

کاربرد حلال‌های اتکتیک عمیق در صنایع نفت و گاز

حامد صداقت‌زادگان اصفهانی^{۱*}، سجاد رسام^۱

۱ - کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

چکیده

حلال‌های اتکتیک عمیق^۱ تحت عنوان گروه حلال‌های جدید سبز و پایدار در خصوص جداسازی و خالص‌سازی مواد و محصولات در فرآیندهای استخراج مورد توجه مجامع علمی فراوانی قرار گرفته است. تاکنون حلال‌های آلی فرار و مایعات یونی در این زمینه مورد استفاده قرار می‌گرفتند در حالی که این حلال‌ها در شرایط عملیاتی، خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار مطلوبی را از خود نشان داده‌اند که با مایعات یونی برابر تقریباً یکسان است، خواص نظیر فشار بخار کم، حفظ حالت فیزیکی مایع در دامنه‌ی دمایی وسیع، پایداری حرارتی بالا، اشتعال‌پذیری پایین و قابلیت‌حلالیت بالا، هزینه‌ی پایین مواد اولیه‌ی مورد نیاز جهت سنتز این دسته از حلال را به اشتراک می‌گذارند. حلال‌های اتکتیک پایین به دلیل داشتن خواص فیزیکی بسیار مطلوب، جایگزین مناسبی برای حلال‌های مایعات یونی هستند و در زمینه‌های متفاوتی نظیر سنتز مواد شیمیایی، بیوشیمی، فرآیندهای جداسازی و خالص‌سازی، الکتروشیمی، کاتالیست و... بسیار مورد استفاده و توجه قرار گرفته‌اند. در این مقاله به بررسی کاربردهای این حلال‌های نوظهور اتکتیک عمیق در فرآیندهای جداسازی در صنعت نفت و گاز مانند حذف ترکیبات کوگردار، شیرین‌سازی گاز طبیعی و... پرداخته می‌شود.

کلمات کلیدی:

حلال‌های اتکتیک عمیق، فرآیندهای جداسازی، فرآیندهای نفت و گاز

^۱ Sedaghatzadegan@aut.ac.ir

۱- مقدمه

در دهه‌ی اخیر شاهد افزایش استفاده از فناوری سبز در صنایع قدیمی نفت و گاز هستیم. تحقیقات اخیر به دنبال دستیابی به فرآیندهایی با ایمنی بیشتر، اقتصادی‌تر، دوست‌دار محیط‌زیست و در عین حال کارآمد و بهینه‌تر استو تعداد مقالات منتشر شده در زمینه‌ی مهندسی سبز و پایدار، تاییدکننده‌ی این موضوع است. در این مسیر مایعات یونی به عنوان اولین حلال پیشنهادی در جهت سبز شدن صنایع، در رده‌های مختلف فرآیند، مانند ساخت مواد شیمیایی، بیوشیمی، فناوری‌های جداسازی، الکتروشیمی و کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته اند. [۱] به طور کلی حلال‌های یونی، نمک‌های مذابی با نقطه ذوب پایین‌تر از دمای ۳۷۳ درجه‌ی کلون هستند. [۲] حلال‌های یونی از کاتیون و آنیون‌های باردار تشکیل شده‌اند که به وسیله‌ی پیوندهای یونی در کنار یکدیگر قرار گرفته و باعث کم بودن فشار بخار آنها می‌شوند. علاوه بر این، دارای خواص فیزیکی و شیمیایی واحدی مانند پایداری حرارتی، ویسکوزیته و قطبیت هستند که با تغییر ترکیب آنیون و کاتیون‌ها می‌توان آنها را متناسب با شرایط مورد انتظار تنظیم کرد. [۳] عدم فراریت مایعات یونی سبب شده که این دسته از حلال‌ها به عنوان گزینه‌ی مناسبی در جایگزینی حلال‌های فرار آلی، رایج صنعت قرار گیرد. معمولاً واژه‌ی "سبز" به دلیل فشار بخار ناچیز و اشتعال‌پذیری کم مایعات یونی که از نظر نگرانی‌های زیست‌محیطی ارزش افزوده‌ای هستند با نام آنها همراه است. با این حال، سنتز مایعات یونیشامل چندین مرحله‌ی مصنوعی است که اغلب منجر به تولید فرآورده‌های جانبی و تولید پسماند می‌شوند. گزارش‌های ارائه شده نشان می‌دهد این حلال‌ها از نظر سمیت کاملاً بی‌خطر بوده و در محیط‌زیست به راحتی تجزیه می‌شوند. [۴ و ۵] هزینه‌های بالای خرید مواد اولیه و سنتز مایعات یونی، کاربردهای صنعتی این حلال را محدود کرده است. [۶] در سال ۲۰۰۳ نسل جدید از حلال‌های پایدار تحت عنوان حلال‌های اتکتیک عمیق کشف شد. [۷] حلال اتکتیک عمیق حداقل از یکپونددهنده‌ی هیدروژن ۳ و حداقل یک گیرنده‌ی هیدروژن ۴ تشکیل شده است که از طریق پیوند هیدروژن با یکدیگر در ارتباط هستند و مخلوطی با دمای ذوب به مراتب کمتر از اجزای تشکیل‌دهنده، می‌باشند. [۸-۱۳] برای اکثر حلال‌های اتکتیک نقطه‌ی ذوب، قابل اندازه‌گیری نیست، به همین دلیل از دمای انتقال شیشه‌ی ۵ استفاده می‌شود و حلال‌های اتکتیک عمیق تحت عنوان مخلوط‌هایی با دمای انتقال پایین‌شناخته می‌شوند. [۱۱] حلال‌های اتکتیک عمیق از نظر بسیاری خواص فیزیکی از جمله فشار بخار پایین، داشتن حالت

