

## تعیین پارامترهای برهم کنش مدل‌های ضریب فعالیت در استخراج مایع - مایع با بهینه‌سازی توده ذره‌ها

محمد جواد ابراهیم‌خانی، حسین فن‌دزاده گیلانی\*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

**چکیده:** به‌تازگی روش‌های بهینه‌سازی فراابتکاری به‌طور گسترده در محاسبه‌های تعادل فاز مورد استفاده قرار گرفته است. از بین این روش‌ها، می‌توان از الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌های (PSO) برای محاسبه پارامترهای برهم‌کنش دوتایی مدل‌های ضریب فعالیت در سامانه‌های تعادلی استفاده کرد. در این مطالعه، با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها، پارامترهای برهم‌کنش ۵ مدل (مارگولس ۲- پارامتری، مارگولس ۳- پارامتری، ویلسون، NRTL و UNIQUAC) برای ۲۰ سامانه تعادلی سه‌جزئی (آب + اسیدهای کربوکسیلیک + حلال‌های آلی) شامل ۱۲۶ خط رابط محاسبه شد. مقدار پارامترهای برهم‌کنش دوتایی این مدل‌ها به همراه میانگین انحراف مربع ریشه (RMSD) گزارش شد. مقدار میانگین RMSD سامانه‌ها به ترتیب مدل‌های یادشده ۰/۰۲۹۴، ۰/۰۰۴۱، ۰/۰۱۱۴، ۰/۰۰۱۶ و ۰/۰۰۳۴ شد. نتیجه‌ها بیانگر این است، به‌جز مدل مارگولس ۲- پارامتری، دیگر مدل‌ها دقت‌نسبت مناسبی دارند. با مقایسه میانگین RMSD مقاله‌ها در مدل‌های NRTL و UNIQUAC مقدارها به ترتیب مدل‌ها از ۰/۰۱۲۴ و ۰/۰۱۸۱ به ۰/۰۰۱۶ و ۰/۰۰۳۴ بهبود یافته‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** استخراج مایع - مایع، بهینه‌سازی توده ذره‌ها، پارامتر برهم‌کنش دوتایی، مدل ضریب فعالیت، اسیدهای کربوکسیلیک.

**KEYWORDS:** Liquid-liquid extraction, Particle swarm optimization, Binary interaction Parameters, Activity coefficient model, Carboxylic acid.

### مقدمه

در دسته روش‌های مستقیم جداسازی هستند و اگر چه فرآورده‌های به‌دست آمده از این فرایندها از درجه خلوص بالایی برخوردارند، ولی در بسیاری از موارد اجزاء مخلوط، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی همانندی دارند و تشکیل مخلوط‌های هم‌جوش (آزوتروپ) می‌دهند؛ در این صورت استخراج و جداسازی آن‌ها با این روش‌های جداسازی مستقیم امکان‌پذیر و یا مقرون به صرفه نیست. بنابراین استفاده از روش استخراج مایع - مایع برای جداسازی چنین سیستم‌هایی، در پروژه‌های صنعتی و در مهندسی شیمی بسیار دارای اهمیت است [۲].

بررسی فرایندهای جداسازی اجزاء مخلوط‌های چندجزئی همواره از مهم‌ترین موضوع‌های مورد توجه پژوهشگران در صنایع شیمیایی و مهندسی شیمی است. به ندرت می‌توان یک فرایند شیمیایی را یافت که نیاز به خالص‌سازی اولیه مواد خام و یا جداسازی نهایی فرآورده‌ها از فرآورده‌های جانبی واکنش نداشته باشد [۱]. اساس روش‌های جداسازی به ویژگی‌ها مواد استوار است، به این منظور می‌توان به روش‌هایی مانند تقطیر جزء به جزء، تبخیر، تبلور، جذب سطحی و استخراج با حلال اشاره کرد. فرایندهای جداسازی مانند تقطیر و تبخیر

