بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش شیمی فیزیک

مطالعه تعادل‌های فازی در محلول‌های سه تایی اسید فسفریک

با حلال‌های آلی : اندازه گیری و محاسبات

از :

سینا شکارسرائی

استادان راهنما :

دکتر علی قنادزاده گیلانی

دکتر حسین قنادزاده گیلانی

خرداد 1392

با سپاس از زحمات پدر و مادرم

و

تقدیم به همسرم

سپاس خدای را که هر چه دارم از اوست

به امید آنکه توفیق یابم جز خدمت به خلق او نکوشم.

و با تشکر وسپاس فراوان از اساتید راهنمای بزرگوارم:

آقایان دکتر علی قنادزاده گیلانی و دکتر حسین قنادزاده گیلانی

که با نکته های دلاویز و گفته های بلند ، صحیفه های سخن را علم‌پرور نمودند و همواره راهنما و راه گشای نگارنده در اتمام واکمال پایان نامه‌ام بوده اند.

و قدردانی فراوان از داوران محترم رساله: آقایان دکتر حق طلب، قلمی و دژم پناه.

و تقدیر از مدیر محترم تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر سعیدی.

و با تشکر از تمامی اساتید محترم گروه شیمی که افتخار شاگردی آن‌ها را داشته‌ام.

و سپاس از تمامی دوستانی که در این سال‌ها همراه و یاورم بوده‌اند:

خانم‌ها: بحرپیما، سعادت، انصاری، عباس نژاد، گل پور، جانباز، احمدی فر.

آقایان: گل مژده، وارسته، فلاح، یوسفی، عباسی، اکبری زاده، سنگاشکن، حسینی، قیامی، رنجکش.

«فهرست مطالب»

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه

1-1- مقدمه..... 2

فصل دوم: تئوری استخراج

2-1- استخراج مایع..... 8

2-1-1- موارد استفاده از عمل استخراج..... 9

2-1-2- نمودارهای فاز..... 10

2-1-3- قاعده فاز..... 10

2-1- 4- سیستم‌های دوجزئی..... 11

2-1- 4-1- نمودار دما- ترکیب..... 11

2-1- 4-1-1- تقطیر مخلوط..... 11

2-1- 4-1-2- آزئوتروپ..... 12

2-1- 4-2- نمودارهای فازی مایع - مایع..... 13

2-1- 4-2-1- جدایی فاز..... 14

2-1- 4-2-2- دمای بحرانی محلول..... 15

2-1-5- سیستم های سه‌جزئی..... 15

2-1-6- مختصات مثلثی شکل..... 16

2-1-6-1- دیاگرام مثلث متساوی‌الاضلاع..... 16

2-1-6-2- دیاگرام مثلث قائم الزاویه..... 18

2-1- 7-1- سیستم‌های سه‌جزئی مایع با حلالیت جزئی یک زوج (نوع 1)..... 18

2-1- 7-1-1- اثر درجه حرارت..... 21

2-1-7-2- اثر فشار..... 21
2-1-7-2- سیستم‌های سه‌جزئی مایع با حلالیت جزئی دو زوج (نوع 2)..... 21
2-1-7-2-1- اثر درجه حرارت..... 23
2-1-8- انتخاب حلال 23
2-1-8-1- فاکتور انتخابگری حلال..... 24
2-1-8-2- ضریب توزیع..... 26
2-1-8-3- قابلیت بازیابی..... 26
2-1-8-4- نامحلول بودن حلال..... 27
2-1-8-5- اختلاف دانسیته..... 27
2-1-8-6-کشش بین سطحی..... 27
2-1-8-7- فعالیت شیمیایی..... 28
2-1-8-8- ویسکوزیته..... 28
2-1-8-9- فشار بخار..... 28
2-1-8-10- قابلیت احتراق و سمی بودن..... 28
2-1-8-11- قیمت مناسب..... 28
2-2- برهمکنش‌های بین‌مولکولی..... 29
2-2-1- برهمکنش‌های پراکندگی (واندروالس)..... 29
2-2-2- برهمکنش‌های دو قطبی..... 30
2-2-3- پیوند هیدروژنی..... 31
2-2-4- برهمکنش‌های دی‌الکتریک..... 32
2-3- تعادل‌های ترمودینامیکی..... 32
2-3-1- معادله گیبس- دوهم..... 32

