

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه گیلان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

استخراج اسید لاکتیک از محیط آبی با استفاده از تری بوتیل آمین رقیق شده

در حلال‌های مختلف و بررسی مدل ترمودینامیکی فازی

از:

فاطمه برجی پی ده

استاد راهنما:

پروفسور حسین قنادزاده گیلانی

استادان مشاور:

پروفسور علی قنادزاده گیلانی

دکتر سید سیامک اشرف تالش

آبان ۱۳۹۳

پدر و مادر عزیزه

اکنون حاصل دستان فستہ تان رمز موفقیتہ شد. بہ فودہ تبریک می گویم کہ شما را داره
و دنیا با همه ی بزرگیش مثل شما را ندارد.

تقدیم بہ پدر و مادر عزیزه

کہ وجودہ جز ہدیہ وجودشان نیست

و تقدیم بہ برادر و خواہر عزیزه

کہ در تمامی لمظات رفیق راہم بودند

سپاس فدای را که هر چه دارم از اوست و بزرگترین امید و یاور در لفظه لفظه زندگیست.

از پدر و مادر دلسوز و مهربانم که در تمام عرصه های زندگی یار و یآوری بی چشم داشت برای من بوده اند و همواره من را غرق در توصیه ها و تشویق های گرمشان کرده اند سپاسگزاری مینمایم. همچنین از برادر عزیزم که همواره تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودش مایه دلگرمی من می باشد و فواید مهربانم که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من است سپاسگزارم و امیدوارم بتوانم در آینده ای نزدیک جوابگوی این همه محبت آنها باشم.

بسی شایسته است از استاد فرهیخته و اندیشمند جناب آقای دکتر مسین قنادزاده که در کمال سعه صدر، با مسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند و همواره راهنما و راه گشای من در اتمام و اكمال پایان نامه بوده اند تقدیر و تشکر نمایم.

بر فود لازم می دانم از استادان بزرگوارم، جناب آقای دکتر علی قناد زاده و جناب آقای دکتر سید سیامک اشرف تالش که زحمت مشاوره این پایان نامه را متقبل شدند و با ارشادات فود مرا در تدوین پایان نامه یاری نمودند، قدردانی و تشکر نمایم. و با تشکر از جناب آقای دکتر داغبندان و دکتر شکراسرای که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند.

با تشکر ویژه از خانم دکتر سعادت، آقای مهندس آزادیان و خانم مهندس علیزاده که از ابتدای کار، مرا صمیمانه و مشفقانه یاری داده اند و با کمک های بی چشمداشتشان، بسیاری از سختی ها را برایم آسان نمودند. و سپاس از تمامی دوستانی که لفظاتی شیرین و به یاد ماندنی را در کنارشان گذراندم.

فدایا توفیق خدمتی سرشار از شور و نشاط و همراه و همسو با علم و دانش و پژوهش جهت رشد و

شکوفایی ایران عزیزمان عنایت بفرما.

عنوان	صفحه
چکیده فارسی	ر
چکیده انگلیسی	ز
فصل اول: مقدمه و تئوری	
مقدمه	۲
فصل دوم: کلیات و مرور منابع	
۱-۲. اسید لاکتیک	۵
۱-۱-۲. کاربرد اسید لاکتیک	۵
۲-۱-۲. روش تولید اسید لاکتیک	۶
۳-۱-۲. روش‌های جداسازی اسید لاکتیک	۶
۲-۲. استخراج مایع-مایع	۷
۱-۲-۲. موارد استفاده از استخراج مایع-مایع	۹
۲-۲-۲. ویژگی‌های یک حلال مناسب	۱۰
۳-۲-۲. نمودارهای فازي	۱۲
۴-۲-۲. قاعده فاز	۱۲
۵-۲-۲. انواع سیستم‌های سه‌جزئی و نمودارهای به کاررفته در عملیات استخراج مایع-مایع	۱۳
۱-۵-۲-۲. دیاگرام مثلث متساوی‌الاضلاع	۱۴
۱-۱-۵-۲-۲. دیاگرام مثلثی و فرآیند استخراج	۱۴
۲-۵-۲-۲. سیستم‌های نوع ۱: سیستم‌های سه‌گانه مایع با حلالیت جزئی یک زوج	۱۵
۳-۵-۲-۲. سیستم‌های نوع ۲: سیستم‌های سه‌گانه مایع با حلالیت جزئی دو زوج	۱۶
۴-۵-۲-۲. سیستم‌های نوع ۳: سیستم‌های سه‌گانه مایع با تشکیل سه قسمت از مایعات مختلط جزئی	۱۷
۵-۵-۲-۲. سیستم‌های نوع ۴: تشکیل فازهای جامد	۱۷
۶-۲-۲. اثر درجه حرارت	۱۸
۷-۲-۲. اثر فشار	۱۸
۳-۲. محلول‌ها	۱۹
۱-۳-۲. محلول‌های ایده‌آل	۱۹
۲-۳-۲. محلول‌های حقیقی	۲۰
۴-۲. تعادل‌های ترمودینامیکی	۲۰