فیزیکی مایع در دامنه‌ی دمایی وسیع، پایداری حرارتی بالا و اشتعال‌پذیری پایین بسیار شبیه‌مایعات یونی هستند، درحالی‌که بسیاری از پارامترهای نامطلوب مایعات یونی را دارا نیستند. حلال‌های اتکتیک عمیق به سادگی از طریق مخلوط کردن مواد اولیه‌ی ارزان قیمت که ذاتا طبیعی بوده و قابلیت به محیط‌زیست را دارند، سنتز می‌شوند. براساس تغییر بنیان‌های دهنده و گیرنده‌ی پیوند هیدروژنی، می‌توان به خواص متنوعی برای حلال‌های اتکتیک عمیق دست پیدا کرد. شایان ذکر است که سبز و پایدار بودن این حلال‌ها به شدت تابع موادی است که در سنتز انتخاب می‌شوند.

۲- کاربرد حلال‌های اتکتیک عمیق در فرآیندهای نفتی

در تحقیقات انجام شده به منظور دستیابی به فرآیندهای سبز و پایدار برای تولید سوخت‌های سازگار با محیط‌زیست، مفید و کارآمد بودن حلال‌های اتکتیک عمیق در صنایع نفتی توسط دانشمندان مورد بررسی قرار گرفته است. کاملا مشخص شده است که وجود ترکیبات آروماتیک در داخل سوخت، از یک طرف باعث افزایش دانسیته و روان‌کنندگی و به موجب آن به‌سوزی و افزایش بیشتر گرما می‌شود، اما از طرف دیگر مخاطرات زیست‌محیطی را در بر خواهد داشت [۱۴]. لذا بهینه‌سازی ترکیبات آروماتیک به علت وجود آزنوتروپ‌های مختلف با هیدروکربن‌های آلیفاتیک به یکی از مهمترین چالش‌های صنعت پالایش و پتروشیمی تبدیل شده است. حلال‌های اتکتیک عمیق عملکرد بسیار خوبی در شکست نقطه‌ی آزنوتروپ و جداسازی ترکیبات آروماتیک و هیدروکربن‌های آلیفاتیک داشته‌اند. [۱۵-۱۸] تعدادی از تحقیقات پیرامون حلال‌های اتکتیک عمیق در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد استخراج ترکیبات آروماتیک به شدت به دما بستگی دارد به طوری که افزایش دما باعث بهبود استخراج آروماتیک می‌شود، همچنین حلال‌های اتکتیک در فاز غنی از ترکیبات هیدروکربنی وارد نمی‌شوند، این نکته بسیار حائز اهمیت است زیرا بازگردانی حلال بعد از استخراج بیشتر و به راحتی انجام شده و باعث کاهش اتلاف حلال می‌شود.

