

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد

بررسی تعادل‌های فازی سیستم‌های سه‌جزئی مایع

(آب / اسید فرمیک / حلال)

از:

زینب علی زاده جیلدانی

استاد راهنما:

پروفسور علی قنادزاده گیلانی

شهریور ۱۳۹۳

دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی  
گرایش شیمی فیزیک

بررسی تعادل‌های فازی سیستم‌های سه‌جزئی مایع  
(آب/اسید فرمیک/حلال)

از:

زینب علی زاده جیلدانی

استاد راهنما:

پروفسور علی قنادزاده گیلانی

استاد مشاور:

پروفسور حسین قنادزاده گیلانی

شهریور ۱۳۹۳

تقدیم بہ:

مادر و پدر عزیزم

و تمامی مشتاقان راستین دانایی و حقیقت

کاش می شد اما...

عمر آقدر طولانی نیست که مسیر زندگی را یک بار برای کسب تجربه بیایم و بار دیگر برای به کار بردن تجربه یاد زندگی. میاید دل به دیار زده و با حراس قدم در جاده ی زندگی بگذاری - مسیری که در طول آن نه رابنهایی حضور دارند چراغی - و یا ابتدا خود را به چراغ روشن آگاهی مجزغانی و سپس با ایمان و اطمینان پاد راه بگذاری. سپاس دانهی اسرار را سزااست که با آفرینش پر رمز و رازش، شوق دانهی را در دل انسان پروردگار گشایی از آن رازها، دستاویزی برای بامیدن اندیشه باشد. با سپاس از پدر و مادر مهربانم و با تشکر از خواهر و برادر عزیزم که حمایت و بهر امیسان بهواره و کمر می. بخش من در این مسیر بود.

با تقدردانی از تمام آموزگارانی که چه در کلاس درس و چه در زندگی از ایشان آموختم و با سپاس ویژه از استاد ارجمند جناب آقای پروفور علی قنادزاده کیلانی که زحمت رابنهایی این پروژه را بر عهده گرفتند و با تشکر از انجمن محترمشان جناب آقای پروفور حسین قنادزاده کیلانی که از مشاوره های ارزشمندشان بهره بایرده ام.

از اساتید محترم گروه شی و دانشگاه کیلان و به ویژه داوران این پایان نامه، آقایان دکتر حمید ذم پناه و دکتر سنا شکار سیرابی کمال سپاسگزاری را دارم.

بچنین از کیه دوستان و عزیزانی که در طول این مسیر بهرام بوده اند به ویژه سرکار خانم سید سعادت بسیار سپاسگزارم.

ث	فهرست جدول ها
ج	فهرست شکل ها
ح	چکیده ی فارسی
خ	چکیده ی انگلیسی
۱	مقدمه
	<b>فصل اول: تئوری</b>
۵	۱-۱ استخراج مایع
۵	۲-۱ موارد استفاده از عمل استخراج
۵	۲-۱ در رقابت با دیگر عملیات انتقال جرم
۵	۲-۲-۱ جایگزینی برای روش های شیمیایی
۶	۳-۲-۱ در جداسازی هایی که توسط روش های دیگر ممکن نیست
۶	۳-۱ نمودارهای فاز
۶	۴-۱ قاعده فاز
۷	۵-۱ نمودارهای فازی مایع-مایع
۸	۶-۱ سیستم های سه جزئی
۸	۱-۶-۱ دیاگرام مثلث متساوی الاضلاع
۹	۲-۶-۱ دیاگرام مثلث قائم الزاویه
۱۰	۷-۱ سیستم های سه جزئی در استخراج مایع-مایع
۱۰	۱-۷-۱ سیستم های سه جزئی مایع-مایع با حلالیت جزئی یک زوج (سیستم نوع ۱)
۱۲	۲-۷-۱ درون یابی هند
۱۳	۳-۷-۱ بررسی میزان هماهنگی داده های تجربی
۱۳	۸-۱ انتخاب حلال
۱۳	۱-۸-۱ فاکتور انتخاب گری حلال
۱۴	۲-۸-۱ ضریب توزیع
۱۴	۳-۸-۱ قابلیت بازیابی
۱۵	۴-۸-۱ نامحلول بودن حلال
۱۵	۵-۸-۱ اختلاف دانسیته
۱۵	۶-۸-۱ کشش بین سطحی
۱۵	۷-۸-۱ فعالیت شیمیایی
۱۵	۸-۸-۱ ویسکوزیته
۱۶	۹-۸-۱ فشار بخار
۱۶	۱۰-۸-۱ قابلیت احتراق و سمی بودن
۱۶	۱۱-۸-۱ قیمت مناسب
۱۶	۹-۱ مدل های ترمودینامیکی بر مبنای ترکیب درصد موضعی
۱۶	۱-۹-۱ مدل NRTL

۱۹	۲-۹-۱ مدل UNIQAC
۲۲	۳-۹-۱ روش مشارکت گروه UNIFAC
۲۲	۱-۳-۹-۱ منشا و کارآیی روش UNIFAC
۲۳	۲-۳-۹-۱ شرح مدل UNIFAC
۲۸	۳-۳-۹-۱ پارامترهای برهم کنش گروه
	<b>فصل دوم: مواد و روش‌ها</b>
۳۱	۱-۲ مواد آزمایشگاهی
۳۱	۲-۲ دستگاه و روش‌های آزمایشگاهی
۳۱	۱-۲-۲ سل اندازه‌گیری تعادل‌های مایع-مایع
۳۲	۲-۲-۲ تعیین منحنی حلالیت
۳۳	۳-۲-۲ تعیین خطوط گره و درصد‌های تعادلی
۳۴	۴-۲-۲ آنالیز مخلوط‌های سه‌جزئی
	<b>فصل سوم: نتایج تجربی</b>
۳۶	۱-۳ نتایج تجربی منحنی حلالیت
۴۰	۲-۳ تعیین خطوط گره
۴۳	۳-۳ ضریب توزیع و فاکتور انتخاب‌گری
۵۰	۴-۳ سازگاریداده‌های تجربی
	<b>فصل چهارم: همبستگی و پیش‌بینی نتایج</b>
۵۶	۱-۴ پارامترهای برهم‌کنش دوتایی
۶۶	۲-۴ انحراف جذر مجموع مربعات (RMSD)
	<b>فصل پنجم: تفسیر نتایج</b>
۶۸	۱-۵ تفسیر نتایج
۶۹	۲-۵ پیشنهاد برای کارهای آینده
۷۰	<b>مراجع</b>
۷۵	<b>پیوست‌ها</b>
۷۶	پیوست ۱ حلال‌های استفاده شده در تحقیقات پیشین برای استخراج فرمیک اسید از محلول آبی آن
۷۷	پیوست ۲ تحقیقات پیشین در زمینه استخراج فرمیک اسید از محلول آبی آن