\*E- mail: hggilani@guilan.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

زیادی در این ارتباط وجود دارد. سینق<sup>۱۱</sup> و همکاران از الگوریتم ژنتیک برای تعیین پارامترهای برهم‌کنش مدل‌های NRTL و UNIQUAC در تعادل سامانه‌های LLE چندجزئی استفاده نمودند [۱۷] و نشان دادند که عملکرد آن از روش تعیین واریانس داخلی<sup>۱۲</sup> (IVEM) و روش‌های به‌کار گرفته در ASPEN و DECHEMA توسط ساهو<sup>۱۳</sup> و همکاران [۱۸] بهتر است. رشتچیان و همکاران به بررسی رفتارهای فازی سامانه‌های چندجزئی و چندفازی بر اساس الگوریتم ژنتیک پرداختند و پارامترهای برهم‌کنش دوتایی مدل‌های ویلسون، NRTL و UNIQUAC را برای تعدادی از سامانه‌ها محاسبه کرده و با پارامترهای برهم‌کنش دوتایی در سامانه‌های VLE، VLLE و LLE که در مقاله‌ها گزارش شده‌اند، مقایسه نمودند [۱۹]. نتیجه‌های این مقایسه، پیش‌بینی خیلی خوب آن‌ها را نشان داد. الوارز<sup>۱۴</sup> و همکاران، اظهار کردند که روش‌های بهینه‌سازی تصادفی، همچون روش‌های جبری در بسیاری از کاربردهای گوناگون مهندسی قدرتمند و موثر هستند و از الگوریتم ژنتیک برای تعیین پارامترهای مدل ویلسون در سامانه VLE استفاده نمودند [۲۰]. همچنین اشاره کردند که الگوریتم تبرید تدریجی<sup>۱۵</sup> نیازمند نقطه شروع است، ولی الگوریتم ژنتیک و تکامل تفاضلی<sup>۱۶</sup> نیازی به حدس اولیه ندارند و تنها نیازمند تعریف یک محدوده بالا و پایین از متغیرها هستند. وطنی و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی، از الگوریتم ژنتیک برای محاسبه پارامترهای برهم‌کنش مدل‌های مارگولس ۲-پارامتری<sup>۱۷</sup> و NRTL در سامانه‌های سه‌جزئی استخراج توسط مایعات یونی استفاده نمودند [۲۱]. کاپوچه<sup>۱۸</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی، با ترکیبی از دو روش بهینه‌سازی تصادفی الگوریتم ژنتیک و تبرید تدریجی با الگوریتم‌های ترکیبی<sup>۱۹</sup> باعث بهبود در تعیین پارامترهای برهم‌کنش مدل‌های ضریب فعالیت NRTL و UNIQUAC در سامانه‌های سه‌جزئی استخراج الکل با (دی‌کلرومتان و دی‌اتیل اتر) شدند [۲۲]. عسگریور و همکاران در سال ۲۰۱۴ میلادی، به تعیین پارامترهای برهم‌کنشی مدل‌های ویلسون، NRTL و UNIQUAC با استفاده از دو روش بهینه‌سازی تکاملی الگوریتم ژنتیک و بهینه‌سازی توده ذره‌ها در

اسیدهای کربوکسیلیک یکی از مواد شیمیایی آلی است که با فرایندهای سنتز شیمیایی و یا تخمیر تولید می‌شود. در هر دو روش، محلول آبی و اسیدی ایجاد می‌شود که جداسازی اسید از فاز آب نیاز است [۳-۱]. در حال حاضر برای از بین بردن مواد زاید از قبیل رنگ‌ها، فلزات سنگین و اسیدها از منابع آب و فاضلاب از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی از قبیل جذب<sup>۱</sup> [۴]، رسوب شیمیایی<sup>۲</sup> [۵]، فناوری‌های الکتروشیمیایی [۶]، تبادل یونی<sup>۳</sup> [۷]، استخراج [۸،۹]، فیلتراسیون غشایی [۱۰] و اسمز معکوس [۱۱] استفاده شده است. استخراج مایع - مایع با استفاده از یک حلال برای جداسازی ترکیبات آلی از آب، یک روش به صرفه، مناسب و فرایند سازگار با محیط زیست است [۱-۳].

همه سامانه‌های تعادل مایع-مایع را می‌توان با استفاده از مدل‌های تعادل ترمودینامیکی بر مبنای ضریب فعالیت امانند مدل‌های مارگولس<sup>۴</sup>، ویلسون<sup>۵</sup>، NRTL<sup>۶</sup>، UNIQUAC<sup>۷</sup> ... مدل‌سازی نمود. همچنین باید دانست که این مدل‌های ترمودینامیکی بدون تنظیم پارامترهای برهم‌کنش دوتایی مدل‌ها، دقیق و قابل اعتماد نیستند، مگر این‌که پارامترهای برهم‌کنش<sup>۸</sup> مدل‌ها بر اساس داده‌های تجربی هر سامانه تعادلی مایع - مایع با روش‌های محاسباتی به‌دست آیند [۱۲-۱۵]. در محاسبات تعادل فازی یکی از مسائل مهم، تعیین همین پارامترهای قابل تنظیم در مدل‌های گوناگون ضریب فعالیت است. هر یک از مدل‌ها دارای مجموعه‌ای از پارامترهاست که باید با داده‌های آزمایشگاهی مرتبط شوند و این تعیین یکی از مسئله‌های چالشی است. با توجه به محاسبات تعادلی فازی، روش‌های گوناگونی در مقاله‌ها پیشنهاد شده است. یکی از بهترین این راه‌حل‌ها، استفاده از روش‌های بهینه‌سازی با تعریف تابع هدف حداقل مربعات خطای کسر مولی است. در این مسئله‌ها، تابع هدف رابطه پیچیده‌شده‌ای غیرخطی و دارای چندین نقاط اکسترمم در محدوده مشخصی از داده‌هاست [۱۶]. بنابراین، به‌کارگیری روشی که نتیجه‌های آن منتهی به بهینه‌سازی کلی<sup>۹</sup> متغیرها شود، ضروری است. روش‌های بهینه‌سازی فرا ابتکاری<sup>۱۰</sup>