گنزالسو همکاران، جداسازی بنزن از هگزان با استفاده از حلال‌های اتکتیک عمیق را مورد بررسی قرار دادند. پژوهش آنها نشان داد که گزینش‌پذیری حلال‌های اتکتیک عمیق، بسیار بالاتر از سولفولان بوده، همچنین هیچ مقداری از حلال اتکتیک وارد فاز غنی از هگزان نشده است. [۱۶]

رودریگز و همکاران با استفاده از حلال های اتکتیک عمیق بر پایه ی تتراهگزیل آمونیوم بروماید پژوهشی را انجام دادند و عملکرد حلال های جدید را با حلال های آلی رایج مقایسه کردند. نتایج آنها نشان داد که دما تاثیر بسیار کمی بر روی جداسازی دارد. [۱۸]

معمولا در صنعت از حلال های سولفولان و اتیلن گلیکول برای این دسته از فرآیندهای جداسازی استفاده می شود. [۱۹] هر دو حلال سمی، فرار و آتش گیر هستند، از این رو استفاده از حلال های اتکتیک عمیق به عنوان جایگزین مناسب که مابانی استخراج سبز یعنی کاهش انرژی مصرفی، تولید محصولات طبیعی قابل بازیافت، افزایش ایمنی، افزایش کیفیت استخراج یا تولید محصولات را رعایت می کنند، مورد توجه قرار می گیرد. [۲۰] به دنبال هدف جایگزینی حلال های اتکتیک عمیق با حلال های آلی، از آنها در حذف اجزای گوگردی موجود در ترکیبات آروماتیک مانند تیوفن از سوخت استفاده شد، منبع اصلی تولید SH و SO_x، از احتراق سوخت های حاوی ترکیبات گوگردار هستند. اتحادیه ی اروپا و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا قوانین سخت گیرانه ای به منظور جلوگیری از افزایش غلظت آلاینده های گوگردی موجود در سوخت تنظیم و اجرا کرده اند. برای مثال استفاده از ترکیبات آلی فرار برای حذف آلاینده های گوگردار، استفاده از حلال های اتکتیک عمیق بر پایه ی کربوکسیلیک اسید برای حذف ترکیبات گوگردار سوخت خودروها است.

لی ژینگ و همکاران به منظور حذف تیوفن، بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن از اکتان از حلال های اتکتیک عمیق پژوهشی را انجام داده اند. نتایج آنها نشان داد که این فرآیند جداسازی تابعیت دمایی ندارد. به منظور دستیابی به جداسازی با راندمان بالای ۹۸ درصد می بایست استخراج، حداقل در سه مرحله انجام شود. آنالیز NMR^Y از عدم تخریب ساختار حلال اتکتیک پایین بعد از جداسازی و بازیابی حلال گزارش داده است. [۲۱] سایر تحقیقات انجام شده از حذف کامل آلاینده های گوگردار با راندمان بالا در عین حال بازیابی کامل حلال اتکتیک عمیق گزارش داده اند. [۲۵-۲۲] یکی دیگر از موضوعات جدید مورد توجه در زمینه ی خالص سازی نفت، حذف گلیسرول از بیوفیول به وسیله ی حلال اتکتیک عمیق است. [۲۶] بیوفیول یک سوخت پاک و قابل برگشت است که از روغن گیاهان و چربی حیوانات به دست می آید. سوخت های بیودیزل آلودگی سمی و گازهای گلخانه ای کمتری نسبت به سوخت های فسیلی تولید می کنند. این ماده از کاتالیست شدن و تغییر گروه های آلکیل های بلند زنجیر مثل (متیل، اتیل یا پروپیل) ایجاد می شوند. گلیسرول محصول نامطلوب فرآیند ترنسسیس تریفیکیشن^۸ است که



وجود آن در سوخت خودرو باعث افزایش ویسکوزیته و به سبب آن افزایش آسیب به موتور خودرو در زمان احتراق می‌باشد. گزارش‌ها نشان می‌دهد از آب برای شستشوی گلیسرول از بیودیزل استفاده می‌شود، اما این کار سبب هدررفت مقدار بسیار زیادی آب می‌شود که از نظر زیست‌محیطی بسیار نامطلوب است. [۲۷] پژوهشی که ابوت و همکاران انجام دادند در دو حالت جداسازی را بررسی کردند. در ابتدا تلاش کردن مخلوط اتکتیک گلیسرول را با اضافه کردن نمک خالص آمونیوم به بیودیزل خام ایجاد کنند، اما موفقیت‌آمیز نبوده و علت را آنتالپی تشکیل مخلوط اتکتیک در نظر گرفتند. در ادامه حذف گلیسرول را به وسیله‌ی حلالی که از مخلوط نمک‌های آمونیوم با گلیسرول و نسبت مولی ۱:۲ تشکیل داده بودند بررسی کردند و به نتیجه‌ی حذف ۹۹ درصدی گلیسرول از سوخت بیودیزل خام دست پیدا کردند. آنها برای بازیابی کولین کلراید از حلال ۱- بوتانول استفاده کردند که نتایج ۲۵ درصد کولین کلراید قابل بازیابی است. [۲۶]