2-3-2- تعادل‌های فازی و فوگاسیته..... 33

2-3-3- معادله‌های بر مبنای ترکیب درصد موضعی..... 35

2-3-3-1- مدل NRTL 36

2-3-3-2- مدل UNIQUAC 39

2-3-3-3- مدل UNIFAC 43

2-3-4- حلالیت جزئی و توابع افزودنی..... 46

2- 4- نظریه اثر حلال و قطبیت حلال 48

2- 4-1- مقیاس قطبیت حلال کاملت- تافت..... 49

2- 4-1-1- مقیاس π^* 49

2- 4-1-2- مقیاس α و β 50

2- 4-2- مدل LSER 50

2-5- شبکه عصبی مصنوعی..... 51

2-5-1-شبکه عصبی چیست؟..... 51

2-5-2-سابقه تاریخی 52

2-5-3-شبکه های عصبی در مقابل کامپیوتر های معمولی 52

2-5-4-چرا از شبکه های عصبی استفاده می کنیم؟ 53

2-5-5-الگوریتم ژنتیک 55

فصل سوم: عملیات تجربی

3- عملیات تجربی..... 57

3-1- مواد آزمایشگاهی..... 57

3-2- دستگاه‌ها و روش‌های آزمایشگاهی..... 59

3-2-1- اندازه‌گیری تعادل‌های مایع - مایع..... 59

3-2-2- تعیین منحنی حلالیت یا بینودال..... 60

3-2-3- تعیین خطوط رابط و کسرهای (درصدهای) تعادلی..... 62

3-2-3-1- نحوه تیتراسیون اسید فسفریک..... 64

3-2-3-2- دستگاه کارل- فیشر..... 65

3-2-3-3- بررسی درستی داده‌های خطوط رابط به کمک موازنه جرم..... 66

3-2-4- تعیین ضریب توزیع اسید ، D_{acid}..... 67

3-3- تعیین خطاها..... 68

فصل چهارم: نتایج و بحث

4- مقدمه..... 70

4-1-بررسی تجربی و نظری سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول) در دماهای 298/2، 308/2 و 318/2 کلوین..... 71

4-1-1-نتایج تجربی منحنی حلالیت..... 71

4-1-2- تعیین خطوط رابط 71

4-1-3-سازگاری داده‌های تجربی خطوط رابط 73

4-1-4- ضریب توزیع و فاکتور انتخابگری..... 75

4-1-5- مدل سازی داده‌های تجربی خطوط رابط 77

4-1-6- محاسبات LSER 81

4-2- بررسی تجربی و نظری سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + [سیکلوهگزان یا متیل‌سیکلوهگزان یا تولوئن]) در دماهای 308/2 و 318/2 کلوین..... 83

4-2-1-نتایج تجربی منحنی حلالیت..... 84

4-1-2- تعیین خطوط رابط 85
4-2-3-سازگاری داده‌های تجربی خطوط رابط 87
4-2-4- ضریب توزیع و فاکتور انتخابگری..... 88
4-2-5- مدل سازی داده‌های تجربی خطوط رابط 90
4-2-6- محاسبات LSER 95
4-3- بررسی تجربی و نظری سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + [ایزو آمیل استات یا متیل ایزو آمیل کتون]) در دماهای 298/2 ، 308/2 و 318/2 کلوین..... 98
4-3-1-نتایج تجربی منحنی حلالیت..... 98
4-3-2- تعیین خطوط رابط 98
4-3-3-سازگاری داده‌های تجربی خطوط رابط 101
4-3-4- ضریب توزیع و فاکتور انتخابگری..... 102
4-3-5- مدل سازی داده‌های تجربی خطوط رابط 102
4-3-6- محاسبات LSER 105
4-4- بررسی تجربی و نظری سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + [1- دکانول یا 1- دودکانول یا 1- دودکان تیول]) در دماهای 303/2 ، 313/2 و 323/2 کلوین..... 110
4-4-1-نتایج تجربی منحنی حلالیت..... 110
4-4-2- تعیین خطوط رابط 112
4-4-3-سازگاری داده‌های تجربی خطوط رابط 112
4-4-4- ضریب توزیع و فاکتور انتخابگری..... 114
4-4-5- مدل سازی داده‌های تجربی خطوط رابط 117
4-5- بررسی تجربی و نظری سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + [n- هگزان یا n- هپتان یا n- اکتان]) در دمای 298/2 کلوین..... 121