(۱) adsorption

(۳) Ion exchange

(۵) Wilson

(۷) Non Random Two Liquids

(۹) Global Optimization

(۱۱) Singh

(۱۳) Sahoo

(۱۵) Simulated Annealing

(۱۷) Two-Suffix Margules

(۱۹) Hybrid

(۲) chemical precipitation

(۴) Margules

(۶) Non Random Two Liquids

(۸) Interaction Parameters

(۱۰) Inheuristic

(۱۲) Inside Variance Estimation Method

(۱۴) Alvarez

(۱۶) Differential Evolution

(۱۸) Kabouche

کسر مولی با رابطه  $w_i = Mw_i x_i / \sum_{i=1}^N Mw_i x_i$  به کسر جرمی تبدیل می‌شود. تعیین پارامترهای برهم کنش مدل‌های ترمودینامیکی بر اساس کمینه کردن تابع برازندگی به دست خواهد آمد. تابع برازندگی در این مطالعه با رابطه (۳) که در آن بر اساس انحراف کسر جرمی داده آزمایشگاهی با کسر جرمی محاسبات برای تمام اجزاء، تعریف می‌شود.

$$F_{fit} = \sum_{k=1}^t \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (w_{ijk}^{exp} - w_{ijk}^{cal})^2 \quad (3)$$

که در آن زیرنویس‌های  $i$ ،  $j$  و  $k$  مشخص کننده اجزاء و بالانویس  $exp$  و  $cal$  نشان دهنده داده های آزمایشگاهی و محاسباتی و  $t$ ،  $p$  و  $n$  به ترتیب تعداد خط رابط، تعداد فاز و تعداد اجزاء است. مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با داده‌های محاسباتی با استفاده از ریشه مربع میانگین انحرافات (RMSD) که در رابطه (۴) آمده صورت می‌پذیرد.

$$RMSD = \left[ \frac{\sum_{k=1}^t \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (w_{ijk}^{exp} - w_{ijk}^{cal})^2}{\sum_{k=1}^t \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n 1} \right]^{1/2} \quad (4)$$

#### مدل‌های گوناگون ضریب فعالیت

جهت توصیف رفتار واقعی مخلوط‌های چندجزئی، مدل‌های ترمودینامیکی گوناگونی وجود دارد که در آنها، تابع انرژی گیبس اضافی، برای توصیف ضرایب فعالیت اجزاء گوناگون، به عنوان تابعی از دما و ترکیب سیستم، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مدل‌ها، پارامترهای برهم کنش دوتایی بین اجزاء، برای تشریح رفتار واقعی مخلوط‌ها به کار می‌رود.

#### مدل مارگولس دوپارامتری و سه‌پارامتری

در مدل مارگولس دوپارامتری، محاسبه ضریب فعالیت  $\gamma_i$  برای اجزاء یک سامانه سه‌جزئی بر اساس روابط (۵) به دست می‌آید.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A_{1r} x_r^2 + A_{1r} x_r^2 + (A_{1r} + A_{1r} - A_{1r}) x_r x_r \\ \ln \gamma_r &= A_{1r} x_1^2 + A_{1r} x_1^2 + (A_{1r} + A_{1r} - A_{1r}) x_1 x_1 \\ \ln \gamma_r &= A_{1r} x_1^2 + A_{1r} x_1^2 + (A_{1r} + A_{1r} - A_{1r}) x_1 x_1 \end{aligned} \quad (5)$$

که در آن  $A_{1r}$  و  $A_{1r}$  پارامترهای برهم کنش دوتایی مدل است، که در این کار این پارامترها باید به دست آیند. همچنین مدل مارگولس سه‌پارامتری برای سامانه سه‌جزئی بر اساس ضریب فعالیت جزء ۱ در (۶) آمده است.

سامانه‌های سه‌جزئی، چهارجزئی و پنج‌جزئی پرداختند و نشان دادند که دو روش الگوریتم ژنتیک و بهینه‌سازی توده ذره‌ها، برای محاسبه‌های تعادلی LLE قابل اعتماد است [۲۳].