- جدول ۱-۱ مقادیر پارامترهای R و Q مدل ترمودینامیکی UNIFAC برای گروه‌های عاملی مختلف ۲۹
- جدول ۲-۱ مقادیر پارامتر برهم‌کنش گروه  $a_{mn}$  مدل ترمودینامیکی UNIFAC برای گروه‌های عاملی مختلف ۲۹
- جدول ۱-۳ کسر وزنی اجزاء در منحنی حلالیت برای سیستم (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۳۷
- جدول ۲-۳ کسر وزنی اجزادر منحنی حلالیت برای سیستم (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ ۳۸
- جدول ۳-۳ کسر وزنی اجزا در منحنی حلالیت برای سیستم (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۳۹
- جدول ۴-۳ داده‌های تجربی خطوط گره برای سیستم (آب / فرمیک اسید / حلال) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۴۰
- جدول ۵-۳ ضرایب توزیع آب و فرمیک اسید و فاکتور انتخاب‌گری سیکلوهگزانون در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۴۴
- جدول ۶-۳ ضرایب توزیع آب و فرمیک اسید و فاکتور انتخاب‌گری سیکلوهگزانون در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۴۶
- جدول ۷-۳ ضرایب توزیع آب و فرمیک اسید و فاکتور انتخاب‌گری بنزیل الکل در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۴۸
- جدول ۸-۳ ثابت‌های معادله اتمر-تویاس، هند برای سیستم سه‌جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۱
- جدول ۹-۳ ثابت‌های معادله اتمر-تویاس، هند برای سیستم سه‌جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۳
- جدول ۱۰-۳ ثابت‌های معادله اتمر-تویاس، هند برای سیستم سه‌جزئی (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۴
- جدول ۱-۴ پارامترهای برهم‌کنش دوتایی در سیستم سه‌جزئی [آب(۱) / فرمیک اسید(۲) / سیکلوهگزانون(۳)] ۵۶
- جدول ۲-۴ پارامترهای برهم‌کنش دوتایی در سیستم سه‌جزئی [آب(۱) / فرمیک اسید(۲) / سیکلوهگزانون(۳)] ۵۷
- جدول ۳-۴ پارامترهای برهم‌کنش دوتایی در سیستم سه‌جزئی [آب(۱) / فرمیک اسید(۲) / بنزیل الکل(۳)] ۵۷
- جدول ۴-۴ مقایسه‌ی داده‌های تجربی و UNIFAC برای خطوط گره سیستم (آب / فرمیک اسید / حلال) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۸
- جدول ۵-۴ مقایسه‌ی داده‌های تجربی و NRTL برای خطوط گره سیستم (آب / فرمیک اسید / حلال) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۹
- جدول ۶-۴ مقایسه‌ی داده‌های تجربی و UNIQUAC برای خطوط گره سیستم (آب / فرمیک اسید / حلال) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۶۰
- جدول ۷-۴ مقایسه‌ی داده‌های NRTL و UNIFAC برای خطوط گره سیستم (آب / فرمیک اسید / حلال) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۶۱
- جدول ۸-۴ پارامترهای ساختاری UNIQUAC برای سیستم‌های سه‌جزئی بررسی شده ۶۲
- جدول ۹-۴ مقایسه‌ی داده‌های UNIQUAC و UNIFAC برای خطوط گره سیستم (آب / فرمیک اسید / حلال) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۶۲



- شکل ۱-۱ نمودار دما - ترکیب برای سیستم دوجزئی A و B در فشار ثابت ۷
- شکل ۲-۱ مختصات مثلثی در دیاگرام مثلث متساوی الاضلاع ۹
- شکل ۳-۱ دیاگرام مثلث قائم الزاویه ۱۰
- شکل ۴-۱ سیستم سه جزئی نوع ۱ ۱۱
- شکل ۵-۱ سیستم سه جزئی نوع ۱ و فازهای در حال تعادل ۱۲
- شکل ۶-۱ روش تعیین مختصات نقطه هم‌گونی ۱۲
- شکل ۷-۱ نمونه مقایسه انتخاب‌گری دو حلال مختلف ۱۴
- شکل ۸-۱ اثر حلالیت حلال در استخراج ۱۵
- شکل ۹-۱ دو نوع سلول با توجه به تنوری دو مایعی اسکات در مخلوط دوجزئی ۱۷
- شکل ۱-۲ نمای سیستم سل و سیستم مورد استفاده برای بررسی تعادل مایع-مایع ۳۲
- شکل ۲-۲ الف) تیتراسیون دو به دو و تهیه مخلوط‌های دوتایی ب) تیتراسیون مخلوط‌های دوتایی توسط جزء سوم ۳۲
- شکل ۳-۲ نمای سیستم مورد استفاده در تعیین نمودار حلالیت ۳۳
- شکل ۱-۳ منحنی حلالیت سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا ۳۷
- شکل ۲-۳ منحنی حلالیت سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا ۳۸
- شکل ۳-۳ منحنی حلالیت سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا ۳۹
- شکل ۴-۳ دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (O) داده‌های خطوط گره تجربی ۴۱
- شکل ۵-۳ دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (O) داده‌های خطوط گره تجربی ۴۱
- شکل ۶-۳ دیاگرام فازی سیستم سه‌جزئی (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (O) داده‌های خطوط گره تجربی ۴۲
- شکل ۷-۳ مقایسه منحنی حلالیت سیستم‌های سه‌جزئی به ترتیب شامل (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون)، (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) و (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین بر حسب کسر وزنی اجزا (O) ۴۴
- شکل ۸-۳ تغییرات ضریب توزیع آب به صورت تابعی از کسروزی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال سیکلوهگزانون) ۴۵
- شکل ۹-۳ تغییرات ضریب توزیع فرمیک اسید به صورت تابعی از کسر وزنی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال سیکلوهگزانون) ۴۵
- شکل ۱۰-۳ تغییرات فاکتور انتخاب‌گری حلال آلی به صورت تابعی از کسر وزنی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال سیکلوهگزانون) ۴۶
- شکل ۱۱-۳ تغییرات ضریب توزیع آب به صورت تابعی از کسروزی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال سیکلوهگزانون) ۴۷