شهباز و همکاران در پژوهش انجام شده حذف گلیسرول آزاد موجود در نمونه‌های روغن نارگیل را به وسیله‌ی حلال اتکتیک عمیق که بر پایه‌ی گلیسرول نباشد، مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داده‌اند که جداسازی گلیسرول به کمک تمام حلال‌های اتکتیک سنتز شده بازده بالای ۹۹ درصد داشتند. [۲۸ و ۲۹]

جدول ۱ به طور خلاصه پژوهش‌های انجام شده به وسیله‌ی حلال‌های اتکتیک عمیق به منظور جداسازی و استخراج را نشان می‌دهد.

جدول ۱- کاربردهای منتخب حلال‌های اتکتیک عمیق برای فرآیندهای جداسازی				
مرا جع	دما (کلو ین)	حلال اتکتیک عمیق	روش است خرا ج	ناخال صی

۱]	۲۹۸	THABr:EG, THABr:EG ۱:۲	LL E	ه گزا ن	بنزن
[۸	۳۰۸	THABr:EG, THABr:EG ۱:۲			
۱]	۳۰۰	MTPPBr:EG ۱:۴, ۱:۶, ۱:۸	LL E	ه گزا ن	بنزن
[۵	۳۰۸	MTPPBr:EG ۱:۴, ۱:۶, ۱:۸			
	۳۱۸	MTPPBr:EG ۱:۴, ۱:۶, ۱:۸			
۱]	۳۱۳	TBPBr:EG, TBPBr:Sul ۱:۲, ۱:۴, ۱:۶, ۱:۸	LL E	ه گزا ن	تولون
[۷	۳۲۳	TBPBr:EG, TBPBr:Sul ۱:۲, ۱:۴, ۱:۶, ۱:۸			
	۳۳۳	TBPBr:EG, TBPBr:Sul ۱:۲, ۱:۴, ۱:۶, ۱:۸			
۱۶]	۲۹۸	ChCl:LA, ChCl:Gly ۱:۲	LL E	ه گزا ن	بنزن
[۳۰۸	ChCl:LA, ChCl:Gly ۱:۲			
	۳۱۸	ChCl:LA, ChCl:Gly ۱:۲			
۲]	۲۹۳		LL E	اکتا ن	بنزوتیو فن تیوفن دی بنزو تیوفن
[۱	-	TBABr:FA ۱:۱			
	۳۲۳				
۲]	۲۹۸	ChCl:MA/Gly/EG/Pr, TMACl:Gly/EG/PAA, TBACl:MA/Gly/TEG/E G/PAA/CA/Pr/PEG ۱:۲	LL E	اکتا ن	بنزوتیو فن
[۲					



۲] [۳	۳۰۳ - ۳۴۳	TBPr:stantone choline dihydrate ۱:۱	LL E	او کت ان دکا ن ایزو اکتا ن تول وئن	دی‌بنزو تیوفن تیوفن
۲] [۴	۲۹۳	Chlorinated paraffins- ۵۲:AlCl ₃ :Toluene/Ben zene/p-xylene/o- xylene/Ethylbenzene ۱:۶:۱۸	LL E	هپ تان	بنزوتیو فن
۲] [۵	۲۹۸	TBPr:EG/TEG, MTPPr:EG ۱:۴ TBPr:Sul ۱:۷	LL E	هپ تان	تیوفن
۲۶] [۳۱۳	AChCl/TPPr/EACl/Ch Cl/Cl ^۲ EMe ^۳ :Gly ۱:۲	LL E	روغ ن سو یا	گلیسرو ل
۲] [۸	۲۹۸	ChCl:EG in ۱:۱,۷, ۱:۲, ۱:۲,۲۳, ۱:۲,۴۵ ChCl:TFAA in ۱:۱,۵, ۱:۱,۷, ۱:۱,۹۴, ۱:۲,۴۵	LL E	روغ ن نار گی ل	گلیسرو ل

۲] [۹	۲۹۸	<p>ChCl:EG ۱:۱.۷, ۱:۲, ۱:۲,۲۳, ۱:۲,۴۵</p> <p>ChCl:EG ۱:۷۵, ۱:۲, ۱:۲,۵</p> <p>ChCl:TFAA ۱:۱,۷۵, ۱:۲, ۱:۲,۵</p> <p>MTPPBr:Gly ۱:۲, ۱:۳, ۱:۴</p> <p>MTPPBr:EG ۱:۳, ۱:۴, ۱:۵</p> <p>MTPPBr:TEG ۱:۳, ۱:۴, ۱:۵</p>	LL E	روغ ن نار گی ل	پتاسیم هیدرو کسیل
----------	-----	--	---------	----------------------------	-------------------------