در این مطالعه، ۲۰ سامانه سه‌جزئی تعادل مایع - مایع (آب + اسیدهای کربوکسیلیک + حلال‌های آلی) در دماهای گوناگون از منبع‌های [۲۴-۳۰] استخراج شده است و از الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها با یک تابع برازندگی<sup>۱</sup> برای محاسبه پارامترهای برهم کنش دوتایی مدل‌های ترمودینامیکی ضریب فعالیت استفاده شده است. در این کار، به منظور جامعیت در مقایسه و بررسی دقت مدل‌های ضریب فعالیت از مدل مارگولس ۲-پارامتری، مارگولس ۳-پارامتری، ویلسون، NRTL و UNIQUAC استفاده شده است. پارامترها و RMSD به دست آمده از سامانه‌های مورد بررسی با مقدار آن‌ها در مقاله‌ها مقایسه شده است که نتیجه‌ها حاکی از بهبود پارامترها و کاهش RMSD و موید بهتر بودن این روش نسبت به روش‌های مرسوم تعیین پارامترهای برهم کنش مدل‌هاست و این روش در تعیین پارامترهای برهم کنش دوتایی مدل‌های ضریب فعالیت در استخراج اسیدهای کربوکسیلیک در محیط آبی توسط حلال‌های آلی رضایت بخش و قابل اعتماد است.

#### بخش نظری

##### مدل‌سازی تعادلی مایع - مایع

شرایط تعادلی ترمودینامیکی بین دو فاز مایع - مایع، فاز آلی I و آبی بر حسب کسر مولی  $x_i$  و ضریب فعالیت  $\gamma_i$  به صورت رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (1)$$

همچنین با حل معادله ۲ که معروف به معادله راجفورد - رایس است، نسبت جدا شده مولی به دست آمده و سپس می‌توان کسر مولی اجزاء در هر دو فاز را به دست آورد [۳۱].

$$\sum_i \frac{Z_i (1 - K_i)}{1 + L(1 - K_i)} = 0 \quad (2)$$

که در این رابطه  $Z_i$  کسر مولی کلی،  $L$  نسبت جدا شده مولی به ازای مول ماده اولیه،  $K_i$  ضریب توزیع جزء  $i$  به صورت  $K_i = \gamma_i^{II} / \gamma_i^I$  است. در این رابطه  $\gamma_i$  را می‌توان از مدل‌های ترمودینامیکی با تنظیم مناسب پارامترهای برهم کنش اجزاء به دست آورد. با توجه به اینکه داده‌های گزارش شده در برخی از منابع بر اساس کسر جرمی است،

(۱) Fitness Function

(۲) tie-line

در رابطه فوق به صورت کلی  $A_{ii} = A_{jj} = 0$  ،  $A_{ij} \neq A_{ji}$  و  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  برقرار است و در این رابطه پارامترهای غیرتصادفی است که در بازه ۰/۲ تا ۰/۴۷ است [۳۲].

### مدل UNIQUAC

مدل ضریب فعالیت UNIQUAC در سامانه‌های چندجزئی برابر با مجموع ضریب فعالیت بخش ترکیبی  $\gamma_i^C$  و ضریب فعالیت بخش باقیمانده  $\gamma_i^R$  است که خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (۱۳)$$

که در آن

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (۱۴)$$

و

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (۱۵)$$

که در رابطه فوق  $l_i = (z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1)$  ، تعداد مختصات  $z$  روی عدد ۱۰ تنظیم شده و پارامتر برهم کنش دوتایی  $\tau_{ij} = \exp \left[ -\frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right] = \exp \left[ -\frac{A_{ij}}{T} \right]$  برقرار است و همچنین  $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$  و  $\theta_i = (q_i x_i) / \sum_j q_j x_j$  به ترتیب کسر حجمی و کسر سطحی جزء  $i$  است، در این رابطه  $r_i$  و  $q_i$  به ترتیب پارامتر حجم و سطح جزء  $i$  و  $u_{ij}$  پارامتر برهم کنش مابین جزء  $i$  و  $j$  است که در آن رابطه  $u_{ij} = u_{ji}$  برقرار است [۳۲].