۲۰	۱-۴-۲. معادله گیبس- دوهم
۲۱	۲-۴-۲. تعادل‌های فازي و فوگاسيته
۲۳	۳-۴-۲. معادله‌های ترمودینامیکی
۲۴	۱-۳-۴-۲. مدل NRTL
۲۶	۲-۳-۴-۲. مدل UNIQUAC
۲۹	۵-۲. استخراج‌کننده‌ها
۳۰	۱-۵-۲. استخراج‌کننده‌های دارای اکسیژن دهنده متصل به کربن
۳۰	۲-۵-۲. استخراج‌کننده‌های دارای اکسیژن دهنده متصل به فسفر
۳۱	۳-۵-۲. استخراج‌کننده‌های آمین‌های آلیفاتیک با وزن ملکولی زیاد
۳۳	۶-۲. رقیق‌کننده
۳۵	۷-۲. پارامترهای مؤثر در فرآیند استخراج اسیدها
۳۶	۱-۷-۲. اثر pH محلول‌های آبی
۳۶	۲-۷-۲. اثر دما
۳۷	۸-۲. بازده استخراج
۳۷	۱۰-۲. مروری بر مقالات صورت گرفته در رابطه با استخراج اسید لاکتیک توسط حلال

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۴۳	۱-۳. مواد آزمایشگاهی
۴۳	۱-۱-۳. اسید لاکتیک
۴۴	۲-۱-۳. تری‌بوتیل‌آمین
۴۴	۳-۱-۳. پارازیلین
۴۴	۴-۱-۳. بنزیل‌الکل
۴۵	۲-۳. دستگاه و روش‌های آزمایشگاهی
۴۵	۱-۲-۳. سل اندازه‌گیری تعادل‌های مایع - مایع
۴۵	۲-۲-۳. تعیین منحنی حلالیت یا بینودال
۴۷	۳-۲-۳. تعیین خطوط رابط و درصد‌های تعادلی
۴۷	۴-۲-۳. آماده‌سازی مخلوط استخراج‌کننده و رقیق‌کننده به عنوان حلال برای فرآیند استخراج
۴۷	۱-۴-۲-۳. آنالیز مخلوط‌های سه‌جزئی (آب + اسید + حلال آلی) با کارل فیشر ، رفاکومتر و HPLC

۵۲	۳-۳. سازگاری داده‌های تجربی خطوط رابط.....
۵۳	۴-۳. شبیه‌سازی و مدل‌سازی.....
۵۴	۳-۴-۱. آشنایی با نرم‌افزار Aspen.....

فصل چهارم: نتایج تجربی و نظری

۵۶	۴-۱. بخش اول: حلال خالص (بنزیل الکل و پارازایلن).....
۵۶	۴-۱-۱. نتایج تجربی منحنی حلالیت.....
۶۳	۴-۱-۲. نتایج خطوط رابط.....
۶۶	۴-۱-۳. شبیه‌سازی داده‌های تجربی خطوط رابط.....
۷۵	۴-۱-۴. ضریب توزیع و فاکتور جداسازی.....
۷۸	۴-۱-۵. سازگاری داده‌های تجربی خطوط رابط.....
۸۱	۴-۲. بخش دوم: مخلوط تری‌بوتیل‌آمین با رقیق‌کننده‌های بنزیل‌الکل یا پارازایلن به عنوان حلال.....
۸۱	۴-۲-۱. بررسی اثر درصد استخراج‌کننده تری‌بوتیل‌آمین.....
۸۳	۴-۲-۲. ضریب توزیع و درصد استخراج.....
۸۶	۴-۲-۳. بررسی اثر pH فاز آبی.....

فصل پنجم: بحث و نتیجه‌گیری

۸۹	۵-۱. بحث و نتیجه‌گیری.....
۸۹	۵-۱-۱. بخش اول: سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + حلال) در دماهای مختلف.....
۹۳	۵-۱-۲. بخش دوم: سیستم چهارجزئی (آب + اسید لاکتیک + استخراج‌کننده + رقیق‌کننده).....
۹۶	۵-۲. پیشنهادات.....
۹۷	مراجع.....
۱۰۵	ضمائم.....

