

اندازه گیری و مدل سازی ترمودینامیکی حلالیت ۱، ۳، ۵- تری اکسان در مخلوط های دو جزیی الکل های سبک

داود رزاقی و محسن محسن نیا

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده علوم

حمید مدرس* +

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

چکیده: حلالیت ۱، ۳، ۵- تری اکسان در حلال های دو جزیی (۱- بوتانول + متانول)، (۱- بوتانول + اتانول)، (۱- بوتانول + ۲- پروپانول) و (۱- بوتانول + ۱- پروپانول) در دمای ۳۰ درجه سلسیوس اندازه گیری شده است و سپس داده های حاصل به منظور تخمین ضریب فعالیت تری اکسان با مدل های *Van Laar*, *Margules*, *UNIQUAC*, *Wilson* تطبیق، و پارامترهای مدل های مذکور محاسبه گردیده است. مقایسه حلالیت های محاسبه شده براساس این مدلها با مقادیر تجربی، بر کارایی مدل های استفاده شده دلالت دارد.

واژه های کلیدی: تری اکسان، الکل های سبک، مخلوط های دو جزیی، حلالیت، ضریب فعالیت، مدل سازی ترمودینامیکی

KEY WORDS: *Trioxane*, *Light alcohols*, *Binary mixtures*, *Solubility*, *Activity coefficient*, *Thermodynamic modeling*.

مقدمه

هایی مثل بنزن، دی کلرو اتان، تولوئن و... استخراج نمود [۱].
علی رغم کاربرد وسیع تری اکسان در صنعت تا به حال کارهای کمی در خصوص ترمودینامیک این ترکیب انجام شده است لذا انجام کارهای بیشتر در این خصوص ضرورت دارد [۲، ۳، ۴].

در کار حاضر به منظور تخمین ضریب فعالیت تری اکسان و محاسبه خواص ترمودینامیکی آن، حلالیت تری اکسان در حلال های دو جزیی (۱- بوتانول + متانول)، (۱- بوتانول - اتانول)، (۱- بوتانول + ۲- پروپانول) و (۱- بوتانول + ۱- پروپانول) در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد اندازه گیری شده و داده های حاصل با مدل های مختلف ارایه شده برای تخمین ضریب فعالیت، تطبیق

۱، ۳، ۵- تری اکسان تریمر فرمالدئید می باشد که به علت کاربرد وسیعی که فرمالدئید و پلیمرهای آن در تهیه رزین های مصنوعی و بسیاری از پلیمرهای صنعتی دارند، در طول سالیان متمادی از اهمیت ویژه ای برخوردار شده است. بسیاری از پلیمرهای فرمالدئید به علت ناپایداری حرارتی از نقطه نظر کاربردی کمتر مورد توجه قرار گرفته اند ولی ۱، ۳، ۵- تری اکسان به واسطه پایداری حرارتی خوبی که دارد، کاربرد گسترده ای پیدا کرده و برای بسیاری از مقاصد به عنوان یک منبع مناسب برای تولید فرمالدئید به کار می رود. این ترکیب را می توان به وسیله تقطیر پارافرمالدئید یا محلول های غلیظ فرمالدئید در حضور یک اسید غیر فرار به عنوان کاتالیزور تهیه کرده و با استفاده از حلال

* E-mail: hmodares@aut.ac.ir

گردیده و پارامترهای مدل های به کار رفته تعیین شده‌اند.

بخش تجربی

تهیه نمونه ها

ابتدا برای هر یک از زوج‌های (۱- بوتانول + متانول)، (۱- بوتانول - اتانول)، (۱- بوتانول + اتانول)، (۱- بوتانول + پروپانول) و (۱- بوتانول + پروپانول) هفت مخلوط با کسرهای مولی متفاوت تهیه می‌کنیم. این مخلوط‌ها که به‌عنوان حلال مورد استفاده قرار می‌گیرند بایستی به گونه ای تهیه شوند که محاسبه کسر مولی اجزای آن با دقت 0.001 امکان پذیر باشد.