4-5-1-نتایج تجربی منحنی حلالیت..... 121
4-5-2- تعیین خطوط رابط 121
4-5-3-سازگاری داده‌های تجربی خطوط رابط 122
4-5-4- ضریب توزیع و فاکتور انتخابگری..... 124
4-5-5- مدل سازی داده‌های تجربی خطوط رابط 126
4-5-6- محاسبات LSER 130
4-6- بررسی تجربی و نظری سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + [1-هگزانول یا بنزیل الکل]) در دماهای 298/2 ، 308/2 و 318/2 کلوین..... 132
4-6-1-نتایج تجربی منحنی حلالیت..... 132
4-6-2- تعیین خطوط رابط 133
4-6-3-سازگاری داده‌های تجربی خطوط رابط 134
4-6-4- ضریب توزیع و فاکتور انتخابگری..... 136
4-6-5- مدل سازی داده‌های تجربی خطوط رابط 136
4- 7-نتیجه گیری 141
4-7-1- مقایسه ضریب توزیع و فاکتور انتخاب گری حلال‌ها..... 141
4-7-2- مقایسه منحنی حلالیت حلال‌ها..... 146
4-7-3- مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی..... 149
فصل پنجم: مدل سازی داده‌ها با شبکه عصبی
5- مقدمه..... 152
5-1-داده گردانی گروهی داده‌ها (GMDH) 153
5-2-پیش بینی داده‌های LLE با استفاده از شبکه عصبی GMDH 155
5-3- مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی و مدل آماری..... 179

فصل ششم: نتیجه گیری نهایی

6-1 نتیجه گیری نهایی..... 183

6-2- پیشنهاد برای کار های آینده..... 185

مراجع..... 187

پیوست A

A-1- شبیه‌سازی و طراحی فرایند..... 195

A- 2- پیش فرض‌های شبیه سازی..... 196

A-3- سیستم دوتایی آب + اسید فسفریک..... 197

A-4- سیستم سه تایی آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول بصورت مخلوط..... 198

A-5- سیستم سه تایی آب + اسید فسفریک + سیکلوهگزان بصورت مخلوط..... 199

A-6- سیستم تعادلی سه تایی مایع-مایع آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول 201

A-7- سیستم تعادلی سه تایی مایع-مایع آب + اسید فسفریک + سیکلوهگزان 202

A-8- سیستم تعادلی سه تایی مایع-مایع آب + اسید فسفریک + متیل سیکلوهگزان 204

A-9- سیستم تعادلی سه تایی مایع-مایع آب + اسید فسفریک +۱-دکانول 205

A-10- سیستم تعادلی سه تایی مایع-مایع آب + اسید فسفریک + ایزوآمیل استات یا متیل ایزوآمیل کتون 206

A-11- سیستم تعادلی سه تایی مایع-مایع آب + اسید فسفریک +۱-هگزانول 208

«فهرست جدول‌ها»

عنوان	صفحه
جدول2-1. ممان دوقطبی‌های گروه‌های عاملی بر حسب دبای.	31
جدول 2-2. مقادیر پارامترهای سطحی برای آب و الکل‌ها.	41
جدول 2-3 پارامترهای ساختاری UNIQUAC برای مواد مورد استفاده در پایان نامه حاضر [54].	44
جدول ۲-٤ بخشی از کاربردهای شبکه عصبی.	54
جدول 4-1. خواص فیزیکی مواد خالص در دمای 298/2 K و فشار 1 atm [22-26 و 56].	58
جدول 3-2. نمونه‌ای از وزن‌های آب و اسید برای رسم منحنی غنی از آب.	61
جدول 3-3. خطاهای دستگاه‌های مورد استفاده.	68
جدول 4-1. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول) در دماهای مختلف.	72
جدول 4-2. معادله‌های ضرایب شکست (n) برحسب تابعی از کسر وزنی آب (w_{11}) در فاز آبی و در دماهای مختلف.	72
جدول 4-3. داده‌های تجربی خطوط رابط برای سیستم (آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول) در دماهای مختلف.	73
جدول 4-4. ثابت‌های معادله اوتمر- توبیاس و هند، برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول) در دماهای مختلف.	74
جدول 4-5. ضرائب توزیع آب و اسید فسفریک و فاکتور انتخابگری 1-اکتانول در دماهای مختلف	77
جدول 4-6. نتایج مدل سازی خطوط گره توسط مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سیستم آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول.	77
جدول 4-7. پارامترهای برهمکنش‌های دوجزئی UNIQUAC و NRTL ($a = 0.3$) a_{ij} ، a_{ji} ، b_{ij} و b_{ji} ، در سیستم سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک(2) + 1-اکتانول (3)).	77
جدول 4-8 ثابت دی الکتریک (e)، ضریب شکست (n) و E_T^N 1-اکتانول در دماهای مختلف.	81
جدول 4-9 مقایسه مقادیر بدست آمده از مشاهده و پیش بینی (LSER) برای ضرایب توزیع (D_2) و فاکتورهای انتخاب گری (S).	82
جدول 4-10 نتایج ضرایب برازش برای معادله‌های LSER.	82
جدول 4-11 الف. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید فسفریک + سیکلوهگزان یا متیل‌سیکلوهگزان و یا تولوئن) در دمای 308/2 کلوین.	84