- جدول ۱-۲. حلال ها و استخراج کننده های استفاده شده توسط محققین در جداسازی اسید لاکتیک..... ۴۱
- جدول ۱-۳. خواص فیزیکی اسید لاکتیک..... ۴۴
- جدول ۲-۳. خواص فیزیکی حلال های به کار برده شده..... ۴۵
- جدول ۱-۴. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم {آب + اسید لاکتیک + بنزیل الکل} در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین..... ۵۷
- جدول ۲-۴. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم {آب + اسید لاکتیک + بنزیل الکل} در دمای ۳۰۸/۱ کلوین..... ۵۸
- جدول ۳-۴. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم {آب + اسید لاکتیک + بنزیل الکل} در دمای ۳۱۸/۱۵ کلوین..... ۵۹
- جدول ۴-۴. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم {آب + اسید لاکتیک + پارازایلن} در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین..... ۶۰
- جدول ۵-۴. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم {آب + اسید لاکتیک + پارازایلن} در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین..... ۶۱
- جدول ۶-۴. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم {آب + اسید لاکتیک + پارازایلن} در دمای ۳۱۸/۱۵ کلوین..... ۶۲
- جدول ۸-۴. داده های تجربی خطوط رابط (کسر وزنی) برای سیستم {آب + اسید لاکتیک + بنزیل الکل} در دماهای مختلف..... ۶۵
- جدول ۹-۴. داده های تجربی خطوط رابط (کسر وزنی) برای سیستم {آب + اسید لاکتیک + پارازایلن} در دماهای مختلف..... ۶۶
- جدول ۱۰-۴. پارامترهای ساختاری UNIQUAC برای سیستم های سه جزئی (آب + اسید لاکتیک + حلال)..... ۶۶
- جدول ۱۱-۴. داده های UNIQUAC و NRTL ($\alpha=0.3$) خطوط رابط (کسر وزنی) برای سیستم (آب + لاکتیک اسید + بنزیل الکل) در دماهای مختلف..... ۶۷
- جدول ۱۲-۴. داده های UNIQUAC و NRTL ($\alpha=0.2$) خطوط رابط (کسر وزنی) برای سیستم (آب + لاکتیک اسید + پارازایلن) در دماهای مختلف..... ۶۸
- جدول ۱۳-۴. پارامترهای برهمکنش دوجزئی NRTL ($\alpha=0.3$) برای سیستم سه جزئی {آب + اسید لاکتیک + بنزیل الکل} در دماهای مختلف..... ۷۰
- جدول ۱۴-۴. پارامترهای برهمکنش دوجزئی UNIQUAC برای سیستم سه جزئی {آب + اسید لاکتیک + بنزیل الکل} در دماهای مختلف..... ۷۰
- جدول ۱۵-۴. پارامترهای برهمکنش دوجزئی NRTL ($\alpha=0.2$) برای سیستم سه جزئی {آب + اسید لاکتیک + پارازایلن} در دماهای مختلف..... ۷۱
- جدول ۱۶-۴. پارامترهای برهمکنش دوجزئی UNIQUAC برای سیستم سه جزئی {آب + اسید لاکتیک + پارازایلن} در دماهای مختلف..... ۷۱

- جدول ۴-۱۷. ضرایب توزیع آب و اسید لاکتیک و فاکتور انتخاب‌پذیری بنزیل‌الکل در دماهای مختلف..... ۷۶
- جدول ۴-۱۸. ضرایب توزیع آب و اسید لاکتیک و فاکتور انتخاب‌پذیری پارازایلن در دماهای مختلف..... ۷۷
- جدول ۴-۱۹. ثابت‌های معادله اتمر-توبیاس و هند، برای سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) در دماهای مختلف..... ۷۸
- جدول ۴-۲۰. ثابت‌های معادله اتمر-توبیاس و هند، برای سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + پارازایلن) در دماهای مختلف..... ۷۸
- جدول ۴-۲۱. داده‌های تجربی کسر وزنی اسید لاکتیک در فاز آبی و آلی برای سیستم { آب + اسید لاکتیک + حلال(تری بوتیل آمین + بنزیل‌الکل) } در غلظت‌های مختلف آمین..... ۸۲
- جدول ۴-۲۲. داده‌های تجربی کسر وزنی اسید لاکتیک در فاز آبی و آلی برای سیستم { آب + اسید لاکتیک + حلال(تری بوتیل آمین + پارازایلن) } در غلظت‌های مختلف آمین..... ۸۲
- جدول ۴-۲۳. ضرایب توزیع و درصد استخراج در غلظت‌های مختلف آمین در رقیق‌کننده بنزیل‌الکل..... ۸۴
- جدول ۴-۲۴. ضرایب توزیع و درصد استخراج در غلظت‌های مختلف آمین در رقیق‌کننده پارازایلن..... ۸۵
- جدول ۴-۲۶. تأثیر pH روی درصد استخراج توسط رقیق‌کننده پارازایلن، در غلظت ۸۰ درصد وزنی آمین (کسر وزنی اولیه اسید لاکتیک = ۰/۲۵ و دما = ۲۹۸/۱۵°K)..... ۸۷
- جدول ۵-۱. مقایسه فاکتور جداسازی حلال‌ها و ضریب توزیع اسید لاکتیک برای سیستم‌های مورد بررسی در دماهای بهینه..... ۹۰
- جدول ۵-۲. مقایسه RMSD مدل‌های NRTL و UNIQUAC در شبیه‌سازی داده‌های سیستم مورد بررسی..... ۹۰
- جدول ۵-۳. مقایسه درصد استخراج برای رقیق‌کننده‌های بنزیل‌الکل و پارازایلن در غلظت‌های مختلف آمین (کسر وزنی اولیه اسید لاکتیک = ۰/۲۵ و دما = ۲۹۸/۱۵°K)..... ۹۴
- جدول ۵-۴. مقایسه درصد استخراج برای رقیق‌کننده‌های بنزیل‌الکل و پارازایلن در pHهای مختلف (کسر وزنی اولیه اسید لاکتیک = ۰/۲۵ و دما = ۲۹۸/۱۵°K)..... ۹۵