پس از تهیه حلال‌های دوجزیی، برای اندازه گیری حلالیت تری اکسان در هر یک از زوج های فوق، ابتدا ۹ بطری ۱۰۰ میلی لیتری درب دار انتخاب کرده، و در ۷ تا از این بطری ها، مقداری از مخلوط های هفت گانه مربوط به آن زوج را می ریزیم و به هر یکی از دو بطری دیگر ۱- بوتانول خالص و به دیگری مقداری از جزء دوم مخلوط دوجزیی به صورت خالص افزوده و سپس حلال‌های موجود در هر یک از بطری ها را با تری اکسان اضافی مجاور می کنیم و بعد از بستن درب بطری ها، آنها را در حمام آب با دمای 30 ± 0.1 درجه سانتی گراد قرار داده و تا رسیدن به تعادل به حال خود می گذاریم. در طی این مدت در فواصل مشخص با تکان دادن بطری ها مخلوط ها به هم زده می شوند.

بعد از ۹ ساعت که محلول ها به تعادل رسیدند، بخش رویی هر یک از مخلوط‌های تعادلی را مستقیماً به بالن های حجمی ۵۰ میلی لیتری سرریز می‌کنیم.

بعد از تهیه نمونه ها مهمترین مساله، تعیین ترکیب آنها می باشد. برای انجام این کار روش های تجزیه‌ای متعددی ممکن است به کار گرفته شود که هر روش مقدمات و نیازهای خاص خود را دارد. روش استاندارد درونی که در این تحقیق به کار گرفته شده یکی از دقیق ترین روش‌های کروماتوگرافی کمی است و لازمه انجام آن، یافتن یک استاندارد درونی مناسب و رسم منحنی کالیبراسیون برای هر یک از اجزای نمونه است [۵]. در این کار برای مواردی که حلال به کار رفته (۱- بوتانول + متانول)، (۱- بوتانول + اتانول)، (۱- بوتانول + پروپانول) است از ۱- پروپانول و برای حالتی که حلال (۱- بوتانول + ۱- پروپانول) است از ۲- پروپانول به عنوان استاندارد درونی استفاده شد. بر این اساس، به منظور آماده سازی نمونه ها برای تجزیه، در مواردی که حلال

(۱- بوتانول + متانول)، (۱- بوتانول - اتانول)، (۱- بوتانول + ۲- پروپانول) است مقدار ۴ میلی لیتر (۳/۱۶۵۹ گرم) ۱- پروپانول به عنوان استاندارد درونی به هر یک از بالن های حجمی مربوطه افزوده شده و در موردی که حلال مخلوط (۱- بوتانول + ۱- پروپانول)، است مقدار ۴ میلی لیتر ۲- پروپانول (۳/۱۵۴۵۳ گرم) به بالن های حاوی نمونه اضافه شد و در نهایت بالن ها با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شد.

تهیه استانداردها

تجزیه آنالیز نمونه‌ها و تعیین ترکیب مخلوط‌های تعادلی بالا به وسیله دستگاه گازکروماتوگرافی Perkin- Elmer 8500 مجهز به دتکتور FID انجام شده است. برای تجزیه این نمونه‌ها و به منظور کالیبره کردن دستگاه GC، بایستی برای هر یک از اجزای نمونه تعدادی محلول استاندارد - در محدوده غلظتی نمونه‌های اصلی - تهیه شود. تهیه این استانداردها که لازمه روش استاندارد درونی است، به روش گراویمتری صورت می‌گیرد. در کار حاضر برای تهیه استانداردها به این صورت عمل شد که در بالن‌های ۵۰ میلی لیتری مقادیر مشخصی از تری اکسان و حلال‌ها را با دقت 0.001 / گرم ریخته و پس از اضافه کردن ۴ میلی لیتر استاندارد درونی مناسب (متناسب با آنچه که در قبل آمده است) آنها را با آب دو بار تقطیر به حجم می‌رسانیم.

استفاده از آب دو بار تقطیر به عنوان حلال رقیق‌سازی با توجه به عدم حساسیت دتکتور FID به آب و در نتیجه ممانعت از مزاحمت های احتمالی منحنی حلال با منحنی اجزای نمونه در کروماتوگرام، بر سایر حلال ها ترجیح داده می‌شود.