جدول 4-11 ب. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید فسفریک + سیکلوهگزان یا متیل‌سیکلوهگزان و یا تولوئن) در دمای 318/2 کلوین. 85

جدول 4-12. معادله‌های ضرایب شکست (n) برحسب تابعی از کسر وزنی آب (w_{11}) در فاز آبی و در دماهای مختلف. 86

جدول 4-13. داده‌های تجربی خطوط رابط سیستم‌های سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک (2) + حلال آلی (3)) در دماهای مختلف. 86

جدول 4-14. ثابت‌های معادله اوتمر- توبیاس و هند برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی) در دماهای مختلف . 87

جدول 4-15. ضرایب توزیع آب و اسید فسفریک و فاکتور انتخابگری حلال‌های آلی در دماهای مختلف. 89

جدول 4-16. نتایج مدل سازی خطوط گره توسط مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سیستم (آب + اسید فسفریک + حلال آلی).. 91

جدول 4-17. پارامترهای برهمکنش‌های دوجزئی UNIQUAC a_{ij} و a_{ji} در سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + حلال آلی). 92

جدول 4-18. پارامترهای برهمکنش‌های دوجزئی NRTL ($a = 0.2$) b_{ij} و b_{ji} ، در سیستم سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک(2) + حلال آلی (3)) 92

جدول 4-19 ثابت دی الکتریک (e)، ضریب شکست (n_D) و E_T^N حلال‌های مورد استفاده در دماهای مختلف. 95

جدول 4-20 مقایسه مقادیر بدست آمده از مشاهده و پیش بینی (LSER) برای ضرایب توزیع (D_2) و فاکتورهای انتخاب گری (S). 96

جدول 4-21 نتایج ضرایب برازش برای معادله‌های LSER برای سیستم‌های آب + اسید فسفریک + (سیکلوهگزان یا تولوئن یا متیل سیکلوهگزان) 97

جدول 4-22. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید فسفریک + ایزو آمیل استات یا متیل ایزو آمیل کتون) در دماهای مختلف. 99

جدول 4-23. معادله‌های ضرایب شکست (n) برحسب تابعی از کسر وزنی آب (w_{11}) در فاز آبی و در دماهای مختلف. 99

جدول 4-24 الف.داده‌های تجربی خطوط رابط سیستم‌های سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک (2) + ایزوآمیل استات (3)) در دماهای مختلف. 100

جدول 4-24 ب.داده‌های تجربی خطوط رابط سیستم‌های سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک (2) + متیل ایزوآمیل کتون (3)) در دماهای مختلف. 100

جدول 4-25. ثابت‌های معادله اوتمر- توبیاس و هند برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی) در دماهای مختلف. 102

جدول 4-26. ضرایب توزیع آب و اسید فسفریک و فاکتور انتخابگری حلال‌های آلی IAA و MIAK در دماهای مختلف. 103

4-27. نتایج مدل سازی خطوط گره توسط مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سیستم (آب + اسید فسفریک + حلال آلی). 104

جدول 4-28. پارامترهای برهمکنش‌های دوجزئی UNIQUAC a_{ij} و a_{ji} و NRTL b_{ij} و b_{ji} ($\alpha = 0.3$) در سیستم سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک(2) + حلال آلی (3)) 105