### بهینه‌سازی توده ذره‌های (PSO<sup>۲</sup>)

در سال ۱۹۹۵ روش بهینه‌سازی توده ذره‌ها برای اولین بار توسط کندی<sup>۳</sup> و ابرهارت<sup>۴</sup> به‌عنوان یک روش جستجویی برای بهینه‌سازی تابعی مطرح شد [۳۳]. بهینه‌سازی توده ذره‌ها نیز همانند روش‌های بهینه‌سازی فرا ابتکاری دیگر، با تشکیل جمعیت اولیه تصادفی کار می‌کند. این الگوریتم با الگوبری و شبیه‌سازی بر مبنای رفتار پرواز گروهی پرندگان یا حرکت گروهی ماهی‌ها بنا نهاده شده است. هر عضو در این گروه توسط بردار سرعت

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= A_{rr} x_r^2 (1 - 2x_i) + 2A_{r_1} x_r x_1 (1 - x_i) + \\ &A_{r_2} x_r^2 (1 - 2x_i) + 2A_{r_2} x_r x_2 (1 - x_i) \\ &- 2A_{rr} x_r x_r^2 - 2A_{r_1} x_r^2 x_1 + \\ &\left[ \frac{1}{2} (A_{rr} + A_{r_1} + A_{r_2} + A_{r_3} + A_{r_4}) - Q \right] (x_r x_r - 2x_r x_1 x_2) \end{aligned} \quad (۶)$$

که در آن  $A_{rr}$  ،  $A_{r_1}$  ،  $A_{r_2}$  ،  $A_{r_3}$  ،  $A_{r_4}$  ،  $A_{r_5}$  ،  $A_{r_6}$  پارامترهای برهم کنش دوتایی و قابل تنظیم است. برای بیان  $\gamma_r$  و  $\gamma_1$  می‌توان از رابطه (۶) با تغییر زیرنویس‌های سمت راست به‌دست آورد. برای  $\gamma_r$  ، با جایگزین کردن ۱ با ۲، ۲ با ۳ و ۳ با ۱ و برای  $\gamma_1$  با جایگزین کردن ۱ با ۲، ۳ با ۱ و ۲ با ۳ می‌توان به‌دست آورد [۳۲].

### مدل ویلسون<sup>۱</sup>

ضرایب فعالیت ویلسون برای مخلوط چند جزئی به صورت رابطه (۷) است [۳۲].

$$\ln \gamma_k = -\ln \left( \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (۷)$$

که در آن پارامترهای قابل تنظیم  $\Lambda_{ij}$  به صورت روابط (۸) و (۹) است.

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (۸)$$

$$\Lambda_{ji} \equiv \frac{v_i}{v_j} \exp \left( -\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (۹)$$

### مدل NRTL

ضرایب فعالیت NRTL برای مخلوط چند جزئی به صورت رابطه (۱۰) است.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{il} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{il} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{il} x_l} \right) \quad (۱۰)$$

در این مدل، پارامترهای برهم کنش دوتایی و اختلاف انرژی با یکدیگر به صورت روابط (۱۱) و (۱۲) با هم در ارتباط هستند:

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (۱۱)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (۱۲)$$

(۱) Wilson

(۳) Kennedy

(۲) Particle Swarm Optimization

(۴) Eberhart

مثبت و در بازه ۰/۷ تا ۰/۸ در نظر می‌گیرند.  $c_1$  و  $c_2$  نیز نباید زیاد بزرگ انتخاب شوند، زیرا انتخاب مقدار بزرگ برای این دو ضریب باعث انحراف شدید ذره از مسیر خودی می‌شود. اغلب در الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها مقدار این ضرایب را مثبت و در محدوده ۱/۵ الی ۱/۷ در نظر می‌گیرند. لازم به یادآوری است که الزاماً مقدار پیشنهادی بالا تنها انتخاب‌های ممکن برای ضریب‌های  $W$ ،  $c_1$  و  $c_2$  نیست، بلکه با توجه به مسئله مورد بررسی ممکن است انتخاب‌های بهتری غیر از موردهای بالا وجود داشته باشد. مرحله‌های اجرای الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها به تفکیک مرحله‌های زیر است:

- تولید تصادفی جمعیت اولیه ذره‌ها
- ارزیابی تابع هدف (محاسبه هزینه یا برآزندگی) ذره‌ها
- ثبت بهترین موقعیت برای هر ذره ( $P_{i.best}$ ) و بهترین موقعیت در بین کل ذره‌ها ( $P_{g.best}$ )
- به‌روزرسانی بردار سرعت تمامی ذره‌ها
- تست همگرایی
- نمودار گردش الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این مطالعه، برنامه‌نویسی الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها برای بهینه‌سازی پارامترهای برهم‌کنش مدل‌های ترمودینامیکی در محیط نرم‌افزار MATLAB v. R2014a (MathWorks Inc., USA) نوشته شده است. پارامترهای الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها به کار رفته در این مطالعه در جدول ۱ آمده است.