- شکل ۳-۱۲ تغییرات ضریب توزیع فرمیک اسید به صورت تابعی از کسر وزنی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال سیکلوهگزانون) ۴۷
- شکل ۳-۱۳ تغییرات فاکتور انتخابگری حلال آلی به صورت تابعی از کسر وزنی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال سیکلوهگزانون) ۴۸
- شکل ۳-۱۴ تغییرات ضریب توزیع آب به صورت تابعی از کسر وزنی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال بنزیل الکل) ۴۸
- شکل ۳-۱۵ تغییرات ضریب توزیع فرمیک اسید به صورت تابعی از کسر وزنی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال بنزیل الکل) ۴۹
- شکل ۳-۱۶ تغییرات فاکتور انتخابگری حلال آلی به صورت تابعی از کسر وزنی فرمیک اسید در فاز آبی در دمای ۲۹۸/۲ کلوین (برای حلال بنزیل الکل) ۴۹
- شکل ۳-۱۷ نمودار اتمر-تویاس برای سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۰
- شکل ۳-۱۸ نمودار هند برای سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۱
- شکل ۳-۱۹ نمودار اتمر-تویاس برای سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۲
- شکل ۳-۲۰ نمودار هند برای سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۲
- شکل ۳-۲۱ نمودار اتمر-تویاس برای سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۳
- شکل ۳-۲۲ نمودار هند برای سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ۵۴
- شکل ۴-۱ خطوط گره سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (○) نقاط تجربی، (□) پیش بینی UNIFAC ۶۳
- شکل ۴-۲ خطوط گره سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (○) نقاط تجربی، (□) پیش بینی UNIFAC ۶۳
- شکل ۴-۳ خطوط گره سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (○) نقاط تجربی، (□) پیش بینی UNIFAC ۶۴
- شکل ۴-۴ دیاگرام فازی سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (○) داده های تجربی، (□) داده های محاسباتی UNIFAC، (Δ) داده های محاسباتی NRTL ۶۴
- شکل ۴-۵ دیاگرام فازی سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / سیکلوهگزانون) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (○) داده های تجربی، (□) داده های محاسباتی UNIFAC، (Δ) داده های محاسباتی NRTL ۶۵
- شکل ۴-۶ دیاگرام فازی سیستم سه جزئی (آب / فرمیک اسید / بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین در دمای ۲۹۸/۲ کلوین برحسب کسر وزنی اجزا، (○) داده های تجربی، (□) داده های محاسباتی UNIFAC، (Δ) داده های محاسباتی NRTL ۶۵

## بررسی تعادل‌های فازي سیستم‌های سه‌جزئی مایع (آب/اسید فرمیک/حلال)

زینب علی زاده

در این تحقیق داده‌های حلالیت و خطوط گره سیستم‌های سه‌جزئی (آب/اسید فرمیک/سیکلوهگزانون)، (آب/اسید فرمیک/سیکلوهگزانون) و (آب/اسید فرمیک/بنزیل الکل) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین و فشار ۱۰۳/۳ کیلوپاسکال اندازه‌گیری شد. نتایج تجربی نشان می‌دهند که این مخلوط‌های سه‌جزئی، رفتار سیستم‌های تعادلی مایع-مایع نوع یک را نشان می‌دهند. برای هر سیستم، همبستگی داده‌های خطوط گره تجربی با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی UNIQAC و NRTL مورد بررسی قرار گرفت. معادلات اتمر-تایاس و هند برای تایید کیفیت داده‌های تعادل مایع-مایع استفاده شدند. ضرایب توزیع و فاکتورهای جداسازی تجربی در ناحیه‌ی دوفازی تعیین شدند. به‌علاوه، داده‌های خطوط گره برای سیستم‌های بالابا استفاده از مدل UNIFAC پیش‌بینی شدند. نتایج نشان می‌دهند که این مدل برای شبیه‌سازی رفتار فازي این سیستم‌های سه‌جزئی کارآمد است.

**کلید واژه‌ها:** تعادل مایع-مایع سه‌جزئی، اسید فرمیک، UNIFAC, UNIQAC, NRTL.

## مقدمه

بررسی فرایندهای جداسازی اجزای مخلوط‌های چند جزئی همواره از مهم‌ترین موضوعات مورد توجه محققین در صنایع شیمیایی و مهندسی شیمی است. چنین فرایندهایی در صنایع مختلفی نظیر صنایع بیوتکنولوژی، داروسازی، غذایی و غیره، جداسازی مواد اولیه، حدواسطها و محصولات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. از جمله فرایندهای جداسازی می‌توان به تقطیر جزء به جزء، استخراج با حلال، جذب سطحی روی عوامل جاذب و غیره اشاره نمود [۱،۲]. فرایندهای جداسازی نظیر تقطیر و تبخیر در دسته روش‌های مستقیم جداسازی هستند و اگر چه محصولات به‌دست‌آمده از این فرایندها از درجه خلوص بالایی برخوردارند، ولی در بسیاری از موارد اجزاء مخلوط ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مشابهی دارند و یا تشکیل مخلوط-های آزنوتروپ<sup>۱</sup> یا هم‌جوش می‌دهند؛ در این صورت استخراج و جداسازی آنها به روش تقطیر مستقیم و یا سایر روش‌ها امکان‌پذیر و یا مقرون به صرفه نمی‌باشد. لذا استفاده از روش استخراج مایع-مایع برای جداسازی چنین سیستم‌هایی، در پروژه‌های صنعتیو در مهندسی شیمی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در سال‌های اخیر، جداسازی مایع-مایع به‌عنوان شیوه‌ای که میزان مصرف انرژی در فرایندهای صنعتی را کاهش می‌دهد، مطرح گردیده است [۳]. اسیدها و الکل‌ها از مهمترین ترکیبات مورد استفاده در صنایع شیمیایی، لاستیک‌سازی، پارچه‌بافی، رنگرزی، و... می‌باشند. به‌علاوه در سال‌های اخیر استفاده از الکل-ها در صنایع پتروشیمی به عنوان سوخت پاک مورد توجه قرار گرفته است [۴،۵]. از جمله پرکاربردترین و مهمترین روش‌های تولید کربوکسیلیک اسیدها و الکل‌ها فرایند تخمیر<sup>۲</sup> است که در نتیجه آن محلول رقیق آبی از این مواد حاصل می‌گردد، که در مرحله بعد ضمن فرایند جداسازی غلظت و خلوص محصول مورد نظر افزایش می‌یابد. با توجه به اهمیت این ترکیبات و تقاضای روز افزون بازار، استخراج، خالص‌سازی و بازیافت این مواد از محلول‌های رقیق‌شان به‌طور گسترده‌ای مورد توجه محققین قرار گرفته است. یک مشکل مهم، در روند استخراج این مواد، تشکیل مخلوط‌های آزنوتروپ است که جداسازی این سیستم‌ها را با روش تقطیر معمولی غیرممکن می‌سازد. لذا روش استخراج مایع-مایع با توجه به مزیت‌های کاربردی، اقتصادی و زیستی که دارد می‌تواند راه حل مناسبی برای جداسازی این دسته از ترکیبات باشد. در این روش، اسید یا الکل مورد نظر توسط یک حلال آلی مناسب از مخلوط اولیه استخراج می‌گردد و سپس عمل تقطیر به صورت نسبی انجام می‌گیرد تا ضمن افزایش خلوص محصول استخراج، زمینه بازیابی حلال مورد استفاده برای کاربرد مجدد در فرایند استخراج را فراهم نماید.