جدول 4-29 پارامترهای سولواتوکرومیک مربوط به حلال‌های آلی مورد استفاده در دمای 298/2 کلوین. 107

جدول 4-30 مقایسه مقادیر بدست آمده از مشاهده و پیش بینی (LSER) برای ضرایب توزیع (D_2) و فاکتورهای انتخاب گری (S) در دمای 298/2 K. 108

جدول 4-31 نتایج ضرایب برازش برای معادله‌های LSER برای سیستم‌های آب + اسید فسفریک + (ایزوآمیل استات یا متیل ایزو آمیل کتون) 109

جدول 4-32. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید فسفریک + [1- دکانول یا 1- دودکانول]) در دماهای مختلف. 111

جدول 4-33. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید فسفریک + 1- دودکان تیول) در دماهای مختلف. 111

جدول 4-34. معادله‌های ضرایب شکست (n) برحسب تابعی از کسر وزنی آب (w_{11}) در فاز آبی و در دماهای 303/2، 313/2 و 323/2 کلوین 112

جدول 4-35. داده‌های تجربی خطوط رابط سیستم‌های سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + حلال آلی) در دماهای مختلف. 113

جدول 4-36. ثابت‌های معادله اوتمر- توبیاس و هند برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی) در دماهای مختلف. 114

جدول 4-37. ضرایب توزیع آب و اسید فسفریک و فاکتور انتخابگری حلال‌های آلی 1-دکانول، 1-دودکانول و 1-دودکان تیول در دماهای مختلف. 115

جدول 4-38. نتایج مدل سازی خطوط گره توسط مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سیستم (آب + اسید فسفریک + 1-دکانول یا 1-دودکانول). 117

جدول 4-39. نتایج مدل سازی خطوط گره توسط مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سیستم (آب + اسید فسفریک + 1-دودکان تیول). 118

جدول 4-40. پارامترهای برهمکنش‌های دوجزئی UNIQUAC a_{ij} و a_{ji} و NRTL b_{ij} و b_{ji} ($\alpha = 0.3$) در سیستم سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک(2) + حلال آلی (3)) 119

جدول 4-41. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید فسفریک + [n- هگزان، n-هپتان یا n- اکتان]) در دما- ی 298/2 K . 122

جدول 4-42. معادله‌های ضرایب شکست (n) برحسب تابعی از کسر وزنی آب (w_{11}) در فاز آبی و در دمای 298/2 K. 122

جدول 4-43. داده‌های تجربی خطوط رابط سیستم‌های سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + [n- هگزان، n-هپتان یا n- اکتان]) در دمای K 298/2 . 123

جدول 4-44. ثابت‌های معادله اوتمر- توبیاس و هند برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی) در دمای K 298/2. 124

جدول 4-45. ضرایب توزیع آب و اسید فسفریک و فاکتور انتخابگری حلال‌های آلی n-هگزان، n-هپتان، n-اکتان در دمای 298/2 کلوین. 125

جدول 4-46. نتایج مدل سازی خطوط گره توسط مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سیستم (آب + اسید فسفریک + حلال آلی). 127

جدول 4-47. پارامترهای برهمکنش‌های دوجزئی UNIQUAC a_{ij} و a_{ji} و NRTL b_{ij} و b_{ji} ($\alpha = 0.3$) در سیستم سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک(2) + حلال آلی (3)) 128

جدول 4-48 ثابت دی الکتریک (e)، ضریب شکست (n) و E_T^N حلال‌های n-هگزان، n-هپتان و n-اکتان. [56] 130

جدول 4-49 مقایسه مقادیر بدست آمده از مشاهده و پیش بینی (LSER) برای فاکتورهای انتخاب گری (S). 131

جدول 4-50 نتایج ضرایب برازش فاکتور انتخاب گری برای معادله LSER 131

جدول 4-51. مقادیر کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب + اسید فسفریک + 1-هگزانول یا بنزیل الکل) در دماهای مختلف. 133

جدول 4-52. معادله‌های ضرایب شکست (n) برحسب تابعی از کسر وزنی آب (w_{11}) در فاز آبی و در دماهای مختلف. 134

جدول 4-53 .داده‌های تجربی خطوط رابط سیستم‌های سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + 1-هگزانول یا بنزیل الکل) در دماهای مختلف. 134