تعیین ترکیب درصد

پس از یافتن شرایط مناسب برای دستگاه GC ابتدا محلول های استاندارد را به دستگاه تزریق کرده و مساحت زیر منحنی را برای هر یک از اجزا تعیین می‌کنیم و سپس برای هر یک از اجزای محلول با استفاده از این نتیجه ها، منحنی کالیبراسیون را رسم می‌کنیم به این صورت که برای هر جز نسبت (وزن استاندارد درونی / وزن ماده مورد نظر) را بر حسب نسبت (سطح زیر منحنی استاندارد درونی / سطح زیر منحنی ماده مورد نظر) رسم می‌کنیم [۵]. برای به دست آوردن نتیجه های قابل اطمینان، بهتر است هر محلول چندین بار (حداقل ۵ بار) به دستگاه تزریق گردد.

نتایج و بحث

حلالیت های اندازه گیری شده تری اکسان در حلال های دو جزئی در جدول ۲ تا ۵ ارایه شده است. این داده ها برای محاسبه پارامترهای مدل های مختلف تخمین ضریب فعالیت، استفاده شده اند. نتیجه های حاصل از مدل سازی این داده ها در جدول ۶ تا ۱۰ آورده شده است. هم چنین در این جدول به منظور مقایسه نتیجه های پیش بینی شده براساس مدل مورد نظر با داده های تجربی، متوسط و ماکزیمم خطای مطلق در کسر مولی تری اکسان آورده شده است. این خطاها که اختلاف بین حلالیت های اندازه گیری شده به روش تجربی و حلالیت های تخمین زده شده براساس مدل می باشند، به عنوان معیاری از کارایی مدل در پیش گویی خواص ترمودینامیکی سیستم به کار می روند.

در انجام محاسبه های مربوط و مدل سازی داده های تجربی رابطه زیر که ارتباط بین ضریب فعالیت، دما و کسر مولی اجزای محلول را نشان می دهد، نقش اساسی دارد. بدین صورت که از حل همزمان این معادله با مدل مورد نظر پارامترهای مدل محاسبه می شود. [۶].

$$\ln \gamma_1 X_1 = -\frac{\Delta S^f}{RT} \left[\frac{T_m}{T} - 1 \right]$$

آنتالپی ذوب و نقطه ذوب تری اکسان عبارتند از [۳،۲]:

$$\Delta H^f = 1510.5 \text{ J/mol} \quad T_m = 333 / 44 \text{ K}$$

در جدول های مربوط به نتیجه مدل سازی (۶ تا ۱۰) پارامترهایی که با ستاره مشخص شده اند از داده های سیستم های دوتایی مربوطه محاسبه و به کار گرفته شده اند [۸ و ۷]. سایر پارامترها از تطبیق مدل مورد نظر با داده های حلالیت سیستم های سه جزئی کار حاضر به دست آمده اند. در کار حاضر برای مدل سازی از مدل های Wilson, Van Laar, UNIQUAC, Margules استفاده شده است. این مدل ها برای سیستم های سه جزئی به صورت زیر بیان می شوند. زیروند ۱ در معادله های زیر به تری اکسان و زیروند ۳ به ۱- بوتانول اشاره دارد.

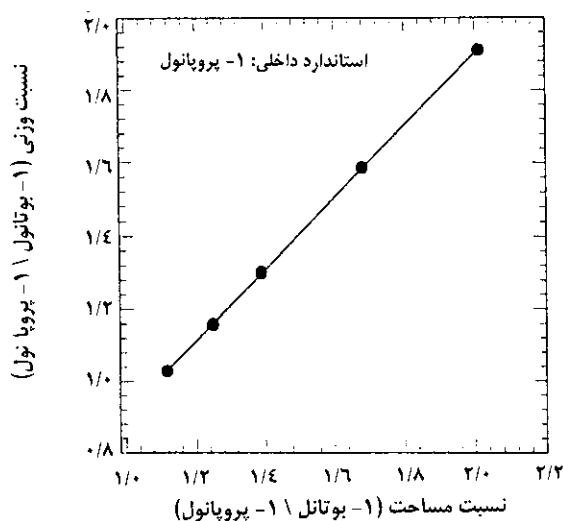
مدل Wilson

$$\ln \gamma_1 = -\ln \left[x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13} \right] - \left[\frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{31}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3} \right] + 1$$