۳- کاربرد حلال های اتکتیک عمیق در شیرین سازی گاز

گاز طبیعی به طور عمده از متان (CH₄) تشکیل شده است، همچنین حاوی گازهای اسیدی ناخواسته ای مانند دی اکسید کربن (CO₂) و سولفید هیدروژن (H₂S) است. فرآیند حذف دی اکسید کربن از جریان گاز طبیعی اصطلاحاً شیرین سازی گاز نامیده می شود. این فرآیند از نظر زیست محیطی و کاهش گازهای گلخانه ای بسیار حائز اهمیت است، از طرف دیگر وجود کربن دی اکسید در سیال گازی باعث تشکیل هیدرات هدر لوله و گرفتگی خطوط انتقال جریان گاز می شود. از نگاه ترمودینامیکی وجود کربن دی اکسید در گاز طبیعی باعث کاهش ظرفیت گرمایی گاز در هنگام سوختن می شود. [۳۰] در نیروگاه ها برای حذف کربن دی اکسید از مونو-دی اتانول آمین (MEA) استفاده می شود که باعث ایجاد نگرانی برای سازمان های محیط زیستی شده است. ترکیبات آمینی با گذشت زمان حلال های موجود در فرآیند را تجزیه و تخریب می کنند که باعث هدررفت حلال و صرف انرژی های فراوان برای باز تولید حلال می شوند. حلالیت کربن دی اکسید در مایعات یونی و حلال های اتکتیک عمیق به عنوان کلاس جدیدی از حلال های نوظهور که غیر سمی، کارآمد و با فراریت بسیار کم هستند باعث شده که جایگزین مناسبی به جای حلال های آمین در جذب کربن دی اکسید باشند.



در یک پژوهش مقایسه‌ای حذف کربن‌دی‌اکسید به وسیله‌ی سه حلال اتکتیک عمیق در بازه‌ی دمایی ۳۰۸ تا ۳۱۸ درجه‌ی کلونین و فشار بالاتر از ۲ مگاپاسکال مورد بررسی قرار گرفت. حلال‌ها از ترکیب تترا (متیل، اتیل، بوتیل) آمونیوم بروماید با نسبت مولی ۱:۲ به همراه لاکتیک‌اسید سنتز شده‌اند. نتایج نشان داد که حلالیت CO_2 با فشار، رابطه‌ی مستقیم و با دما رابطه‌ی غیرمستقیم دارد، همچنین هرچه زنجیره‌ی آلکیل‌بندتر شود، حلالیت آن نیز بیشتر می‌شود که احتمالاً به دلیل حجم آزاد بیشتر موجود برای جذب است. نتایج حلالیت گزارش شده در این پژوهش با اختلاف بسیار اندک، پایین‌تر از داده‌های مایعات یونی سنتز شده با فلئور بود و علت آن ظرفیت جذب بالای کربن‌دی‌اکسید بیان شده است. [۳۱]

در مقاله‌ی دیگری که در زمینه‌ی شیرین‌سازی گاز انجام شده است، موضوع تاثیر نسبت مولی مواد سنتز حلال اتکتیک مورد بررسی قرار گرفته است. حلال از مخلوط تترا بوتیل آمونیوم کلراید به همراه لاکتیک‌اسید سنتز شده است. نتایج آنها بیان می‌کند که با افزایش غلظت‌دهنده‌ی پیوند هیدروژنی، حلالیت گاز کاهش می‌یابد. نویسنده‌ی مقاله علت را کاهش مقدار نمک در حلال اتکتیک بیان کرده است که باعث کاهش حجم آزاد مورد نیاز برای جذب می‌شود. [۳۲]

لو و همکاران از کولین کلراید و فورفوریل‌الکل با نسبت‌های مولی ۱:۳، ۱:۴ و ۱:۵ برای سنتز حلال اتکتیک استفاده کردند. آنها مشاهده کردند افزایش نسبت مولی دهنده‌ی پیوند هیدروژنی سبب افزایش حلالیت و جذب کربن‌دی‌اکسید به درون حلال می‌شود که نتیجه‌ای بر خلاف گزارش قبلی است. [۳۳]