جدول 4-54. ثابت‌های معادله اوتمر- توبیاس و هند برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی) در دماهای مختلف. 136

جدول 4-55. ضرایب توزیع آب و اسید فسفریک و فاکتور انتخابگری حلال‌های آلی 1-هگزانول و بنزیل الکل در دماهای مختلف. 137

4-56. نتایج مدل سازی خطوط گره توسط مدل‌های UNIQUAC و NRTL برای سیستم (آب + اسید فسفریک + حلال آلی). 138

جدول 4-57. پارامترهای برهمکنش‌های دوجزئی UNIQUAC a_{ij} و a_{ji} و NRTL b_{ij} و b_{ji} ($\alpha = 0.3$) در سیستم سه‌جزئی (آب (1) + اسید فسفریک(2) + حلال آلی (3)) 139

جدول 4-58. فاکتور انتخاب گری و ضریب توزیع حلال‌های مورد استفاده. 142

جدول 4-59. مقایسه درصدهای rmsd مدل‌های UNIQUAC و NRTL. 150

جدول 5-1 معادلات چند جمله‌ای مدل GMDH برای سیستم (آب + اسد فسفریک + 1-دودکانول). 156

جدول 5-2 معادلات چند جمله‌ای مدل GMDH برای سیستم (آب + اسد فسفریک + 1-دودکانتیول). 157

جدول 5-3 معادلات چند جمله‌ای مدل GMDH برای سیستم (آب + اسد فسفریک + ایزوآمیل استات). 158

جدول 5-4 معادلات چند جمله‌ای مدل GMDH برای سیستم (آب + اسد فسفریک + متیل ایزوآمیل کتون). 159

جدول 5-5 معادلات چند جمله‌ای مدل GMDH برای سیستم (آب + اسد فسفریک + تولوئن). 160

جدول 5-6 معادلات چند جمله‌ای مدل GMDH برای سیستم (آب + اسد فسفریک + متیل سیکلوهگزان). 161

جدول 5-7 الف. کسر وزنی خوراک برای سیستم‌های سه‌تایی (آب (z_1) + اسید فسفریک (z_2)) 162

جدول 5-7 ب. کسر وزنی تعادلی برای سیستم‌های سه‌تایی (آب + اسید فسفریک + حلال آلی) 163

جدول 5-8 مدل آماری و اطلاعات شبکه عصبی GMDH داده‌های LLE (آب + PA + 1-دودکانول یا 1-دودکانتیول یا ایزوآمیل استات) 177

جدول 5-9 مدل آماری و اطلاعات شبکه عصبی GMDH داده‌های LLE (آب + PA + متیل ایزوآمیل کتون یا تولوئن یا متیل سیکلوهگزان) 178

جدول 5-10 انحراف از میانگین (% rmsd) در مدل‌های مختلف برای سیستم (آب + اسید فسفریک + حلال) 179

جدول 5-11. مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی با مدل آماری از دیدگاه ضریب توزیع و فاکتور انتخاب گری برای حلال‌های دودکانول، دودکان تیول، ایزو آمیل استات. 180

جدول 5-12. مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی با مدل آماری از دیدگاه ضریب توزیع و فاکتور انتخاب گری برای حلال‌های متیل ایزو آمیل کتون، تواوئن و متیل سیکلوهگزان. 181

جدول A-1 پیش فرض‌های مورد استفاده برای تمامی سیستم‌های بررسی شده 197

جدول A-2 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک از آب بطور مستقیم 197

جدول A-3 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک اختلاط با اکتانول 199

جدول A-4 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک اختلاط با سیکلوهگزان 200

جدول A-5 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک تعادل مایع-مایع سیستم آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول 202

جدول A-6 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک تعادل مایع-مایع سیستم آب + اسید فسفریک + سیکلوهگزان 203

جدول A-7 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک تعادل مایع-مایع سیستم آب + اسید فسفریک + متیل سیکلوهگزان 204

جدول A-8 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک تعادل مایع-مایع سیستم آب + اسید فسفریک + 1-دکانول 205

جدول A-9 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک تعادل مایع-مایع سیستم آب + اسید فسفریک + ایزو آمیل 207
استات

جدول A-10 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک تعادل مایع-مایع سیستم آب + اسید فسفریک + متیل ایزو 207
آمیل کتون