پس از تزریق استانداردها و به دست آوردن اطلاعات لازم برای رسم منحنی های کالیبراسیون، بلافاصله نمونه های اصلی را به دستگاه تزریق می کنیم و مساحت زیر منحنی اجزا و استاندارد درونی را برای هر محلول یادداشت می کنیم و در نهایت اطلاعات حاصل از تزریق نمونه های اصلی به دستگاه را به وسیله منحنی های کالیبراسیون ارزیابی نموده و ترکیب نمونه های اصلی مشخص می شود. به عنوان نمونه در شکل ۱ منحنی کالیبراسیون ۱- بوتانول که برای تعیین مقدار بوتانول در نمونه های اصلی به کار رفته است نشان داده شده است.

در این منحنی نقاط براساس داده های تجربی حاصل از تزریق محلول های استاندارد به دست آمده است و خطوط براساس معادله (۱) که از تطبیق خطی داده های تجربی به دست آمده است رسم شده اند. در این معادله W_C و W_B به ترتیب جرم ۱- بوتانول و استاندارد درونی (۱- پروپانول) در ۵۰ میلی لیتر محلول بوده و A_S و A_B به ترتیب مساحت زیر منحنی ۱- بوتانول و استاندارد درونی در کروماتوگرام به دست آمده از تزریق نمونه به دستگاه GC می باشد. منحنی کالیبراسیون برای سایر اجزا در اینجا ارایه نشده است و فقط نتیجه نهایی حلالیت گزارش شده است. شرایط عمل گاز کروماتوگراف در جدول ۱ ارایه شده است.

$$\frac{W_B}{W_S} = -0.1198 + 0.9045 \left[\frac{A_B}{A_S} \right] \quad (1)$$



شکل ۱- نمودار کالیبراسیون برای ۱- بوتانول

نتیجه گیری

نتیجه حاصل از مدل سازی داده‌های حلالیت تری‌اکسان در سیستم‌های دو جزئی از الکل‌ها نشان می‌دهد اگر چه کلیه مدل‌های به کار رفته، از کارایی خوبی برای تخمین ضریب فعالیت برخوردارند ولی مدل Three Suffix Margules به علت واجد پارامتر Q است و برای محاسبه آن نیاز به داده‌های مربوط به سیستم‌های سه جزئی است لذا از اهمیت کمتری برخوردار خواهد بود.

در مورد سه مدل دیگر که تمام پارامترها از داده‌های سیستم‌های دوتایی مربوط قابل محاسبه‌اند، مدل Van Laar که با تعداد پارامتر کمتر نتیجه‌های قابل قبولی را می‌دهد می‌تواند به عنوان مدل مناسب برای تخمین ضریب فعالیت تری‌اکسان به کار گرفته شود.

تاریخ دریافت: ۸۰/۸/۷، تاریخ پذیرش: ۸۱/۸/۱۱

مدل UNIQUOC

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + 5q_1 \ln \frac{\Theta_2}{\Phi_2} - \frac{\Phi_1}{\Theta_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3) - q_1 \ln (\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21} + \Theta_3 \tau_{31}) + q_1 \left[\frac{\Theta_2 \tau_{21} + \Theta_3 \tau_{31}}{\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21} + \Theta_3 \tau_{31}} - \frac{\Theta_2 \tau_{12}}{\Theta_1 \tau_{12} + \Theta_2 \tau_{22} + \Theta_3 \tau_{32}} - \frac{\Theta_3 \tau_{13}}{\Theta_1 \tau_{13} + \Theta_2 \tau_{23} + \Theta_3 \tau_{33}} \right] + 1_1$$

مدل Two Suffix Margules

$$\ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2 + x_2^2 A_{12} + x_2 x_3 (A_{12} + A_{13} - A_{23})$$