علی و همکاران در پژوهش انجام شده به دنبال سنتز حلال اتکتیک بر پایه‌ی ترکیبات آمینی بودند. برای این کار با اضافه کردن نمک آمونیوم به (مونو، دی، تری) اتانول آمین سنتز حلال انجام شده است. نتایج آنها نشان داد که حلال‌های اتکتیک آمینی نسبت به حلال‌های اتکتیک دوقطبی مانند اتیلن گلیکول یا گلیسرول کربن‌دی‌اکسید بیشتری جذب کرده‌اند، با این حال موضوع حساسیت خوردگی آمین باعث وجود نگرانی می‌شود. [۳۴ و ۳۵]

در جدول ۲ خلاصه‌ای از پژوهش‌های انجام شده برای جذب کربن‌دی‌اکسید به وسیله‌ی حلال‌های اتکتیک عمیق بیان شده است.



جدول ۲ - کاربردهای شیرین سازی گاز طبیعی

مراجع	فشار (MPa)	دما (K)	حلال	جذب شونده
[۳۱] و [۳]	بالتر از ۲	۳۱۸-۳۰۸	TMACI/TEACI/TBACI:LA ۱:۲ TBACI:LA ۱:۳	CO _۲
[۳۳]	بالتر ۰/۶	۳۳۳-۳۰۳	ChCl:LevA/FurA ۱:۳, ۱:۴, ۱:۵	CO _۲
[۳۴]	۰/۱	۲۹۸	ChCl:TEG ۱:۴ ChCl:EG ۱:۴, ۱:۸ ChCl:Urea ۱:۲, ۵, ۱:۴ ChCl:Gly ۱:۳, ۱:۸ ChCl:MEA/DEA ۱:۶ BTTPCI:Gly ۱:۱۲ BTTPBr:EG ۱:۱۲ MTTPBr:Et ۱:۶, ۱:۷, ۱:۸	CO _۲
[۳۵] و [۶]	۰/۱	۳۶۳-۳۰۸	MEA.Cl:EDA ۱:۱, ۱:۲, ۱:۳, ۱:۴ Urea.Cl:EDA ۱:۳	CO _۲
[۳۷]	بالتر از ۲	۳۴۸-۳۰۳	ChCl:LA ۱:۲	CO _۲
[۳۸]	بالتر ۰/۱۶	۳۲۹-۳۰۹	ChCl:Urea, ChCl:EG ۱:۲	CO _۲

در همه‌ی مقالات مشخص شده، گزارش کرده‌اند که حلالیت کربن دی‌اکسید در حلال اتکتیک با فشار، رابطه‌ی مستقیم و با افزایش دما کاهش می‌یابد. مکانیسم جذب کربن دی‌اکسید به حجم آزاد یا برهم‌کنش مولکولی میان کربن دی‌اکسید و حلال اتکتیک وابسته است که این موضوع نیاز به بررسی‌های بیشتر دارد. با این وجود، نتایج امیدوارکننده است و با تحقیق و بهینه‌سازی بیشتر حلال‌های اتکتیک عمیق می‌توانند یک جایگزین کم‌هزینه و پایدار به عنوان حلال‌های شیرین‌کننده‌ی گاز طبیعی باشند.

حلال‌های اتکتیک عمیق کلاس جدیدی از حلال‌ها هستند که به سادگی از مواد کم‌هزینه و طبیعی تهیه شده‌اند. انتخاب مواد اولیه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و همچنین، تا حدود زیادی به "سبز بودن" و ویژگی‌های پایدار آنها کمک می‌کند. حلال‌های اتکتیک عمیق هنوز زمینه‌ی جدیدی برای تحقیق است. پایداری حرارتی حلال‌های اتکتیک عمیق به دلیل حساسیت برهم‌کنش پیوندهای هیدروژن نسبت به دما هنوز یک چالش است. بازسازی یا بازیابی مجدد حلال‌های اتکتیک در کاربردهای بسیار معدودی گزارش شده است که نیاز به مطالعه و تحقیق بیشتری دارد. انتظار می‌رود حلال‌های اتکتیک عمیق به عنوان حلال‌های پایدار، نقش مهمی را در آینده ایفا کند. ارزش اقتصادی، بهره‌وری و تجدیدپذیر بودن و سایر ویژگی‌های حلال‌های



اتکتیک عمیق، همه خصوصیات بسیار جذاب برای سرمایه‌گذاری‌های کلان در زمینه‌های فراوری نفت و گاز هستند.