با وجود مطالعات متعدد انجام‌شده در زمینه استخراج مایع-مایع، هنوز داده‌های تجربی تعادل‌های فازی برای بسیاری از سیستم‌های تعادلی مایع-مایع در مراجع یافت نمی‌شوند. بنابراین به‌منظور دستیابی به اطلاعات جامع‌تر در مورد تعادل‌های فازی سیستم‌های چندجزئی و میزان حلالیت مواد مختلف در هر فاز، جهت استفاده در طراحی واحدهای جداسازی و نیز تعیین پارامترهای مربوط به مدل‌های ترمودینامیکی توصیف‌کننده و شبیه‌سازی‌کننده این سیستم‌ها، انجام مطالعات جدید ضروری است [۶،۷].

1. Azeotrope
2. Fermentation

یکی از اولین گزارشات داده‌های تعادل مایع-مایع برای سیستم شامل فرمیک اسید، مربوط به لئونگ و بدخشان<sup>۱</sup> است که در سال ۱۹۸۷ با استفاده از حلال اتیل‌هپتانوات<sup>۲</sup> اقدام به جداسازی فرمیک اسید از محلول آبی کردند [۸]. در سال ۱۹۹۱ یانگ و وایت<sup>۳</sup> جداسازی فرمیک اسید از محلول آبی را توسط آمین‌های ترشری و کوآترنری<sup>۴</sup> مورد مطالعه قرار دادند [۹]. در سال ۱۹۹۹ سنول<sup>۵</sup> داده‌های تعادلی ارزشمندی برای سیستم‌های چهارتایی (آب، فرمیک اسید، ۱-هگزانول<sup>۶</sup> و آل‌آمین<sup>۷</sup>) و (آب، فرمیک اسید، ۱-هگزانول و آل‌آمین<sup>۳۰۰</sup>) ارائه کرد [۱۰] و در سال ۲۰۰۰ نیز با آل‌آمین<sup>۳۰۸</sup> تحقیقاتش را در این زمینه ادامه داد و جداسازی فرمیک اسید از آب را بین آل‌آمین<sup>۳۰۸</sup> رقیق شده و ۱-هگزانول خالص مقایسه کرد [۱۱]. در سال ۲۰۰۱ کای، ژو و پیائو<sup>۸</sup> با روش‌های مختلف سعی در جداسازی فرمیک اسید از فاضلاب‌ها کردند [۱۲]. در سال ۲۰۰۵ سنول تعادل فازهای سیستم (آب، فرمیک اسید و ۱-اکتانول<sup>۹</sup>) را نیز بررسی کرد. [۱۳]. در سال ۲۰۰۸ اوزمن<sup>۱۰</sup> حلال دی‌متیل‌مالونات<sup>۱۱</sup> را برای استخراج فرمیک اسید مورد استفاده قرار داد [۱۴]. در سال ۲۰۰۹ اولسو، بایات و همکاران<sup>۱۲</sup> فرمیک اسید را با استفاده از امبرلیت LA-2<sup>۱۳</sup> و رقیق کننده‌های مختلف، جداسازی کردند [۱۵]. و در سال ۲۰۱۱ دی‌اتیل‌مالونات<sup>۱۴</sup>، دی‌اتیل‌کربنات<sup>۱۵</sup> و دی-اتیل‌فرمات<sup>۱۶</sup> توسط بیلجین و بیرمن<sup>۱۷</sup> برای استخراج فرمیک اسید از محلول آبی آن مورد استفاده قرار گرفتند [۱۶] و در همین سال، باسلیوگلو و سهرلی<sup>۱۸</sup>، تعادل‌های فازهای چهار جزئی آب، مخلوط فرمیک اسید و پروپیونیک اسید<sup>۱۹</sup> و حلال‌های آمیل-استات<sup>۲۰</sup>، دی‌ایزوبوتیل‌کتون<sup>۲۱</sup> و دی‌ایزوپروپیل‌اتر<sup>۲۲</sup> را بررسی کردند [۱۷]. در سال ۲۰۱۲ قنادزاده گیلانی و آزادیان داده‌های تعادل مایع-مایع را برای سیستم (آب، فرمیک اسید و ۱-دکانول<sup>۲۳</sup>) گزارش کردند [۱۸]، همچنین در سال ۲۰۱۳ نیز قنادزاده گیلانی و آسان سیستم‌های سه‌جزئی (آب، فرمیک اسید و الکل‌های نوع اول) و قنادزاده گیلانی و نوری و آسان سیستم (آب، فرمیک اسید و ۲-اتیل-۱-هگزانول) را مورد بررسی قرار دادند [۱۹ و ۲۰]. حلال‌های آلی مختلفی با ویژگی‌های شیمیایی متفاوت برای جداسازی فرمیک اسید از آب استفاده شده است (پیوست ۱ و ۲).