### نتیجه‌ها و بحث

در این مطالعه از الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها که یک روش بهینه‌سازی تکاملی است، به منظور پیش‌بینی رفتار تعادلی مایع-مایع سامانه سه‌جزئی استخراج اسیدهای کربوکسیلیک در محیط آبی توسط حلال‌های آلی استفاده شده است. در این کار از کربوکسیلیک اسیدهای به کار رفته شامل فرمیک اسید، استیک اسید، پروپیونیک اسید، بوتیریک اسید و والریک اسید و از حلال‌های آلی گوناگون هم به منظور جامعیت کار، از اتیل بنزن، ایزوآمیل استات، متیل ایزوآمیل کتون، پروپیلن کربنات، هپتان نرمال، دی کلرومتان، متیل ایزوبوتیل کربینول، ۱-هپتانول، ۱-کتانول، ۲-اتیل-۱-هگزانول و اتیل هپتانولیت استفاده شده است که برخی از ویژگی‌های فیزیکی آن مواد در جدول ۲ ذکر شده است. داده‌های آزمایشگاهی برای این سامانه‌های سه‌جزئی (آب + اسیدهای کربوکسیلیک + حلال‌های آلی) در دماهای گوناگون از منابع [۲۴-۳۰] گردآوری شده است که به تشریح در جدول ۳ آمده است.

و بردار موقعیت در فضای جستجو تعریف می‌شود. در هر تکرار زمانی، موقعیت جدید ذره‌ها با توجه به بردار سرعت فعلی بهترین موقعیت یافت‌شده توسط آن ذره و بهترین موقعیت یافت‌شده توسط بهترین ذره موجود در گروه به‌روزرسانی می‌شود. به‌روزرسانی محل بردار سرعت و موقعیت ذره‌ها با رابطه‌های (۱۶) و (۱۷) به‌دست می‌آید.

$$V_i(t) = W \times V_i(t-1) \quad (16)$$

$$+c_1 \times rand_1 \times (P_{i.best} - X_i(t-1)) \\ +c_2 \times rand_2 \times (P_{g.best} - X_i(t-1))$$

$$X_i = X_i(t-1) + V_i(t) \quad (17)$$

که در آن،

$X_i$ : بردار موقعیت  $i$  امین ذره در این فضای  $d$  بعدی

$V_i$ : بردار سرعت  $i$  امین ذره

$P_{i.best}$ : بهترین موقعیتی که ذره  $i$  ام پیدا کرده است.

$P_{g.best}$ : بهترین موقعیتی که بهترین ذره در بین کل ذره‌ها پیدا کرده است.  $W$ : ضریب وزنی اینرسی (حرکت در مسیر خودی) که نشان‌دهنده میزان تأثیر بردار سرعت تکرار قبل  $V_i(t)$  بر روی بردار سرعت در تکرار فعلی  $V_i(t+1)$  است.

$c_1$ : ضریب ثابت آموزش (حرکت در مسیر بهترین مقدار ذره مورد بررسی)  
 $c_2$ : ضریب ثابت آموزش (حرکت در مسیر بهترین ذره یافت شده در بین کل جمعیت)

$rand_1, rand_2$ : دو عدد تصادفی با توزیع یکنواخت در بازه ۰ تا ۱

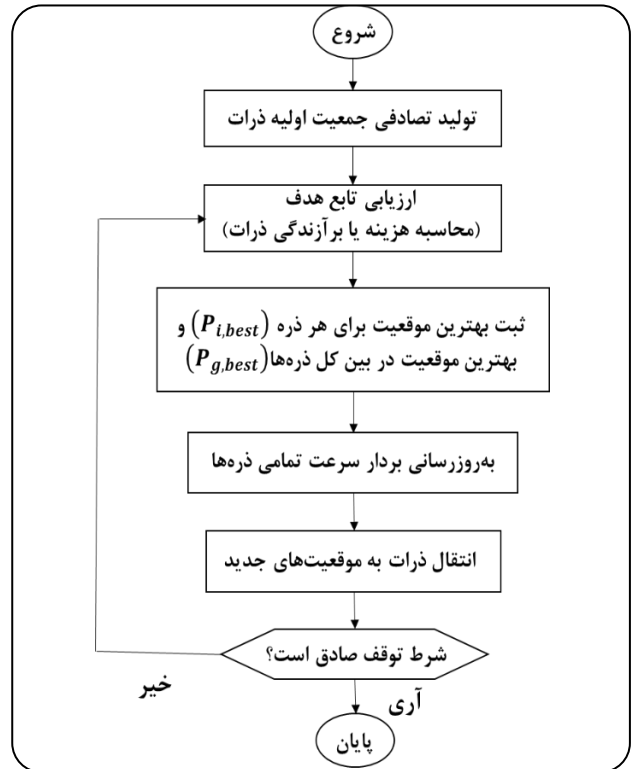
$V_i(t-1)$ : بردار سرعت در تکرار  $(t-1)$  ام