مدل Tree suffix Margules

$$\ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2 (1 - 2x_1) + 2A_{21} x_1 x_2 (1 - x_1) + A_{13} x_3^2 (1 - 2x_1) + A_{31} x_1 x_3 (1 - x_1) - 2A_{23} x_2^2 x_3 - 2A_{32} x_3^2 x_2 + [1/2(A_{12} + A_{21} + A_{13} + A_{32} + A_{23}) - Q](x_2 x_3 - 2x_1 x_2 x_3)$$

مدل Van laar

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12} \left[\frac{A_{21}}{A_{12}} \right]^2 + x_3^2 A_{13} \left[\frac{A_{31}}{A_{13}} \right]^2 + x_2 x_3 \frac{A_{21} A_{31}}{A_{12} A_{13}}}{\left[x_1 + x_2 \frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3 \frac{A_{31}}{A_{13}} \right]^2} \left[A_{12} + A_{13} - A_{23} \frac{A_{12}}{A_{21}} \right]$$

جدول ۱- شرایط عمل دستگاه گاز کروماتوگرافی

ستون	طول ۱ فوت، قطر داخلی ۱/۸ اینچ، جنس فولاد پر شده از (۶٪ سیلار ۱۰۰C و WHF با دانه‌بندی ۱۲۰-۱۰۰ مش)
دمای آشکارساز (درجه سانتی‌گراد)	۲۰۰
دمای تزریق‌کننده (درجه سانتی‌گراد)	۲۰۰
دمای اون (درجه سانتی‌گراد)	۲۵ درجه در دقیقه → ۲۰ درجه در دقیقه ۱۵۰ → ۹۰ → ۶۵
گاز حامل	ازت
سرعت جریان	۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه

جدول ۲- حلالیت تری اکسان در مخلوط (متانول + بوتانول)

کسر مولی ۱- بوتانول در حلال محلول تعادلی	کسر مولی ۱- بوتانول در حلال دوجزی	کسر مولی تری اکسان در محلول تعادلی	کسر مولی تری اکسان در محلول تعادلی
۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۷۱۹۳	۰/۲۸۰۷
۰/۰۵۶۸	۰/۰۷۸۳	۰/۶۶۹۹	۰/۲۷۳۲
۰/۱۱۳۳	۰/۱۵۲۸	۰/۶۲۴۹	۰/۲۶۱۸
۰/۲۳۱۶	۰/۳۰۰۵	۰/۵۲۱۴	۰/۲۴۹۵
۰/۳۲۳۲	۰/۴۰۴۲	۰/۴۴۶۶	۰/۲۳۰۲
۰/۴۱۷۵	۰/۴۹۸۹	۰/۳۵۹۶	۰/۲۲۲۰
۰/۶۱۲۹	۰/۷۵۴۷	۰/۲۰۷۲	۰/۱۷۹۹
۰/۷۲۰۸	۰/۸۸۶۳	۰/۱۱۵۷	۰/۱۶۲۵

جدول ۳- حلالیت تری اکسان در مخلوط (۲- پروپانول + ۱ بوتانول)

کسر مولی ۱- بوتانول در محلول تعادلی	کسر مولی ۱- بوتانول در حلال دوجزی	کسر مولی ۲- پروپانول در محلول تعادلی	کسر مولی ۲- پروپانول در محلول تعادلی
۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۸۱۳۴	۰/۱۸۶۶
۰/۱۰۸۳	۰/۱۳۰۰	۰/۷۱۱۹	۰/۱۷۹۸
۰/۱۸۶۵	۰/۲۲۴۸	۰/۶۳۷۰	۰/۱۷۶۵
۰/۲۸۵۱	۰/۳۴۳۵	۰/۵۴۲۰	۰/۱۷۲۸
۰/۳۸۱۴	۰/۴۵۵۸	۰/۴۵۰۹	۰/۱۶۷۷
۰/۴۶۶۲	۰/۵۲۳۱	۰/۳۶۷۳	۰/۱۶۶۵
۰/۵۹۴۴	۰/۷۰۹۶	۰/۲۴۴۵	۰/۱۶۱۱
۰/۷۲۱۲	۰/۸۶۵۳	۰/۱۱۵۶	۰/۱۶۳۲
۰/۸۴۱۴	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۱۵۸۶