منابع و مآخذ

- [۱]. Pena-Pereira, F. and J. Namieśnik, Ionic liquids and deep eutectic mixtures: sustainable solvents for extraction processes. *ChemSusChem*, ۲۰۱۴. ۷(۷): p. ۱۷۸۴-۱۸۰۰.
- [۲]. Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coordination chemistry reviews*, ۲۰۰۴. ۲۴۸(۲۱-۲): (p. ۲۴۵۹-۲۴۷۷.
- [۳]. Gordon, C.M., New developments in catalysis using ionic liquids. *Applied Catalysis A: General*, ۲۰۰۱. ۲۲۲(۱-۲): p. ۱۰۱-۱۱۷.
- [۴]. Peric, B., et al., (Eco) toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. *Journal of hazardous materials*, ۲۰۱۳. ۲۶۱: p. ۹۹-۱۰۵.
- [۵]. Pham, T.P.T., C.-W. Cho, and Y.-S. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water research*, ۲۰۱۰. ۴۴(۲): p. ۳۵۲-۳۷۲.
- [۶]. Deetlefs, M. and K.R. Seddon, Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations. *Green Chemistry*, ۲۰۱۰. ۱۲(۱): p. ۱۷-۳۰.
- [۷]. Abbott, A.P., et al., Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, ۲۰۰۳(۱): p. ۷۰-۷۱.



[۸]. Ruß, C. and B. König, Low melting mixtures in organic synthesis—an alternative to ionic liquids? *Green Chemistry*, ۲۰۱۲. ۱۴(۱۱): p. ۲۹۶۹-۲۹۸۲.

[۹]. Dai, Y., et al., Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: mixtures of solids as extraction solvents. *Journal of natural products*, ۲۰۱۳. ۷۶(۱۱): p. ۲۱۶۲-۲۱۷۳.

[۱۰]. de María, P.D. and Z. Maugeri, Ionic liquids in biotransformations: from proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents. *Current opinion in chemical biology*, ۲۰۱۱. ۱۵(۲): p. ۲۲۰-۲۲۵.

[۱۱]. Francisco, M., A .van den Bruinhorst, and M.C. Kroon, Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angewandte Chemie international edition*, ۲۰۱۳. ۵۲(۱۱): p. ۳۰۷۴-۳۰۸۵.

[۱۲]. Zhang, Q., et al., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, ۲۰۱۲. ۴۱(۲۱): p. ۷۱۰۸-۷۱۴۶.

[۱۳]. Smith, E.L., A.P. Abbott, and K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*, ۲۰۱۴. ۱۱۴(۲۱): p. ۱۱۰۶۰-۱۱۰۸۲.

[۱۴]. Althuluth, M., et al., The ionic liquid ۱-ethyl-۳-methylimidazolium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate as alternative extractant for BTEX separation. *Fluid Phase Equilibria*, ۲۰۱۵. ۴۰۵: p. ۱۷-۲۴.

[۱۵]. Kareem, M.A., et al., Liquid-liquid equilibria for the ternary system (phosphonium based deep eutectic solvent-benzene-hexane) at different temperatures: A new solvent introduced. *Fluid Phase Equilibria*, ۲۰۱۲. ۳۱۴: p. ۵۲-۵۹.

[۱۶]. Gonzalez, A.S., et al., Liquid-liquid equilibrium data for the systems {LTTM+ benzene+ hexane} and {LTTM+ ethyl acetate+


hexane} at different temperatures and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, ۲۰۱۳. ۳۶۰: p. ۵۴-۶۲.

[۱۷]. Kareem, M.A., et al., Phase equilibria of toluene/heptane with tetrabutylphosphonium bromide based deep eutectic solvents for the potential use in the separation of aromatics from naphtha. *Fluid Phase Equilibria*, ۲۰۱۲. ۳۳۳: p. ۴۷-۵۴.

[۱۸]. Rodriguez, N.R., P.F. Requejo, and M.C. Kroon, Aliphatic-aromatic separation using deep eutectic solvents as extracting agents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ۲۰۱۵. ۵۴(۴۵): p. ۱۱۴۰۴-۱۱۴۱۲.

[۱۹]. Ali, S.H., et al., Extraction of aromatics from naphtha reformat using propylene carbonate. *Fluid Phase Equilibria*, ۲۰۰۳. ۲۱۴(۱): p. ۲۵-۳۸.

[۲۰]. Chemat, F., M.A. Vian, and G. Cravotto, Green extraction of natural products: concept and principles. *International journal of molecular sciences*, ۲۰۱۲. ۱۳(۷): p. ۸۶۱۵-۸۶۲۷.

[۲۱]. Li, J.-j., et al., Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for extractive desulfurization. *Energy & Fuels*, ۲۰۱۶. ۳۰(۷): p. ۵۴۱۱-۵۴۱۸.