$X_i(t-1)$ : بردار موقعیت در تکرار  $(t-1)$  ام

برای جلوگیری از افزایش بیش از حد سرعت حرکت یک ذره در حرکت از یک محل به محل دیگر (واگرا شدن بردار سرعت)، تغییرات سرعت را در محدوده  $V_{min}$  تا  $V_{max}$  محدود می‌کنیم؛ یعنی  $V_{min} \leq V \leq V_{max}$ . حد بالا و پایین سرعت با توجه به مسئله مورد مطالعه قابل دست‌یابی است. ضریب‌های  $W$ ،  $c_1$  و  $c_2$  با توجه به مسئله مورد نظر به روش تجربی تعیین می‌شوند. ولی به عنوان یک قانون کلی باید در نظر داشت که  $W$  باید کم‌تر از یک باشد، زیرا اگر بزرگ‌تر از یک انتخاب شود،  $V(t)$  همواره افزایش می‌یابد تا جایی که واگرا شود. همچنین باید توجه داشت، هرچند در تئوری ضریب  $W$  می‌تواند منفی نیز باشد اما در استفاده عملی از این الگوریتم هیچ‌گاه این ضرایب نباید منفی باشد، زیرا منفی بودن  $W$  موجب ایجاد نوسان در  $V(t)$  می‌شود. انتخاب مقدار کوچک برای ضریب  $W$  نیز مشکلاتی را در پی خواهد داشت. بیش‌تر در الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها مقدار این ضریب را

جدول ۱- پارامترهای الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌های مورد استفاده در این مطالعه

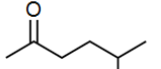
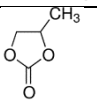
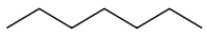
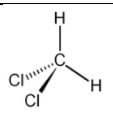
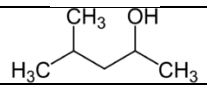
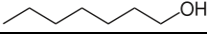
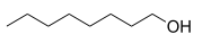
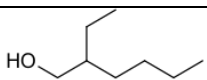
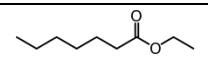
پارامتر	مقدارها
اندازه جمعیت	۲۰۰
تعداد نسل	۱۰۰
نوع جمعیت	بردار دوتایی
تعداد متغیرهای تصمیم‌گیری	۳ تا برای مدل مارگولس ۲- پارامتری
	۷ تا برای مدل مارگولس ۳- پارامتری
	۶ تا برای مدل ویلسون
	۹ تا برای مدل NRTL
	۶ تا برای مدل UNIQUAC
حداکثر تعداد تکرارها	۱۰۰۰
حد بالایی و پایینی متغیرها	[۰، ۱۰] - مارگولس ۲- پارامتری
	[۲۰، -۲۰] - مارگولس ۳- پارامتری
	[۰، ۱۵] ویلسون
	[۵۰۰۰، -۲۰۰۰] به استثناء $\alpha$ در NRTL که مقدارش [۰/۴۷، ۰/۲]
	[۵۰۰۰، -۲۰۰۰] UNIQUAC
$c_1$	۱/۵
$c_2$	۲/۵
W	۰/۸



شکل ۱- نمودار گردش الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های فیزیکی مواد به کار رفته در این مطالعه [۳۴]

ردیف	نام ترکیب	نام IUPAC	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	r	q	ساختار شیمیایی
آب جزء (۱)							
۱	آب	Water	H <sub>2</sub> O	۱۸/۰۲	۰/۹۲	۱/۴۰	<chem>O</chem>
کربوکسیلیک اسیدها، جزء (۲)							
۲	اسید فرمیک	Methanoic Acid	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۴۶/۰۳	۱/۵۳	۱/۵۳	<chem>C(=O)O</chem>
۳	اسید استیک	Ethanoic Acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	۶۰/۰۵	۲/۲۰	۲/۰۷	<chem>CC(=O)O</chem>
۴	اسید پروپوئیک	Propanoic Acid	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	۷۴/۰۸	۲/۸۸	۲/۶۱	<chem>CCC(=O)O</chem>
۵	اسید بوتیریک	Butanoic Acid	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	۸۸/۱۱	۳/۵۵۱	۳/۱۵۲	<chem>CCCC(=O)O</chem>
۶	اسید والریک	Pentanoic Acid	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	۱۰۲/۱۳	۴/۲۲۵۶	۴/۶۹۲	<chem>CCCCC(=O)O</chem>
حلال‌های آلی جزء (۳)							
۷	اتیل بنزن	Ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	۱۰۶/۱۷	۴/۶۰	۳/۵۲	<chem>CCc1ccccc1</chem>
۸	ایزوبامیل استات	3-Methylbutyl Acetate	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	۱۳۰/۱۹	۵/۲۷	۴/۴۹	<chem>CC(C)CCOC(=O)C</chem>