جدول ۴- حلالیت تری اکسان در مخلوط (اتانول+۱- بوتانول)

کسر مولی ۱ بوتانول در حلال دو جزئی	کسر مولی تری اکسان در محلول تعادلی	کسر مولی اتانول در محلول تعادلی	کسر مولی ۱ بوتانول در محلول تعادلی
۰/۰۰۰۰	۰/۲۰۸۹	۰/۷۹۱۱	۰/۰۰۰۰
۰/۱۰۸۶	۰/۲۱۲۷	۰/۷۰۱۸	۰/۰۸۵۵
۰/۲۱۶۵	۰/۲۰۲۳	۰/۶۲۵۰	۰/۱۷۲۷
۰/۳۰۸۴	۰/۱۸۸۰	۰/۵۶۱۶	۰/۲۵۰۴
۰/۴۲۵۹	۰/۱۸۶۱	۰/۴۶۷۳	۰/۳۴۶۶
۰/۵۵۹۴	۰/۱۷۷۲	۰/۳۶۲۶	۰/۴۶۰۲
۰/۷۱۹۹	۰/۱۷۵۶	۰/۲۳۰۹	۰/۵۹۳۵
۱/۰۰۰۰	۰/۱۵۸۶	۰/۰۰۰۰	۰/۸۴۱۴

جدول ۵- حلالیت تری اکسان در مخلوط (۱- پروپانول + ۱- بوتانول)

کسر مولی ۱- بوتانول در حلال دو جزئی	کسر مولی تری اکسان در محلول تعادلی	کسر مولی ۱- پروپانول در محلول تعادلی	کسر مولی ۱- بوتانول در محلول تعادلی
۰/۰۰۰۰	۰/۱۸۰۵	۰/۸۱۹۵	۰/۰۰۰۰
۰/۱۰۹۸	۰/۱۷۷۹	۰/۷۲۴۹	۰/۰۹۷۱
۰/۲۱۸۳	۰/۱۷۶۲	۰/۶۳۶۹	۰/۱۸۶۹
۰/۳۳۱۵	۰/۱۷۳۵	۰/۵۴۶۸	۰/۲۷۹۶
۰/۴۴۶۱	۰/۱۷۰۵	۰/۴۵۸۸	۰/۳۷۰۷
۰/۶۹۵۰	۰/۱۶۹۷	۰/۲۵۰۰	۰/۵۸۰۳
۰/۸۴۱۲	۰/۱۷۲۳	۰/۱۲۷۳	۰/۷۰۰۳
۱/۰۰۰۰	۰/۱۵۸۶	۰/۰۰۰۰	۰/۸۴۱۴

جدول ۶- نتیجه مدل سازی ترمودینامیکی داده های حلالیت تری اکسان بر اساس مدل Wilson

حلال پارامترها	۱- بوتانول + متانول	۱- بوتانول + اتانول	۱- بوتانول + ۲- پروپانول	۱- بوتانول + ۱- پروپانول
* λ_{12}	-۰/۱۰۹۵	-۰/۱۷۱۷	-۰/۱۵۰۲	-۰/۱۴۷۰
* λ_{21}	-۰/۶۲۷۱	-۰/۵۰۰۶	-۰/۴۷۷۰	-۰/۴۷۳۰
* λ_{13}	-۰/۱۱۲۰	-۰/۱۱۲۰	-۰/۱۱۲۰	-۰/۱۱۲۰
* λ_{31}	-۰/۴۸۵۳	-۰/۴۸۵۳	-۰/۴۸۵۳	-۰/۴۸۵۳
λ_{23}	۱/۰۱۴۰	۱/۰۱۹۸	۱/۰۱۴۰	۰/۰۵۹۱
λ_{32}	-۰/۹۹۹۷	۱/۰۱۸۸	-۰/۹۹۹۷	۶/۲۵۷۴
متوسط خطای مطلق ($\times 1000$) در کسر مولی تری اکسان	۱/۱۱	۰/۹۵	-۰/۴۵	-۰/۴۸
حداکثر خطای مطلق ($\times 1000$) در کسر مولی تری اکسان	۳/۱۸	۱/۵۶	۱/۰۰	-۰/۸۲