- شکل ۱-۲. نمای کلی از فرآیند استخراج مایع-مایع..... ۷
- شکل ۲-۲ قیف جداکننده..... ۸
- شکل ۳-۲ سل شیشه ای ۸
- شکل ۴-۲. اثر حلالیت حلال در استخراج..... ۱۱
- شکل ۵-۲. مختصات مثلثی در دیاگرام مثلث متساوی الاضلاع..... ۱۴
- شکل ۶-۲. مختصات دیاگرام مثلثی و فرآیند استخراج..... ۱۴
- شکل ۷-۲. سیستم سه جزئی نوع ۱..... ۱۶
- شکل ۸-۲. سیستم سه جزئی نوع ۲..... ۱۶
- شکل ۹-۲. سیستم سه جزئی نوع ۳..... ۱۷
- شکل ۱۰-۲. سیستم سه جزئی شامل یک جزء جامد..... ۱۷
- شکل ۱۱-۲. اثر درجه حرارت روی تعادل سیستم سه جزئی..... ۱۸
- شکل ۱۲-۲. محلول ایده‌آل..... ۱۹
- شکل ۱۳-۲. دو نوع سلول با توجه به تئوری دو مایعی اسکات در مخلوط دوجزئی..... ۲۴
- شکل ۱-۳. ساختار مولکولی اسیدلاکتیک..... ۴۳
- شکل ۲-۳. نمای سیستم آزمایشگاهی تعادل مایع-مایع..... ۴۵
- شکل ۳-۳. نمای سیستم برای تعیین نمودار حلالیت به روش ابری شدن..... ۴۶
- شکل ۴-۳. دستگاه کارل- فیشر..... ۴۸
- شکل ۵-۳. دستگاه رفرکتومتر..... ۴۹
- شکل ۶-۳. دستگاه HPLC..... ۵۲
- شکل ۱-۴. منحنی حلالیت سیستم (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) بر حسب کسر وزنی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین..... ۵۷
- شکل ۲-۴. منحنی حلالیت سیستم (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) بر حسب کسر وزنی در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین..... ۵۸
- شکل ۳-۴. منحنی حلالیت سیستم (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) بر حسب کسر وزنی در دمای ۳۱۸/۱۵ کلوین..... ۵۹
- شکل ۴-۴. منحنی حلالیت سیستم (آب + اسید لاکتیک+پارازایلن) بر حسب کسر وزنی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین..... ۶۰
- شکل ۵-۴. منحنی حلالیت سیستم (آب + اسید لاکتیک+پارازایلن) بر حسب کسر وزنی در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین..... ۶۱
- شکل ۶-۴. منحنی حلالیت سیستم ((آب + اسید لاکتیک+پارازایلن) بر حسب کسر وزنی در دمای ۳۱۸/۱۵ کلوین..... ۶۲
- شکل ۷-۴. منحنی کالیبراسیون آب در فاز غنی از آب برای سیستم {آب+ اسید لاکتیک+ بنزیل‌الکل} در دماهای مختلف..... ۶۴
- شکل ۸-۴. منحنی کالیبراسیون آب در فاز غنی از آب برای سیستم { آب+ اسید لاکتیک+ پارازایلن } در دماهای مختلف..... ۶۴
- شکل ۹-۴. دیاگرام فازی سیستم سه جزئی (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین..... ۷۲

- شکل ۴-۱۰. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین..... ۷۲
- شکل ۴-۱۱. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) در دمای ۳۱۸/۱۵ کلوین..... ۷۳
- شکل ۴-۱۲. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + پارازایلین) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین..... ۷۳
- شکل ۴-۱۳. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + پارازایلین) در دمای ۳۰۸/۱۵ کلوین..... ۷۴
- شکل ۴-۱۴. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + پارازایلین) در دمای ۳۱۸/۱۵ کلوین..... ۷۴
- شکل ۴-۱۵. تغییرات فاکتور انتخاب‌پذیری حلال بنزیل‌الکل به صورت تابعی از کسروزی اسید لاکتیک در فاز آبی در دماهای مختلف..... ۷۶
- شکل ۴-۱۶. تغییرات فاکتور انتخاب‌پذیری حلال پارازایلین به صورت تابعی از کسروزی اسید لاکتیک در فاز آبی در دماهای مختلف..... ۷۷
- شکل ۴-۱۷. نمودار اتمر-توبیاس برای سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) در دماهای مختلف..... ۷۹
- شکل ۴-۱۸. نمودار هند برای سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) در دماهای مختلف..... ۷۹
- شکل ۴-۱۹. نمودار اتمر-توبیاس برای سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + پارازایلین) در دماهای مختلف..... ۸۰
- شکل ۴-۲۰. نمودار هند برای سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + پارازایلین) در دماهای مختلف..... ۸۰
- شکل ۴-۲۱. تغییرات درصد استخراج به صورت تابعی از کسروزی اسید لاکتیک در فاز آبی در غلظت‌های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی آمین در رقیق‌کننده بنزیل‌الکل..... ۸۴
- شکل ۴-۲۲. تغییرات درصد استخراج به صورت تابعی از کسروزی اسید لاکتیک در فاز آبی در غلظت‌های ۲۰، ۵۰ و ۸۰ درصد وزنی آمین در رقیق‌کننده پارازایلین..... ۸۵
- جدول ۴-۲۵. تأثیر pH روی درصد استخراج توسط رقیق‌کننده بنزیل‌الکل، در غلظت ۳۰ درصد وزنی آمین (کسر وزنی اولیه اسید لاکتیک = ۰/۲۵ و دما = ۲۹۸/۱۵°K)..... ۸۶
- شکل ۴-۲۳. تغییرات درصد استخراج در pH های مختلف در غلظت ۳۰ درصد وزنی آمین در رقیق‌کننده بنزیل‌الکل (کسر وزنی اولیه اسید لاکتیک = ۰/۲۵ و دما = ۲۹۸/۱۵°K)..... ۸۶
- شکل ۴-۲۴. تغییرات درصد استخراج در pH های مختلف در غلظت ۸۰ درصد وزنی آمین در رقیق‌کننده پارازایلین، (کسر وزنی اولیه اسید لاکتیک = ۰/۲۵ و دما = ۲۹۸/۱۵°K)..... ۸۷
- شکل ۵-۱. مقایسه منحنی حلالیت سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) در دماهای مختلف..... ۹۱
- شکل ۵-۲. مقایسه منحنی حلالیت سیستم سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + پارازایلین) در دماهای مختلف..... ۹۱
- شکل ۵-۳. مقایسه تغییرات فاکتور جداسازی حلال‌های بنزیل‌الکل و پارازایلین به صورت تابعی از کسر وزنی اسید لاکتیک در فاز آبی به ترتیب در دماهای بهینه ۳۰۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵ کلوین..... ۹۲
- شکل ۵-۶. مقایسه تغییرات درصد استخراج برای رقیق‌کننده‌های بنزیل‌الکل و پارازایلین در pH های مختلف (کسر وزنی اولیه اسید لاکتیک = ۰/۲۵ و دما = ۲۹۸/۱۵°K)..... ۹۵