1. Leungand Badakhshan
2. Ethyl Heptanoate
3. Yang and White
4. Tertiary. Quaternary
5. Senol
6. 1-Hexanol
7. Alamine
8. Cai, Zhu and Piao
9. 1- Octanol
10. Özmen
11. Dimethyl Maleate
12. Uslu, Bayat and Gökmen
13. Amberlite LA-2
14. Diethyl Malonate
15. Diethyl Carbonate
16. Diethyl Formate
17. Bilgin and Birman
18. Başlıoğlu and Cehreli
19. Propionic Acid
20. Amyl Acetate
21. Diisobutyl Ketone
22. Diisopropyl Ether
23. 1-Decanol

فرمیک اسید یا متانویک اسید، ساده‌ترین کربوکسیلیک اسید است که کاربردهای متنوعی در صنایع شیمیایی مختلف دارد ( به عنوان ماده افزودنی نگهدارنده و ضد باکتری در خوراک دام ، نساجی ، رنگریزی ، داروسازی و ... ). فرمیک اسید مایعی بی‌رنگ و خورنده است که بوی تندی دارد . این اسید در آب و بیشتر حلال‌های قطبی حل می‌شود و با آب تشکیل آزنوتروپ می‌دهد (  $22/4\%$  فرمیک اسید و  $77/6\%$  آب ) که حداکثر نقطه جوش این آزنوتروپ  $383/5$  کلوین است.

فرمیک اسید در طبیعت در نیش حشراتی مانند مورچه و زنبور یافت می‌شود. هم‌چنین ترکیب عمده، ماده گزش‌زا در برگ گزنه‌است. ریشه لغوی فرمیک اسید از نام لاتین مورچه<sup>۱</sup> گرفته شده است. زیرا این ترکیب اولین بار از تقطیر تخریبی مورچه به دست آمد.

در سده ۱۵ شیمیدان‌ها و دانشمندان علوم طبیعی می‌دانستند که از تجمع مورچه‌ها بخارهای اسیدی متصاعد می‌شود. اولین بار جان ری طبیعت‌شناس انگلیسی در سال ۱۶۷۱ این اسید را از تقطیر توده‌ای از مورچه‌های مرده، جدا کرد. اما سنتز شیمیایی آن اولین بار توسط شیمیدان فرانسوی ژوزف گیلوساک از اسید هیدروسیانیک انجام گرفت. در سال ۱۸۵۵ شیمیدان فرانسوی دیگری به نام مارسلین برتلود<sup>۲</sup> اسید فرمیک را با استفاده از مونواکسیدکربن سنتز کرد، شبیه روشی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اسید فرمیک به خوبی با آب و بیشتر حلال‌های آلی قطبی مخلوط می‌شود. در هیدروکربن‌ها هم تاحدی حل می‌شود. اسید فرمیک در فاز گازی و در هیدروکربن‌ها به صورت دیمرهایی است که با پیوند هیدروژنی به هم متصل شده‌اند. در فاز گازی پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های اسید فرمیک باعث انحراف از قانون گازهای ایده‌آل می‌شود. اسید فرمیک در حالت مایع و جامد شامل شبکه‌ای نامحدود از مولکول‌هایی است که با پیوند هیدروژنی به هم متصل هستند. بیشتر خواص اسید فرمیک همانند خواص سایر اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد. حرارت دادن اسید فرمیک باعث تجزیه آن به CO می‌شود. اسید فرمیک به آسانی احیا شده و به فرمالدئید تبدیل می‌شود [۲۱].

در این پروژه، تعادل‌های فازی مایع- مایعسیستم‌هایسه‌جزئی (آب / اسید فرمیک / حلال) در دمای  $298/2$  کلوین و فشار  $103/3$  کیلوپاسکال مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ضرایب توزیع، فاکتورهای جداسازی و پارامترهای مربوط به مدل‌های ترمودینامیکی به کاررفته برای شبیه‌سازی رفتار فازی این سیستم‌ها محاسبه و گزارش شده است. به علاوه داده‌ها و نمودارهای فازی شامل منحنی حلالیت و خطوط گره<sup>۳</sup>(رابط) برای سیستم‌های مورد بررسی ارائه شده است. جهت شبیه‌سازی داده‌های تجربی تعادل‌های فازی و پیش بینی آنها از مدل‌های ترمودینامیکی نظری UNQUAC<sup>۴</sup>، NRTL<sup>۵</sup> و UNIFAC<sup>۶</sup> استفاده شده- است.

1. Formica
2. Marcellin Berthelot
3. Tie Line
4. Univesal Quasi Chemical
5. No Random, Two Liquids
6. UNQUAC Functional-Group Activity Coefficients

فصل اول

تئوری

## ۱-۱ استخراج مایع<sup>۱</sup>

استخراج مایع، یا استخراج با حلال<sup>۲</sup>، فرآیندی است که در آن اجزاء یک محلول مایع، ضمن تماس با یک مایع نامحلول دیگر جدا می‌شود. اگر موادی که جزئی از محلول اولیه هستند، به مقدار متفاوتی در دو فاز پخش شوند، جداسازی نسبی حاصل می‌شود، که کارایی این جداسازی را می‌توان با چند مجاورسازی پی در پی، جذب گازی و یا تقطیر بهبود بخشید. علت اصلی این جداسدن، تفاوت دانسیته دو فاز در حالت تعادل و تفاوت نیروهای بین مولکولی حلال-حل شونده در این دو فاز است. فرایند استخراج با حلال، شامل سه مرحله استخراج مایع-مایع، بازیابی حلال و غیرمحلول کردن فاز پس‌ماند است. در مرحله استخراج مایع-مایع، ابتدا خوراک و حلال، مخلوط شده و به هم زده می‌شود. پس از آن که هم‌زدن متوقف گردید، فازها از یکدیگر جدا می‌شود که در این حالت نسبت ماده حل شونده در دو فاز متفاوت است. در این عمل، جداسازی تا حدودی انجام پذیرفته است. در مرحله بازیابی حلال، با استفاده از تقطیر باعث افزایش جداسازی نهایی می‌شود. در نهایت پس‌ماند توسط دفع با بخار از حلال جدا می‌شود [۲۲]. سیستم‌های شامل استخراج مایع-مایع به دودسته تقسیم می‌شوند: دسته‌ای که در آنها انتقال جرم<sup>۳</sup> فقط به دلیل اختلاف فیزیکی در حلالیت اتفاق می‌افتد و دسته‌ای دیگر که در آنها برهم‌کنش‌های شیمیایی به انتقال مواد کمک می‌کنند [۲۲].