جدول ۷- نتیجه مدل سازی ترمودینامیکی داده های حلالیت تری اکسان بر اساس مدل UNIQUAC

حلال پارامترها	۱- بوتانول + متانول	۱- بوتانول + اتانول	۱- بوتانول + ۲- پروپانول	۱- بوتانول + ۱- پروپانول
* τ_{21}	-۰/۴۵۴۱	-۰/۵۲۴۱	-۰/۳۹۰۱	-۰/۳۴۱۱
* τ_{12}	-۰/۰۷۵۵	-۰/۷۹۷۴	۱/۰۲۱۰	۱/۱۳۵۲
* τ_{13}	۱/۴۵۰۲	۱/۴۵۰۲	-۰/۲۱۲۱	۱/۴۵۰۲
* τ_{31}	-۰/۲۱۲۱	-۰/۲۱۲۱	۱/۴۵۰۲	-۰/۲۱۲۱
τ_{23}	-۰/۹۵۰۱	۱/۳۱۲۹	۱/۱۷۲۴	-۰/۷۶۸۱
τ_{32}	-۰/۶۵۳۲	-۰/۷۳۰۸	-۰/۸۴۶۲	۱/۳۴۷۸
متوسط خطای مطلق ($\times 1000$) در کسر مولی تری اکسان	۳/۱۶	۱/۵۷	۱/۰۲	۰/۷۰
حداکثر خطای مطلق ($\times 1000$) در کسر مولی تری اکسان	۸/۵۰	۴/۱۹	۳/۱۸	۱/۴۶

تست های ۳ و ۴ اجزای محلول در مدل UNIQUAC

نامت ها	متانول	اتانول	-۱ بوتانول	-۲ پروپانول	-۱ بروپانول	تری اکسان
۴	۱/۹۷	۱/۹۷	۳/۰۵	۲/۵۱	۲/۵۱	۱/۴۳
۳	۲/۱۱	۲/۱۱	۳/۴۵	۰۲/۷۸	۲/۷۸	۱/۴۳

جدول ۸- نتیجه مدل سازی ترمودینامیکی داده های حلالیت تری اکسان بر اساس مدل Three-Suffix Margules

حلال / پارامترها	-۱ بوتانول + متانول	-۱ بوتانول + اتانول	-۱ بوتانول + -۲ پروپانول	-۱ بوتانول + -۱ پروپانول
*A _{۱۲}	۱/۹۸۱۳	۱/۹۰۶۵	۱/۹۸۰۵	۲/۱۳۰۷
*A _{۲۱}	۱/۱۱۷۶	۱/۳۳۷۶	۱/۳۵۶۹	۱/۰۷۳۹
*A _{۱۳}	۲/۳۰۳۹	۲/۳۰۳۹	۲/۳۰۳۹	۲/۳۰۹
*A _{۳۱}	۰/۸۶۱۱	۰/۸۶۱۱	۰/۸۶۱۱	۰/۸۶۱۱
A _{۲۲}	-۰/۹۴۷۷	۵/۹۴۷۷	۶/۹۰۱۱	-۷/۰۸۷۳
A _{۳۳}	-۰/۲۶۴۵	۵/۵۲۴۰	۶/۶۱۷۳	-۷/۲۱۸۷
Q	۴/۳۰۹۴	۲۷/۴۳۷۷	۳۰/۷۹۰۰	-۱۸/۱۱۲۷
متوسط خطای مطلق (×۱۰۰۰) در کسر مولی	۳/۲۰	۱/۹۱	۰/۸۲	۲/۳۴
حداکثر خطای مطلق (×۱۰۰۰) در کسر مولی تری اکسان	۱۲/۹	۳/۹۰	۳/۸۰	۸/۷۵

جدول ۹- نتیجه مدل سازی ترمودینامیکی داده های حلالیت تری اکسان بر اساس مدل Van Laar