جدول A-11 داده‌های ورودی و خروجی خالص سازی اسید فسفریک بکمک تعادل مایع-مایع سیستم آب + اسید فسفریک + 1-هگزانول 209

پیوست B: پارامترهای ساختاری UNIQUAC برای گروه‌های عاملی و چند مثال [54]. 210

«فهرست شکل‌ها»

عنوان	صفحه
شکل 1-1. خلاصه‌ای از کارهای انجام شده در این پایان نامه.	7
شکل2-1. نمودار دما - ترکیب برای محلول ایده‌آلی که در آن A فرار تر از B است.	11
شکل 2-2. شمایی از یک فرایند تقطیر جزء به جزء	12
شکل 2-3. آزئوتروپی با نقطه جوش پایین	13
شکل 2-4. نمودار دما - ترکیب برای سیستم دوجزئی A و B در فشار ثابت	14
شکل2-5. دو نوع دیاگرام حلالیت مایع –مایع برای سیستم دوجزئی در فشار ثابت. (الف). محلول با دمای بحرانی پایین، T_{lc} ، (ب). محلول با دمای بحرانی بالا و پایین	15
شکل 2-6. مختصات مثلثی دردیاگرام مثلث متساوی الاضلاع	17
شکل 2-7. مختصات مثلثی	17
شکل 2-8. دیاگرام مثلث قائم الزاویه	18
شکل 2-9 . سیستم سه جزئی نوع	19
شکل 2-10. سیستم سه‌جزئی نوع 1، B و A به‌طور جزئی قابل امتزاج	20
شکل 2-11. اثر درجه حرارت روی تعادل سیستم سه‌جزئی نوع 1	22
شکل 2-12. دیاگرام‌های مثلثی هم‌دما برای سیستم سه‌جزئی نوع 1	22
شکل 2-13. سیستم سه‌جزئی نوع 2، A - B و B - C به‌طور جزئی قابل امتزاج	23
شکل 2-14. اثر درجه حرارت بر سیستم سه‌جزئی نوع 2	24
شکل 2-15. سیستم سه جزئی نوع 2	24
شکل 2-16. استخراج انتخابی C از A بوسیله حلال B	25
شکل 2-17. اثر حلالیت حلال در استخراج. (a). حلالیت A و B در غلظت زیادی از C ،کم است، (b). حلالیت A و B′ در غلظت زیادی از C ، زیاد است.	27

شکل 2-18. دو نوع سلول با توجه به تئوری دو مایعی اسکات در مخلوط دوجزئی 37

شکل2-19. نمودار انرژی گیبس کل سیستم در دما و فشار ثابت 46

شکل2-20. نمودار تغییرات انرژی گیبس سیستم درمخلوط. 47

(I) مخلوط 1 فازی، (II) مخلوط 2 فازی بین a و b

شکل 2-21. مکان هندسی خطوط هم‌تراز انژری آزاد گیبس 48

شکل 2-22 روند الگوریتم ژنتیک 55

شکل 3-1. طرح سل شیشه ای 59

شکل 3-2. نمای سیستم آزمایشگاهی تعادل مایع- مایع 59

شکل 3-3 . نمای سیستم برای تعیین نمودار حلالیت به‌روش ابری شدن. 62

شکل 3-4. نمونه‌ای از منحنی کالیبراسیون: (○) w_{31}، (□) w_{21}. 64

شکل 3-5. منحنی تیتراسیون اسید فسفریک. 64

شکل 3-6. دستگاه کارل- فیشر. 66

شکل 3-7. نمونه‌ای از خطوط رابط که از کسر وزنی خوراک عبور کرده‌اند. (●) خطوط رابط، (○) کسر وزنی خوراک. 67

شکل 4-1. نمودار اوتمر- توبیاس برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول). 74

(○) 298/2 K ، (□) 308/2 K ، (Δ) 318/2 K.

شکل 4-2. نمودار هند برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول). 75

(○) 298/2 K ، (□) 308/2 K ، (Δ) 318/2 K.

شکل 4-3. تغییرات ضریب توزیع اسید فسفریک به‌صورت تابعی از کسروزنی اسید فسفریک در فاز آبی 76

در دماهای (○) 298/2 K ، (□) 308/2 K ، (Δ) 318/2 K.