« فهرست علائم »

A, B	ثابت های معادله اتمر - توبیاس
A', B'	ثابت های معادله هند
a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji}	انرژی برهمکنش بین مولکولی i - j
D_2	ضریب توزیع اسید
D_1	ضریب توزیع آب
E	بازده استخراج
g_{ij} , g_{ji}	پارامترهای برهمکنش دوجزئی NRTL
u_{ij} , u_{ji}	پارامترهای برهمکنش دوجزئی UNIQUAC
n_d (n)	شاخص رفرکتومتر
q' و q r'	ثابت های مربوط به ساختار مولکولی
R^2	ضریب خطی سازی
S	فاکتور جداسازی
T_{boil}	نقطه جوش
T_c	دمای بحرانی
T_{fus}	نقطه ذوب
W_O	غلظت حل شونده در فاز آلی
W_a	غلظت حل شونده اولیه در فاز آبی
W_{11}	کسر وزنی آب در فاز آبی
W_{21}	کسر وزنی اسید در فاز آبی
W_{31}	کسر وزنی حلال در فاز آبی
W_{13}	کسر وزنی آب در فاز آلی
W_{23}	کسر وزنی اسید در فاز آلی
W_{33}	کسر وزنی حلال در فاز آلی
Z	عدد همسایگی
ρ	دانسیته
τ_{ij} τ_{ji}	پارامترهای قابل تنظیم برای هر جفت دوتایی
α_{ji}	پارامتر غیر تصادفی بودن NRTL
Φ_{ji}	قطعه جزئی
θ_{ji}	کسر سطح موضعی
γ_i	ضریب فعالیت جزء i
μ_i	پتانسیل شیمیایی جزء i
α	مشخصه غیر تصادفی بودن مخلوط

چکیده

استخراج اسید لاکتیک از محیط آبی با استفاده از تری بوتیل آمین رقیق شده در حلال‌های مختلف و بررسی مدل ترمودینامیکی فازی

فاطمه برجی پی ده

در این تحقیق، استخراج اسید لاکتیک از محلول آبی توسط حلال‌های مختلف، در حضور و عدم حضور تری بوتیل آمین، مطالعه شد. ابتدا، حلال‌های آلی، شامل بنزیل‌الکل و پارازایلن، بدون استخراج کننده استفاده شد. داده‌های تعادل مایع-مایع برای سیستم‌های سه‌جزئی (آب + اسید لاکتیک + بنزیل‌الکل) و (آب + اسید لاکتیک + پارازایلن) در دماهای ۲۹۸/۱۵، ۳۰۸/۱۵ و ۳۱۸/۱۵ کلوین و فشار $101/3 \pm 0/4$ کیلوپاسکال بررسی شد. داده‌های حلالیت با استفاده از روش نقطه ابری اندازه گیری شد. سیستم شامل بنزیل‌الکل رفتار نوع یک تعادل مایع-مایع، در حالیکه سیستم شامل پارازایلن رفتار نوع دو را نشان داد. داده‌های خطوط رابط از روش‌های تیتراسیون اسید-باز، کارل فیشر و روش ضریب شکست تعیین شد. برای هر سیستم، معادلات اتمر-توبیاس و هند برای تعیین هماهنگی و دقت داده‌های خطوط رابط، استفاده شد. ضریب توزیع و فاکتور انتخاب پذیری در ناحیه دوفازی محاسبه شد. پارامترهای برهمکنش دو جزئی مدل‌های ترمودینامیکی UNIQUAC و NRTL از نتایج آزمایشگاهی بدست آمد. مقادیر انحراف جذر میانگین مربعات (RMSD)، بین داده‌های تجربی و محاسبه شده نشان می‌دهد که هر دو مدل نتایج خوبی را برای سیستم‌های مورد بررسی بدست می‌دهد. سپس، اثر آمین بر روی استخراج و تأثیر پارامترهای مختلف مانند: غلظت آمین، pH و نوع رقیق کننده بررسی شد و ضرایب توزیع و درصد استخراج محاسبه شدند.

