n^\alpha L^\alpha = n^\beta L^\beta$	
---	--

که در آن n^α ، n^β ، x_1^α ، x_1^β و x_1 به ترتیب برابر کل مولهای فاز α ، کل مولهای فاز β ، کسر مولی جزء ۱ در فاز α ، کسر مولی جزء ۱ در فاز β و کسر مولی جزء ۱ در خوراک می باشد. L^α و L^β به ترتیب برابر طول خط اتصال از نقطه ای که ترکیب کلی سیستم را مشخص می کند تا نقاطی که ترکیب فازهای α و β را می دهد. در فصل بعدی در مورد نحوه محاسبه تعادلات فازی سامانه های مایع-مایع به صورت مفصل بحث خواهد شد.

در استخراج مایع-مایع^{۱۳} (LLE) که به عنوان استخراج با حلال^{۱۴} یا استخراج شناخته می شود یک خوراک مایع حاوی حداقل دو جزء یا بیشتر با یک فاز مایع دوم که به عنوان حلال^{۱۵} شناخته می شود در تماس قرار می گیرد. حلال مورد استفاده باید تشکیل یک سامانه دو فازی را بدهد. به عبارت دیگر حلال باید با یکی از اجزاء که مقدار زیادی هم دارد غیر قابل امتزاج باشد و باید با یک یا چند جزء به طور کامل امتزاج پذیر باشد. در نتیجه استفاده از حلال باعث جداسازی نسبی اجزاء خوراک می شود. به عبارت دیگر اجزاء بین دو فاز توزیع می شوند. حلال مورد استفاده ممکن است خالص یا مخلوط باشد. اگر خوراک محلول آبی باشد آنگاه حلال باید آلی باشد و اگر خوراک آلی باشد از آب به عنوان حلال استفاده خواهد شد. در مورد استخراج پروتئین ها از محلول آبی که به حلال های آلی حساس هستند و دناچوره می شوند باید از استخراج آبی دوفازی^{۱۶} استفاده کرد.

¹³ Liquid-Liquid extraction

¹⁴ Solvent extraction

¹⁵ Solvent

¹⁶ Aqueous two-phase extraction

استخراج از جامدات^{۱۷} که لیچینگ^{۱۸} هم نامگذاری می شود شامل استخراج ماده مطلوب از جامد توسط حلال می باشد. مانند استخراج مواد روغنی توسط حلال از دانه های روغنی.

اولین واحد صنعتی استخراج در دهه ۱۹۳۰ توسط L. Edeleanu برای جداسازی ترکیبات آروماتیک و گوگرد از کروزن توسط SO₂ در دمای ۱۳- °C صورت گرفت. این کار باعث تولید سوخت کروزن تمیزتر شد. زیرا حضور ترکیبات آروماتیک در نفت سفید باعث ایجاد شعله دود کننده می شود. در نتیجه از آن زمان استخراج مایع-مایع بسیار مهم شد. مثال دیگر شامل جداسازی آروماتیک ها از روغن می باشد زیرامواد آروماتیک در روغن باعث می شود که تغییرات ویسکوزیته روغن نسبت به دما زیاد باشد. صنعت نفت بیشترین حجم عملیات LLE را دارد. به عنوان مثال در دهه ۱۹۶۰ روزانه ۱۰۰۰۰۰ m³ خوراک عملیاتی می شد.

در این فصل استخراج سامانه های سه جزئی در نظر گرفته خواهد شد که اجزاء را به صورت زیر نام گذاری می کنیم:

- حلال (Solvent) که با S یا B نشان داده می شود که در این کتاب ما آن را با B نامگذاری می کنیم.
- حل شونده (Solute) که با C نشان داده می شود.
- جزء همراه (Carrier) که با A نشان داده می شود.

خوراک دارای A و C می باشد و جزء C باید توسط حلال از آن جدا شوند. به عنوان مثال می توان استیک اسید را از آب توسط اتیل استات جداسازی کرد که در نتیجه آب دارای کمی استیک اسید و کمی اتیل استات است که به آن فاز رافینیت (Raffinate) و اتیل استات دارای استیک اسید و کمی آب خواهد بود که به آن فاز اکسترکت (Extract) می گویند. به عبارت دیگر فاز Raffinate غنی از همراه (A) و فاز Extract غنی از حل شونده (C) می باشد. بر حسب میزان امتزاج پذیری اجزاء می توان دو حالت زیر را در نظر گرفت که عبارتند از:

- ۱- A در B حل نشود و بر عکس و در نتیجه Raffinate دارای A و C است و Extract دارای B و C است.
- ۲- حالتی که هر دو فاز Raffinate و Extract دارای هر سه جزء A، B و C باشد که به این ها سیستم های استخراج پذیر گویند و در موارد عملی گزینه دوم رخ می دهد که منحنی های مربوطه در قسمت قبل بررسی شد.

در عمل استخراج A از B به C در یک مرحله رخ نمی دهد و باید از چندین مرحله همانند تقطیر استفاده نمود. در موارد زیر عمل استخراج به عمل تقطیر ارجحیت دارد:

- ۱- حذف آلاینده ها با مقادیر کم. مانند رنگ در چربی های حیوانی و هورمون ها در روغن های حیوانی.
- ۲- حضور یک ماده با نقطه جوش بالا در مقادیر کم در پسماند آبی. مانند بازیابی استیک اسید از استات سلولز.
- ۳- بازیابی مواد حساس به دما در مواردی که استخراج از تقطیر در خلاء هزینه کمتری داشته باشد.
- ۴- جداسازی مخلوط ها بر اساس ساختار شیمیایی ماده تا فراریت نسبی. یعنی مواد دارای تفاوت در ساختار شیمیایی داشته باشند.
- ۵- جداسازی مواد با نقطه جوش و یا نقطه ذوب نزدیک، در صورتیکه اختلاف در حلالیت داشته باشد. به عبارت دیگر ضریب جداسازی نسبی خوبی داشته باشند.

¹⁷ Solid-liquid extraction

¹⁸ Leaching

۶- جداسازی مخلوطهایی که ضریب فراریت نزدیک ۱ دارند و به عبارت دیگر تشکیل آزنوتروپ می دهند. تصمیم گیری نوع عملیات جداسازی در تمامی موارد صنعتی کمترین هزینه برای دستیابی به یک محصول با ویژگی های مشخص بازار هدف می باشد.

مثال صنعتی