شکل 4-4. تغییرات فاکتور انتخابگری 1-اکتانول به‌صورت تابعی از کسر وزنی اسید فسفریک در فاز آبی 76

در دماهای (○) 298/2 K ، (□) 308/2 K ، (Δ) 318/2 K.

شکل 4-5. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول) در دمای 298/2K. 79

(●) داده‌های تجربی، (○) داده‌های محاسباتی UNIQUAC، (Δ) داده‌های محاسباتی NRTL ($a = 0.3$)

شکل 4-6. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول) در دمای 308/2K. 80

(●) داده‌های تجربی، (○) داده‌های محاسباتی UNIQUAC، (Δ) داده‌های محاسباتی NRTL ($a = 0.3$)

شکل 4-7. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + 1-اکتانول) در دمای 318/2K. 80

(●) داده‌های تجربی، (○) داده‌های محاسباتی UNIQUAC، (Δ) داده‌های محاسباتی NRTL ($a = 0.3$)

شکل 4-7. نمودار اوتمر- توبیاس برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی). سیکلوهگزان: (●) 308/2 K، (○) 318/2 K ، 87
تولوئن: (■) 308/2 K، (□) 318/2 K ، متیل سیکلوهگزان: (▲) 308/2 K (Δ) 318/2 K.

شکل 4-7. نمودار هند برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی). سیکلوهگزان: (●) 308/2 K، (○) 318/2 K ، 88
تولوئن: (■) 308/2 K، (□) 318/2 K ، متیل سیکلوهگزان: (▲) 308/2 K (Δ) 318/2 K.

شکل 4-8. تغییرات فاکتور انتخابگری حلال به‌صورت تابعی از کسروزنی اسید فسفریک در فاز آبی سیکلوهگزان: (●) 308/2 K، (○) K 90
318/2 ، تولوئن: (■) 308/2 K، (□) 318/2 K ، متیل سیکلوهگزان: (▲) 308/2 K (Δ) 318/2 K.

شکل 4-9. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + سیکلوهگزان). نتایج تجربی: (o) T = 308/2 K ، (×) T = 318/2 K ، 93
نتایج حاصل از UNIQUAC: (■) T = 308/2 K ، (□) T = 318/2 K ، نتایج حاصل از NRTL : (▲) T = 308/2 K ، (Δ) T 318/2 K
= .

شکل 4-10. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + تولوئن). نتایج تجربی: (o) T = 308/2 K ، (×) T = 318/2 K ، 94
نتایج حاصل از UNIQUAC: (■) T = 308/2 K ، (□) T = 318/2 K ، نتایج حاصل از NRTL: (▲) T = 308/2 K ، (Δ) T 318/2 K
= .

شکل 4-11 . دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + متیل‌سیکلوهگزان). نتایج تجربی: (o) T = 308/2 K ، (×) 318/2 K 94
T = ، نتایج حاصل از UNIQUAC: (■) T = 308/2 K ، (□) T = 318/2 K ، نتایج حاصل از NRTL : (▲) T = 308/2 K ، (Δ)
. T = 318/2

شکل 4-12. نمودار اوتمر- توبیاس برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی) در دماهای مختلف. ایزو آمیل استات: (●) K 101
298/2 ،

(■) 308/2 K، (▲) 318/2 K، متیل ایزو آمیل کتون: (o) 298/2 K، (□) 308/2 K، (Δ) 318/2 K .

شکل 4-13. نمودار هند برای سیستم سه‌جزئی(آب + اسید فسفریک + حلال آلی) در دماهای مختلف. ایزو آمیل استات: (●) 298/2 K ، 101
(■) 308/2 K، (▲) 318/2 K، متیل ایزو آمیل کتون: (o) 298/2 K، (□) 308/2 K، (Δ) 318/2 K.

شکل 4-14. تغییرات فاکتور انتخابگری حلال به‌صورت تابعی از کسروزنی اسید فسفریک در فاز آبی. . ایزو آمیل استات: (●) 298/2 K ، 103
(■) 308/2 K، (▲) 318/2 K، متیل ایزو آمیل کتون: (o) 298/2 K، (□) 308/2 K، (Δ) 318/2 K.

شکل 4-15. دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب + اسید فسفریک + ایزو آمیل استات) در 298/2 K: (o) داده‌های تجربی منحنی حلالیت، 106