کلیدواژه: استخراج با حلال، اسید لاکتیک، سیستم سه‌جزئی، تری بوتیل آمین

Abstract**Extraction of lactic acid from aqueous solution using tri-butyl amine diluted in different solvents and study of phase thermodynamic model**

Fatemeh Borji Peydeh

In this study, extraction of lactic acid from aqueous solution was studied by different solvents with and without tributylamine (TBA). First, the organic solvents, including benzyl alcohol and *p*-xylene were used without extractant. The liquid-liquid equilibrium (LLE) data for the (water + lactic acid + benzyl alcohol) and (water + lactic acid + *p*-xylene) ternary systems were determined at $T = (298.15, 308.15, \text{ and } 318.15) \text{ K}$ and $p = 101.3 \pm 0.4 \text{ kPa}$. Solubility data was measured using the cloud point method. The system containing benzyl alcohol exhibits type-1 behavior of LLE, while a type-2 behavior is exhibited by the system containing *p*-xylene. The tie line data were determined by acidimetric titration, the Karl-Fischer technique, and refractive index measurements. For each system, the Othmer-Tobias and Hand correlation equations were used to determine the reliability of the tie-line data. Distribution coefficients and separation factors were calculated over the biphasic region. The interaction parameters for the UNIQUAC and NRTL correlation models were obtained from the experimental results. The root mean square deviation values (RMSD) between the experimental and calculated data show that both of models give good results for the investigated systems.

Then, the effect of amines on the extraction and the influence of various parameters such as amine concentration, pH and type of diluent were investigated and the distribution coefficients and extraction rates were evaluated.

Keywords: Solvent extraction, Lactic acid, Ternary system, Tri-butyl amine

فصل اول

مقدمه

مقدمه

بسیاری از عملیات مهندسی شیمی با مسئله تغییر غلظت در محلول‌ها و مخلوط‌ها سر و کار دارند که این تغییرات الزاماً توسط واکنش‌های شیمیایی صورت نمی‌پذیرد. این عملیات بیشتر به جداسازی مخلوط‌ها به سازنده‌های آن‌ها مربوط می‌شوند. اهمیت این عملیات کاملاً واضح بوده و ندرتاً می‌توان یک فرآیند شیمیایی را یافت که نیاز به خالص‌سازی اولیه مواد خام و یا جداسازی نهایی محصولات از محصولات جانبی حاصله از واکنش، نداشته باشد. غالباً قسمت اعظم هزینه‌های مربوط به یک فرآیند نیز صرف انجام جداسازی‌های وابسته می‌گردد، پس انتخاب روش مناسب جهت جداسازی بسیار حائز اهمیت می‌باشد [۱]. بدین منظور روش‌های گوناگونی به کار می‌رود که از جمله آنها می‌توان به تقطیر جزء به جزء، تبلور، تبخیر، جذب سطحی، استخراج با حلال و ... اشاره نمود. اساس روش‌های جداسازی بر خواص مواد استوار است و خواصی که بیش از همه مد نظر است شامل: حلالیت، فراریت، جذب سطحی و اثرات الکتریکی و مغناطیسی می‌باشد. افزون بر این عموم روش‌های جداسازی نیازمند دو فاز می‌باشد، به گونه‌ای که ماده مورد نظر با توجه به خصوصیاتش بین این دو فاز و با حالت‌های متفاوت توزیع می‌شود و جدایش فیزیکی دو فاز موجب تکمیل فرآیند جداسازی می‌گردد. یکی از مهم‌ترین این روش‌ها، استخراج مایع-مایع^۱ می‌باشد. فرآیندهای تقطیر و تبخیر از روش‌های مستقیم جداسازی محسوب می‌شوند که محصولاتی با درجه خلوص بالا حاصل می‌کنند. محدودیت این روش‌ها این است که در برخی موارد که مواد ساختمان شیمیایی مشابه دارند یا تشکیل آزنوتروپ^۲ می‌دهند، نمی‌توانند برای جداسازی مطلوب به کار روند. لذا روش استخراج مایع-مایع به عنوان روشی مطلوب که چنین محدودیتی ندارد، برای جداسازی چنین سیستم‌هایی در پروژه‌های صنعتی مهندسی شیمی به کار می‌رود. اساس این روش تفاوت در حلالیت جزء مورد نظر در خوراک و حلال می‌باشد. اگرچه خلوص محصول در این روش نسبت به تقطیر کمتر است اما در مواردی که استفاده از تقطیر امکان‌پذیر نیست، روش استخراج با حلال یک روش مطلوب بوده و به دلیل عدم صرف انرژی و هزینه بالا، کاربرد گسترده‌ای در صنعت پیدا کرده است [۳۰۲].