## ۲-۱ موارد استفاده از عمل استخراج

فرایند استخراج، در مواردی که کاربرد فرآیندهای دیگر مشکل و یا حتی غیرممکن باشد، استفاده می‌شود و لذا امروزه، یکی از مهمترین فرآیندهای انتقال جرم در صنعت محسوب می‌گردد که با فرآیندهای تبخیر، تقطیر، تقطیر جزئی، تبلور و جذب رقابت می‌کند [۲۳]. از جمله مهمترین موارد کاربرد انتقال جرم عبارتند از:

### ۱-۲-۱ در رقابت با دیگر عملیات انتقال جرم:

در مقایسه با تقطیر و تبخیر که روش‌های مستقیم جداسازی هستند که در آنها محصول به دست آمده، تقریباً خالص است؛ در استخراج، محصول بصورت محلولی است که اغلب، توسط روش‌های دیگر مانند تقطیر یا تبخیر خالص می‌شود. اما در مورد محلول‌های رقیق آبی، هنگامی که جداسازی آب ضمن تقطیر مد نظر باشد، عمل استخراج، اقتصادی‌تر است. بخصوص که گرمای نهان تبخیر اغلب حلال‌های آلی از گرمای نهان تبخیر آب بسیار کمتر است. همچنین در مواردی که به علت حساسیت ماده مورد نظر به تجزیه حرارتی، امکان استفاده از دماهای بالا برای جداسازی امکان‌پذیر نیست؛ استخراج می‌تواند جایگزین مناسبی برای تقطیر یا تبخیر باشد. به عنوان مثال، اسیدهای چرب با زنجیر طولانی را می‌توان توسط تقطیر در خلأ، از روغن گیاهی جدا نمود، اما فرایند اقتصادی‌تر جداسازی، استخراج با پروپان مایع است.

### ۲-۲-۱ جایگزینی برای روش‌های شیمیایی:

روش‌های استخراج مایع-مایع، جایگزینی مناسب برای روش‌های جداسازی شیمیایی هستند، چون در فرآیندهای جداسازی شیمیایی امکان ایجاد محصولات جانبی نامناسب وجود دارد، در حالیکه در فرایند استخراج مایع-مایع تشکیل محصول جانبی

1. Liquid Extraction
2. Solvent Extraction
3. Mass Transfer



روی نمی‌دهد و در نتیجه هزینه جداسازی کمتر خواهد بود. جداسازی فلزاتی، مانند اورانیم که در فرآیندهای تولید انرژی هسته‌ای حاصل می‌شوند، توسط استخراج با حلال اقتصادی‌ترند.

### ۳-۲-۱ در جداسازی‌هایی که توسط روش‌های دیگر ممکن نیست:

در مواردی که مواد ساختار شیمیایی مشابهی دارند، امکان جداسازی به روش تقطیر وجود ندارد، زیرا اساس جداسازی در تقطیر اختلاف فشار بخار اجزا می‌باشد که برای ترکیباتی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مشابه تفاوت چندانی در فشار بخار اجزا مشاهده نمی‌گردد. در این حالت جداسازی به روش استخراج روش کارآمد و مقرون به صرفه‌تری خواهد بود. در استخراج مایع اجزای اصلی دو فاز از نظر شیمیایی، و در بسیاری از موارد از لحاظ فیزیکی متفاوتند و این امر جداسازی به صورت شیمیایی را ممکن می‌سازد. برای مثال، هیدروکربن‌های آروماتیک و پارافینی که دارای جرم مولکولی نزدیک به هم هستند را نمی‌توان توسط تقطیر از هم جدا نمود، ولی با استخراج توسط حلال‌هایی مانند دی‌اکسیدگوگرد مایع، قابل جداسازی هستند.

در عمل فرایند استخراج در ارتباط با نمودارهای فازی سیستم‌های چند جزئی خواهد بود و لازمه طراحی یک فرایند استخراج کارآمد داشتن اطلاعات جامع در مورد فازهای در حال تعادل و محدوده چند فازی و نحوه تفکیک اجزای یک خوراک اولیه چند جزئی بین فازها خواهد بود. به همین منظور در ادامه به معرفی مختصر این مفاهیم پرداخته می‌شود.

### ۳-۱ نمودارهای فاز

نمودارهای تعادل فازی از جنبه‌های تجاری و صنعتی بسیار حائز اهمیت می‌باشند. چنین نمودارهایی مبنای روش‌های جداسازی در صنایع پتروشیمی و تعیین میزان اجزای مواد غذایی و آرایشی محسوب می‌شوند. این نمودارها، اطلاعات تجربی ارزشمندی را برای محدوده وسیعی از سیستم‌های چند جزئی در بر دارند و شرایطی را که در آنها سیستم‌های چند جزئی پایدارترین فازها را تشکیل می‌دهند، ارائه می‌نمایند. تمام نمودارهای فاز چند جزئی را می‌توان، بر اساس رابطه‌ای موسوم به قاعده‌ی فاز بررسی نمود.

### ۴-۱ قاعده‌ی فاز<sup>۱</sup>

این قاعده محدوده‌ای را مشخص می‌سازد که پارامترهای مختلف یک سیستم چند جزئی می‌توانند تغییر کنند به طوری که تعادل بین فازها حفظ شود [۲۴]. در یکی از کارآمدترین معادلات ترمودینامیک شیمیایی، جی. دبلیو. گیبس<sup>۲</sup> قاعده‌ی فاز را ارائه نمود که رابطه‌ی بین تعداد درجات آزادی یک سیستم چند جزئی را برحسب تعداد فازهای تعادلی، اجزا و پارامترهای مشخصه‌ی سیستم، برای هر سیستمی با هر ترکیبی بیان می‌کند [۲۵]:

$$F = C - P + 2 \quad (1-1)$$

$F$ : تعداد درجات آزادی یا تعداد متغیرهای مستقل است که باید ثابت باشند تا یک سیستم، در حال تعادل باشد.