حلال / پارامترها	-۱ بوتانول + متانول	-۱ بوتانول + اتانول	-۱ بوتانول + -۲ پروپانول	-۱ بوتانول + -۱ پروپانول
*A _{۱۲}	۲/۱۲۴۸	۱/۹۶۷۵	۲/۰۶۴۳	۲/۱۹۲۶
*A _{۲۱}	۱/۲۱۹۸	۱/۳۷۳۲	۱/۴۰۴۰	۱/۳۷۷۴
*A _{۱۳}	۲/۳۸۸۲	۲/۳۸۸۲	۲/۳۸۸۲	۲/۳۸۸۲
*A _{۳۱}	۱/۲۷۷۲	۱/۲۷۷۲	۱/۲۷۷۹	۱/۲۷۷۲
A _{۳۳}	۰/۱۰۲۱	۰/۰۱۷۳	۰/۰۱۹۷	۰/۰۴۱۳
متوسط خطای مطلق (×۱۰۰۰) در کسر مولی تری اکسان	۲/۷۶	۱/۶۷	۱/۱۴	۰/۸۴
حداکثر خطای مطلق (×۱۰۰۰) در کسر مولی تری اکسان	۷/۲۶	۴/۲۶	۳/۴۹	۲/۱۰

جدول ۱- نتیجه مدل سازی ترمودینامیکی داده های حلالیت تری اکسان بر اساس مدل
Two Suffix Margules

حلال پارامترها	-۱ بوتانول + متانول	-۱ بوتانل + اتانول	-۱ بوتانول + ۲- پروپانول	-۱ بوتانول + -۱ پروپانول
*A _{۱۲}	۱/۶۴۸۱	۱/۶۸۳۸	۱/۷۲۱۹	۱/۷۵۹۵
*A _{۱۳}	۱/۸۷۳۴	۱/۸۷۳۴	۱/۸۷۳۴	۱/۸۷۳۴
A _{۲۳}	-۰/۷۷۵۷	-۰/۲۳۲۴	-۰/۳۰۰۸	-۰/۳۰۲۲
متوسط خطای مطلق (×۱۰۰۰) در کسر مولی تری اکسان	۱۱/۵	۳/۷۳	۱/۳۶	۲/۵۰
حداکثر خطای مطلق (×۱۰۰۰) در کسر مولی تری اکسان	۳۳/۱	۷/۷۸	۴/۴۰	۶/۴۰

مراجع

- [1] Kapoor, B.V, Chopr, S.K. and Vishoni, S.C, Determination of the Cyclic Trimer of Formaldehyde by Gas-liquid Chromatography Analyst September, (1978).
- [2] Flammini, D., Brandani, S., Brandani,V., Solubility of Trioxane in Water; *J. Chem. Eng. Data*, 39, 201-202, (1994).
- [3] Brandani, S., Brandani, V., Isothermal Vapor Liquid Equilibria and Solubility in the System Methanol + 1,3,5- Trioxane j , *J. Chem.Eng., Data*, 39, 184, (1994).
- [4] Flammini, D., Brandani,S., Brandani,V., Isothermal vapor Liquid Equilibria and solubility in the System Water +1,3,5- Trioxane, *J. chem.Eng., Data*, 39, 184, (1994).
- [5] McNair, H.M., Bonelli, E.J., Basic Gas Chromatography ;Varian aerograph (1969).
- [6] Ralph Joh, Jens Kreutz, and Jurgen Gmehling, Measurement and prediction of Ternary Solid Liquid Equilibria, *J. Chem.Eng. Data*; 42-888, (1997).
- [7] رزاقی، داود؛ محسن نیا، محسن؛ مدرس، حمید؛ اندازه گیری و مدل سازی ترمودینامیکی حلالیت ۱، ۳، ۵ - تری اکسان در متانل، اتانل و ۲ - پروپانول، مجموعه مقالات چهارمین کنگره مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۷۷).
- [8] Prausnitz ,J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G., Molecular Thermodynamics of fluid phase Equilibria 2nd ed , prentice Hall: Englewood cliffs NJ, (1986).