مراحل تولید بسیاری از ترکیبات شیمیایی از جمله اسیدها همواره با تشکیل مخلوط‌های آبی-آلی همراه بوده که جهت تکمیل پروسه و یا خالص‌سازی نهایی، جداسازی این مخلوط‌ها ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین، جداسازی آب از ترکیبات آلی یکی از چالش‌های مهم در صنایع شیمیایی است که معمولاً به دلیل تشکیل مخلوط‌های آزنوتروپ، با روش‌های مرسوم مانند تقطیر غیر ممکن می‌باشد. همچنین در محلول‌های رقیق به دلیل حرارت بالای مورد نیاز برای تبخیر آب، صرفه اقتصادی نداشته و یا به دلیل تجزیه حرارتی ماده مورد نظر، روش مناسبی نمی‌باشد. بنابراین، امروزه به واسطه کم هزینه‌بودن روش استخراج با حلال، این روش، روش مناسبی جهت جداسازی آب از مخلوط‌های آلی می‌باشد و به میزان زیادی مورد توجه قرار گرفته

^۱. Liquid-Liquid Extraction

^۲. Azeotrope


است. این روش راه حل اساسی جهت جداسازی آب از ترکیبات آلی در پروسه‌های مختلف صنایع شیمیایی است که به لحاظ اقتصادی در مقایسه با روش‌های دیگر مقرون به صرفه می‌باشد [۷-۴].

اسید لاکتیک^۱ که به عنوان اسید شیر شناخته می‌شود، در صنایع غذایی، شیمیایی، دارویی، آرایشی و بهداشتی، دباغی چرم و رنگرزی پارچه کاربرد فراوان دارد و تولید آن با خلوص بالا از لحاظ اقتصادی بسیار مهم و مورد نیاز است. در حال حاضر، بیشترین حجم تولید اسیدلاکتیک در جهان به صورت تخمیر است و با توجه به اینکه اسید تولید شده در غلظت‌های بالا، شرایط را برای میکروارگانیسم‌ها نامساعد کرده و بدین ترتیب تولید اسید را متوقف می‌کند؛ بنابراین، بازیافت اسید لاکتیک از محلول آبی از اهمیت بالایی برخوردار است [۸-۱۱].

در این تحقیق از استخراج‌کننده تری بوتیل آمین^۲ و رقیق‌کننده‌های بنزیل‌الکل^۳ و پارازایلن^۴ استفاده شده است و با توجه به اینکه بدست آوردن داده‌های تعادل مایع-مایع و میزان حلالیت مواد مختلف در طراحی و بهینه‌سازی فرآیند استخراج مورد نیاز است، به بررسی خواص ترمودینامیکی و تعادلات فازی مایع-مایع سیستم‌های سه جزئی (آب + اسید لاکتیک + حلال آلی) پرداخته شده است. حلال‌های بنزیل‌الکل و پارازایلن یک بار به طور خالص و یک بار به صورت مخلوط با تری‌بوتیل‌آمین استفاده شده است. داده‌های تعادلی و منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید لاکتیک + حلال) در دماهای مختلف و فشار یک اتمسفر ارائه می‌گردد و سپس به بررسی اثر آمین بر روی استخراج و تأثیر پارامترهای مختلف پرداخته شده است. لازم به ذکر است، داده‌های تعادلی این سیستم‌ها در هیچ مقاله‌ای وجود ندارد و تاکنون بررسی نشده است.

جهت شبیه‌سازی داده‌های تجربی و پیش‌بینی رفتار آن‌ها از مدل ترمودینامیکی نظری^۵ NRTL و^۶ UNIQUAC استفاده شده است و پارامترهای دوتایی مدل‌ها گزارش شده است.

1. Lactic Acid
2. Tri Butyl Amine
3. Benzyl Alcohol
4. P-xylene
5. No Random Two Liquids
6. Universal Quasi Chemical



فصل دوم
کلیات و مرور منابع

۲-۱. اسید لاکتیک

اسید لاکتیک یا ۲- هیدروکسی پروپیونیک اسید، یک اسید آلی بی رنگ یا مایل به زرد و تقریباً بی بو با فرمول $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ و وزن مولکولی کم می‌باشد که شامل هر دو گروه هیدروکسیل و کربوکسیل در مولکول خود است. این اسید، دارای فعالیت نوری است و شامل دو ایزومر راست گرد (-) D^۱ و چپ گرد (+) L^۲ می‌باشد. که تنها ایزومر نوری (+) L آن در انسان متابولیزه می‌گردد. اسید لاکتیک، برای اولین بار توسط شیمیدان سوئدی^۳ در سال ۱۷۸۰ از شیر جدا شد. سپس، لوئی پاستور به بررسی روند تخمیر آن پرداخت و با جداسازی انواع باکتری های لاکتیک، از آنها در تهیه غذاهای تخمیری از شیر، سبزیجات، غلات و گوشت استفاده کرد و نشان داد که این اسید در برابر فساد میکروبی از غذاها محافظت می‌کند [۱۳، ۱۲، ۱۰]. اسید لاکتیک برای اولین بار در سال ۱۸۸۱ توسط چارلز اوری^۴ در آمریکا به صورت تجاری تولید شد [۹].