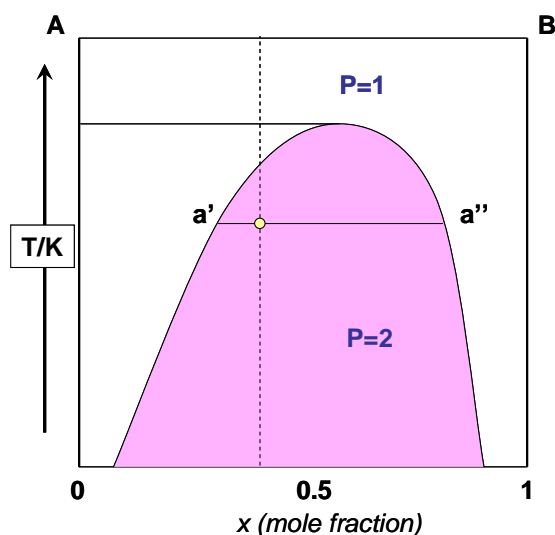
$C$ : تعداد اجزای کمترین تعداد متغیرهای مستقل مورد نیاز می‌باشد.

$P$ : تعداد فازهای در حال تعادل می‌باشد.

لازم به ذکر است که محدودیت‌های اضافی اعمال شده بر سیستم، بر تعداد درجه آزادی موثر است و به ازای هر محدودیت، از مقدار  $F$  یک واحد کم می‌شود. در مطالعه تعادل‌های فازی، قاعده فاز، در مرتب نمودن تعداد زیادی از داده‌های جمع‌آوری شده و ساده‌سازی نتایج، بسیار موثر است. با توجه به آنکه در مجموعه مطالعات انجام شده در پروژه حاضر سیستم‌های دو جزئی و سه جزئی که تشکیل دو فاز در تعادل با هم را می‌دهند مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند، در ادامه به معرفی مختصر نمودارهای فاز چنین سیستم‌هایی پرداخته می‌شود.

### ۵-۱ نمودارهای فازی مایع-مایع

ابتدا، نمودار فازی دما-ترکیب دو مایع با امتزاج‌پذیری محدود در دماهای مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد. موقعی که  $P=2$  و  $F=1$  باشد، با انتخاب دما، ترکیب فازهای مایع امتزاج‌ناپذیر مشخص می‌شود. موقعی که  $P=1$  باشد، دما و ترکیب را می‌توان انتخاب نمود. به عنوان نمونه در نمودار فاز دما-ترکیب نشان داده شده در شکل (۱-۱) در دمایی که سیستم دو فاز تعادلی ایجاد می‌نماید، ترکیب فاز اولی با  $a'$  و ترکیب فاز دومی را با  $a''$  نشان داده شده است. مقدار نسبی دو فاز، از قاعده‌ی اهرم مشخص می‌شود. اگر  $B$  بیشتری به مخلوط اضافه شود، کمی از  $A$  را در خود حل می‌کند. از  $P=2$  نتیجه می‌شود که  $F \leq 1$  و از این رو در دما و فشار ثابت، ترکیب فازهای تعادلی  $a'$  و  $a''$  ثابت می‌ماند. اما مقدار یکی از فازها، به قیمت تحلیل رفتن فاز دیگر رشد می‌کند. بالاخره به مرحله‌ای می‌رسیم که آنقدر  $B$  موجود است که تمام  $A$  را در خود حل می‌کند و سیستم به صورت یک‌فازی در می‌آید. افزایش بیشتر  $B$ ، موجب رقیق‌تر شدن محلول می‌شود، لذا، سیستم از این به بعد به صورت یک‌فازی باقی می‌ماند.



شکل ۱-۱ نمودار دما - ترکیب برای سیستم دو جزئی  $A$  و  $B$  در فشار ثابت

ترکیب فازهای تعادلی با دما تغییر می‌کند. افزایش دما باعث ازدیاد امتزاج‌پذیری می‌شود و در نهایت سیستم به ناحیه‌ای منتقل می‌گردد که در آن تنها یک فاز ایجاد خواهد شد و اجزا به هر نسبتی در هم انحلال‌پذیرند. با تکرار چنین مشاهداتی،

دردهای مختلف و برای نسبت‌های مختلف اجزا، می‌توان مرز ناحیه‌ی دوفازی را ارزیابی نمود و نمودار فاز سیستم را ترسیم نمود.

### ۶-۱ سیستم‌های سه‌جزئی

فرایند استخراج شامل استفاده از سیستم‌هایی است که حداقل از سه جزء تشکیل شده‌اند و در بخشی از نمودار فاز سه‌جزئی تشکیل فازهای نامحلول می‌دهند. اگر چه فازهای نامحلول، از نظر شیمیایی متفاوتند، ولی عموماً هر سه جزء، حداقل به مقدار بسیار ناچیز، در دو فاز وجود دارند. برای سیستم‌های سه‌جزئی، حداکثر درجه آزادی در حال تعادل عبارتست از [۲۵]:

$$F = 3 - P + 2 = 5 - P \quad (2-1)$$

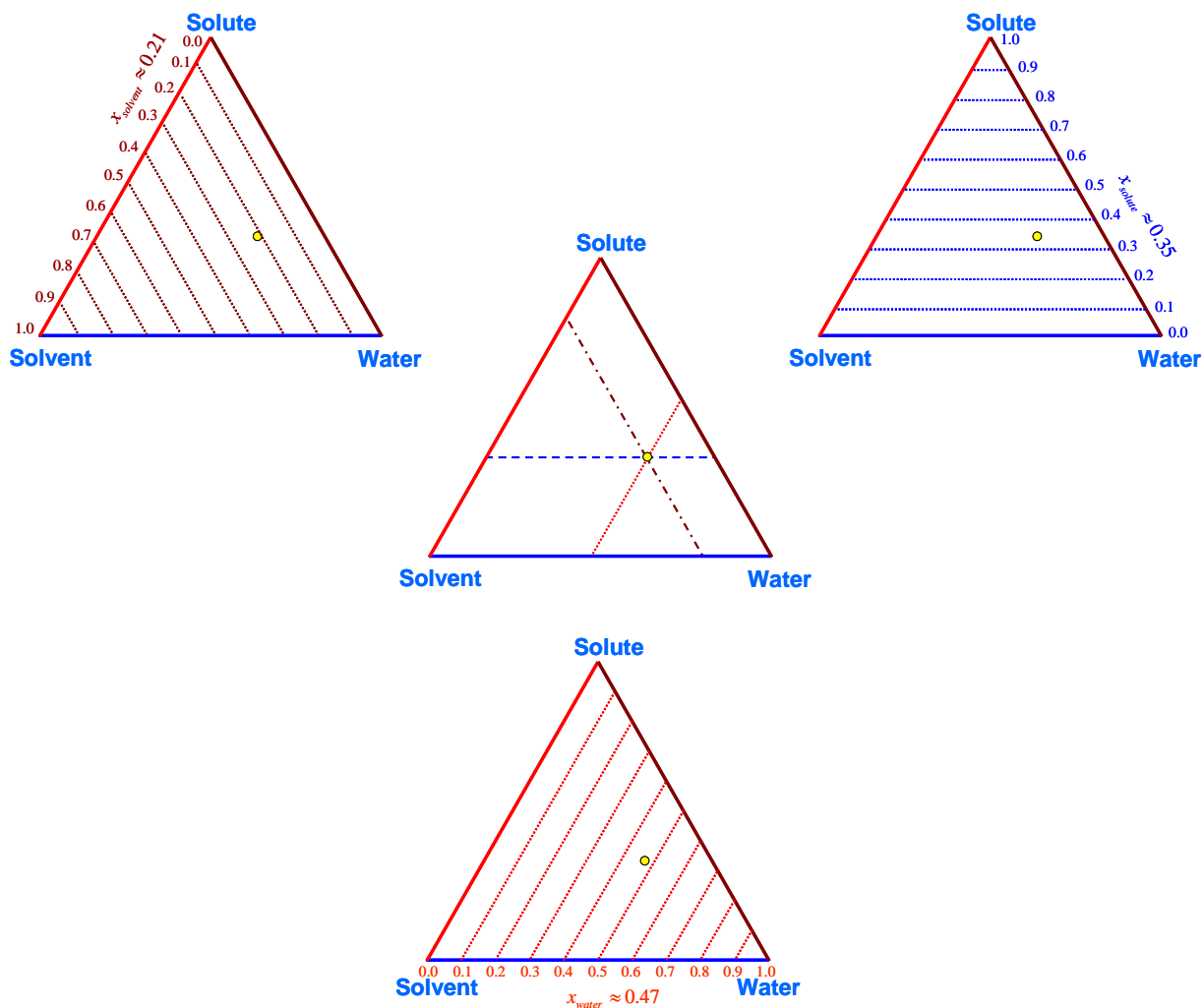
در این حالت حداکثر درجه آزادی ۴ است. لذا، برای نمایش نمودار فازی سیستم، به یک فضای چهار بعدی نیاز است. با ثابت نگه داشتن دما و فشار، دو متغیر از سیستم سه‌جزئی حذف می‌شود و به‌این ترتیب، استفاده از یک فضای دوبعدی، برای بررسی نمودار فاز نیاز می‌باشد بر همین مبنای میناگیس، پیشنهاد استفاده از الگوی مثلث متساوی الاضلاع را ارائه نمود که برای سیستم‌های سه‌جزئی، یک روش استاندارد می‌باشد [۲۶، ۲۷، ۲۸].

#### ۶-۱-۱ دیاگرام مثلث متساوی‌الاضلاع

در دیاگرام فاز سه‌جزئی هر رأس نماینده ترکیب خالص یکی از اجزا خواهد بود و ضلع مقابل رأس، نماینده ترکیبی از دو جزء دیگر است که فاقد جزء رأس مقابل باشد. بدین ترتیب در فاصله بین هر ضلع و رأس مقابل به آن میزان سهم جزء ترکیب مربوط به رأس افزایش می‌یابد. در این حالت برای تعیین ترکیب اجزای یک نقطه درون مثلث باید ترکیب هر جزء را به همین صورت تعیین نمود. فرض کنید  $D$  نقطه دلخواهی در داخل مثلث متساوی‌الاضلاع باشد و اجزا بر حسب کسر جزئی نمایش داده شوند. رسم خطوط موازی هر ضلع روند افزایش جزء رأس مقابل را نمایش می‌دهد و محل نقطه  $D$  در داخل مثلث توسط سه کسر وزنی مشخص می‌گردد. در این حالت کسر وزنی هر جزء از محل تقاطع نقطه مورد نظر با خطوط موازی با هر رأس مشخص می‌گردد (شکل ۲-۱). با فرض آنکه  $A$  و  $B$ ، مایع‌های خالص و غیرمحلولی هستند و  $C$ ، حل‌شونده‌ای است که در آن دو توزیع می‌شود. در عمل فازهای در حال تعادل شامل هر سه جزء خواهند بود. در هر فاز بین اجزای این سیستم سه‌جزئی، رابطه زیر برقرار است [۲۳]:

$$w_A + w_B + w_C = 1 \quad (3-1)$$

عموماً رایج‌ترین و کارآمدترین شیوه برای نشان دادن ترکیب درصدی سه جزء در صفحه، استفاده از دیاگرام مثلثی شکل می‌باشد، با این حال امکان استفاده از دیاگرام مثلث قائم‌الزاویه نیز وجود دارد [۲۹].



شکل ۱-۲ مختصات مثلثی در دیاگرام مثلث متساوی الاضلاع

### ۱-۶-۲ دیاگرام مثلث قائم الزاویه

از روش‌های دیگر نمایش سیستم‌های سه‌جزئی، دیاگرام مثلث قائم‌الزاویه است. با توجه به رابطه  $w_A + w_B + w_C = 1$  از آنجایی که یکی از اجزا، وابسته به دو جزء دیگر خواهد بود و نقشی در محاسبات استخراج ندارد، نیازی به پیگیری وضعیت جزء سوم، در نمودار فازی نیست. لذا می‌توان، از دیاگرام‌های مثلث قائم‌الزاویه استفاده نمود. یکی از اضلاع زاویه قائمه، کسر وزنی جزء اصلی (آب) و دیگری کسر وزنی حل‌شونده در فازهای آبی و آلی را نشان می‌دهد. شکل (۱-۳)، ارتباط دیاگرام‌های مثلث متساوی‌الاضلاع و قائم‌الزاویه را به یکدیگر نشان می‌دهد.