[۲۲]. Li, C., et al., Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, ۲۰۱۳. ۱۵(۱۰): p. ۲۷۹۳-۲۷۹۹.

[۲۳]. Gano, Z.S., et al., The novel application of hydrated metal halide ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)-based deep eutectic solvent for the extractive desulfurization of liquid fuels. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, ۲۰۱۵. ۶(۵): p. ۳۶۷.

[۲۴]. Tang, X.-d., et al., Deep extractive desulfurization with arenium ion deep eutectic solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ۲۰۱۵. ۵۴(۱۶): p. ۴۶۲۵-۴۶۳۲.



[۲۵]. Hadj-Kali, M.K., et al., Removal of thiophene from mixtures with n-heptane by selective extraction using deep eutectic solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ۲۰۱۶, ۵۵(۳۰): p. ۸۴۱۵-۸۴۲۳.

[۲۶]. Abbott, A.P., et al., Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. *Green Chemistry*, ۲۰۰۷, ۹(۸): p. ۸۶۸-۸۷۲.

[۲۷]. Berrios, M. and R. Skelton, Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, ۲۰۰۸, ۱۴۴(۳): p. ۴۵۹-۴۶۵.

[۲۸]. Shahbaz, K., et al., Using deep eutectic solvents for the removal of glycerol from palm oil-based biodiesel. *Journal of Applied Sciences (Faisalabad)*, ۲۰۱۰, ۱۰(۲۴): p. ۳۳۴۹-۳۳۵۴.

[۲۹]. Shahbaz, K., et al., Using deep eutectic solvents based on methyl triphenyl phosphonium bromide for the removal of glycerol from palm-oil-based biodiesel. *Energy & Fuels*, ۲۰۱۱, ۲۵(۶): p. ۲۶۷۱-۲۶۷۸.

[۳۰]. Warrag, S., Capturing impurities from oil and gas using deep eutectic solvents. ۲۰۱۸, Phd Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands.

[۳۱]. Zubeir, L.F., M.H. Lacroix, and M.C. Kroon, Low transition temperature mixtures as innovative and sustainable CO₂ capture solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*, ۲۰۱۴, ۱۱۸(۴۹): p. ۱۴۴۲۹-۱۴۴۴۱.

[۳۲]. Dietz, C.H., et al., PC-SAFT modeling of CO₂ solubilities in hydrophobic deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilibria*, ۲۰۱۷, ۴۴۸: p. ۹۴-۹۸.

[۳۳]. Lu, M., et al., Solubilities of carbon dioxide in the eutectic mixture of levulinic acid (or furfuryl alcohol) and choline chloride. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, ۲۰۱۵, ۸۸: p. ۷۲-۷۷.



[۳۴]. Ali, E., et al., Solubility of CO₂ in deep eutectic solvents: experiments and modelling using the Peng–Robinson equation of state. *Chemical Engineering Research and Design*, ۲۰۱۴. ۹۲(۱۰): p. ۱۸۹۸-۱۹۰۶.

[۳۵]. Mirza, N.R., et al., Experiments and thermodynamic modeling of the solubility of carbon dioxide in three different deep eutectic solvents (DESs). *Journal of Chemical & Engineering Data*, ۲۰۱۵. ۶۰(۱۱): p. ۳۲۴۶-۳۲۵۲.

[۳۶]. Trivedi, T.J., et al., Deep eutectic solvents as attractive media for CO₂ capture. *Green Chemistry*, ۲۰۱۶. ۱۸(۹): p. ۲۸۳۴-۲۸۴۲.

[۳۷]. Francisco, M., et al., A new low transition temperature mixture (LTTM) formed by choline chloride+ lactic acid: Characterization as solvent for CO₂ capture. *Fluid Phase Equilibria*, ۲۰۱۳. ۳۴۰: p. ۷۷-۸۴.

[۳۸]. Sarmad, S., J.P. Mikkola, and X. Ji, Carbon dioxide capture with ionic liquids and deep eutectic solvents :a new generation of sorbents. *ChemSusChem*, ۲۰۱۷. ۱۰(۲): p. ۳۲۴-۳۵۲.

پانویس‌ها

۱. Deep Eutectic Solvents
۲. Volatile Organic Solvents
۳. Hydrogen Bond Donor
۴. Hydrogen Bond Acceptor
۵. Glass Transition Temperature
۶. Low Transition Temperature Mixtures
۷. Nuclear Magnetic Resonance
۸. Transesterification