۲-۱-۱. کاربرد اسید لاکتیک

اسید لاکتیک در صنایع غذایی، شیمیایی، دارویی، آرایشی و بهداشتی، دباغی چرم و رنگرزی پارچه کاربرد فراوان دارد. در صنایع غذایی از اسید لاکتیک در تولید پنیر، ماست، خیار شور، اسانس ها، شربت آلبیمو، استخراج آلبیمو ها و سایر فرآورده های غذایی و به عنوان نگهدارنده جهت جلوگیری از فساد میکروبی غذاهای کنسرو شده و افزایش عمر ماندگاری محصولات غذایی و یا به عنوان افزودنی طبیعی در ایجاد طعم و مزه در غذاها استفاده می‌شود. در صنایع شیمیایی در تولید مواد شیمیایی مانند اسیدهای آلی، اسیدهای آکریلیک، استالدئید و اتانول استفاده می‌شود. اسید لاکتیک به عنوان عامل رطوبت و یا برای تنظیم اسیدیته در مواد آرایشی نیز کاربرد دارد و به دلیل اثر ضد عفونی کننده و ضد باکتریایی برای تولید ژل های شستشو استفاده می‌گردد. در صنایع دارویی به عنوان مونومر در تولید پلی لاکتیک اسیدها^۵ که از پلاستیک های زیست تجزیه پذیر می باشد استفاده شده و علاوه بر اینکه سازگار با محیط زیست است، به علت غیر سمی بودن و قابلیت سازگاری و جذب آسان و سازگاری خونی مناسب، برای استفاده در بدن انسان نیز کاربرد دارد. از مهم ترین کاربردهای پلی لاکتیک اسیدها، ساخت ابزار آلات پزشکی نظیر نخ های بخیه قابل جذب، ساخت ابزار آلات پیوندی به جای پلاتین به عنوان نگهدارنده استخوان های شکسته شده، به طوری که بعد از ترمیم استخوان، پلیمر نیز تجزیه و به صورت آب و دی اکسید کربن از بدن دفع شده و نیازی

^۱. Laevorotatory

^۲. Dextrorotatory

^۳. Carl Wilhelm Scheele

^۴. Charles Avery

^۵. Poly Lactic Acid (PLA)

به جراحی دوباره نیست، ساخت میکروکپسول‌ها برای داروهای آهسته رها شونده برای آزادسازی کنترل شده داروها، می‌باشد [۱۴-۱۶]. در نتیجه تولید اسید لاکتیک با خلوص بالا از لحاظ اقتصادی بسیار مهم و مورد نیاز است.

۲-۱-۲. روش تولید اسید لاکتیک

اسید لاکتیک به دو طریق بیولوژی (فرآیندهای تخمیری) و سنتزی (روش‌های شیمیایی) در صنعت تولید می‌شود [۱۴، ۱۲]. سنتز شیمیایی، مخلوطی از ایزومرها را تولید می‌کند و تولید ایزومر نوری خالص، با روش شیمیایی امکان‌پذیر نیست و جداسازی آن‌ها از یکدیگر نیز آسان نمی‌باشد. اما در صنایع تخمیری می‌توان ایزومرهای خالص اسید لاکتیک نوع (+) L یا (-) D را تولید کرد و این برتری فرآیند تخمیر را نسبت به سنتز شیمیایی نشان می‌دهد و همانطور که در بالا اشاره شد تنها ایزومر نوع (+) L در متابولیسم انسان شرکت داشته و قابل استفاده در صنایع غذایی و داروسازی است، زیرا بدن انسان، تنها سازگار با جذب این فرم می‌باشد و نظر به اینکه، روش تخمیر، روش ارزان تری می‌باشد، امروزه استفاده از روش‌های تخمیری در تولید اسید لاکتیک افزایش یافته است. به طوری که بیشترین حجم تولید اسید لاکتیک در جهان به صورت تخمیر است [۱۰، ۱۶، ۱۷، ۱۸]. از مشکلات اساسی در تولید اسید لاکتیک از محیط تخمیری این است که اسید تولید شده در غلظت‌های بالا اثر سوء بر میکروارگانیسم‌ها دارد و تولید اسید را متوقف می‌کند. زیرا وقتی که تخمیر پیش می‌رود، pH محیط تخمیر کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه باکتری‌های تولیدکننده اسید لاکتیک مهار می‌شوند [۱۹، ۲۰]. بنابراین، جداسازی اسید لاکتیک از محلول آبی از اهمیت بالایی برخوردار است و باعث ثابت نگه‌داشتن pH در محدوده بهینه می‌شود.

۲-۱-۳. روش‌های جداسازی اسید لاکتیک

اسید لاکتیک غیرفرار است و بنابراین جداسازی آن توسط تقطیر امکان‌پذیر نیست. روش‌های مختلفی که برای جداسازی اسید لاکتیک از محیط آبی استفاده می‌شود شامل: استخراج با حلال [۲۴-۲۱]، ترسیب (رسوب نمک کلسیم نامحلول اسید لاکتیک با کلسیم هیدروکسید^۱ یا کلسیم کربنات^۲) [۲۵، ۲۶]، جذب [۲۷، ۲۸]، بیوراکتورهای غشایی [۳۱-۲۹]، الکترودیالیز [۳۲-۳۵]، اسمز معکوس [۳۶، ۳۷]، فیلتراسیون [۳۸]، کروماتوگرافی تعویض یونی [۳۹] و ... می‌باشد. روش‌های نامبرده دارای نقطه ضعف‌هایی مثل مشکل گرفتگی غشا و تمیز کردن مکرر آن و پیچیدگی عملیات فرآیندی در فرآیندهای غشایی، یا هزینه‌های بالای بازسازی جاذب‌ها در فرآیند جذب و یا مسائل زیست محیطی که در نتیجه تولید مقدار زیادی از لجن سولفات کلسیم به عنوان ماده زائد جامد در فرآیند ترسیب حاصل می‌شود، و ... می‌باشند و در این میان، استخراج با

^۱. Ca(OH)₂

^۲. CaCO₃