ردیف	نام ترکیب	نام IUPAC	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	r	q	ساختار شیمیایی
۹	متیل ایزوآمیل کتون	5-Methylhexan-2-one	$C_7H_{14}O$	۱۱۴/۱۹	۴/۷۳	۵/۵۰	
۱۰	پروپیلن کربنات	4-Methyl-1,3-dioxolan-2-one	$C_4H_6O_3$	۱۰۲/۰۹	۳/۲۸	۲/۷۴	
۱۱	هپتان نرمال	n-Heptane	$C_7H_{16}$	۱۰۰/۲۱	۵/۱۷۴	۴/۳۹۶	
۱۲	دی کلرومتان	Dichloromethane	$CH_2Cl_2$	۹۳/۸۴	۲/۲۰۶	۱/۹۸	
۱۳	متیل ایزوبوتیل کربینول	4-Methylpentan-2-ol	$C_6H_{14}O$	۱۰۲/۱۷	۴/۸۰۲	۴/۱۴۲	
۱۴	۱-هپتانول	Heptan-1-ol	$C_7H_{16}O$	۱۱۶/۸۸	۵/۴۷	۴/۶۷	
۱۵	۱-اکتانول	Octan-1-ol	$C_8H_{18}O$	۱۳۰/۲۳۱	۶/۶۲	۵/۸۳	
۱۶	۲-اتیل-۱-هگزانول	2-Ethylhexan-1-ol	$C_8H_{18}O$	۱۳۰/۲۳۱	۶/۲۰	۵۳/۱۰	
۱۷	اتیل هپتانوئیت	Ethyl heptanoate	$C_9H_{18}O_2$	۱۵۸/۲۴۱	۶/۸۵۱	۵/۸۱۶	

جدول ۳- سامانه‌های سه جزئی تعادل مایع-مایع به کار رفته در این مطالعه

ردیف	نام سامانه	دما (K)	تعداد خط رابط	مرجع
۱	آب (۱) + اسید فرمیک (۲) + اتیل بنزن (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲]
۲	آب (۱) + اسید استیک (۲) + اتیل بنزن (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲]
۳	آب (۱) + اسید پروپیونیک (۲) + اتیل بنزن (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲]
۴	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + اتیل بنزن (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲]
۵	آب (۱) + اسید فرمیک (۲) + ایزوآمیل استات (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲۴]
۶	آب (۱) + اسید فرمیک (۲) + متیل ایزوآمیل کتون (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲۴]
۷	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + ایزوآمیل استات (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲۴]
۸	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + متیل ایزوآمیل کتون (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲۴]
۹	آب (۱) + اسید والرئیک (۲) + پروپیلن کربنات (۳)	۲۹۸/۲	۶	[۲۵]
۱۰	آب (۱) + اسید والرئیک (۲) + هپتان نرمال (۳)	۲۹۸/۲	۱۱	[۲۶]
۱۱	آب (۱) + اسید والرئیک (۲) + دی کلرو متان (۳)	۲۹۸/۲	۷	[۲۶]
۱۲	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + متیل ایزوآمیل کربونیل (۳)	۲۹۸/۲	۶	[۲۷]
۱۳	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + متیل ایزوآمیل کربونیل (۳)	۳۰۸/۲	۶	[۲۷]
۱۴	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + متیل ایزوآمیل کربونیل (۳)	۳۱۸/۲	۶	[۲۷]
۱۵	آب (۱) + اسید پروپیونیک (۲) + ۱-هپتانول (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲۸]
۱۶	آب (۱) + اسید پروپیونیک (۲) + ۱-هپتانول (۳)	۳۰۸/۱۵	۶	[۲۹]
۱۷	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + ۱-هپتانول (۳)	۲۹۸/۱۵	۶	[۲۹]
۱۸	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + ۱-اکتانول (۳)	۳۰۸/۲	۶	[۳۰]
۱۹	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + ۲-اتیل-۱-هگزانول (۳)	۳۱۸/۲	۶	[۳۰]
۲۰	آب (۱) + اسید بوتریک (۲) + اتیل هپتانوئیت (۳)	۲۸۸/۱۵	۶	[۳۰]
	کل سامانه ها		۱۲۶	

جدول ۴- پارامترهای برهم کنش دوتایی مدل مارگولس ۲- پارامتری به دست آمده در سامانه‌های سه جزئی مورد مطالعه

سامانه	$A_{12}$	$A_{13}$	$A_{23}$	RMSD
۱	۰/۲۶۴۶	۸/۰۱۲۹	۱/۸۴۴۱	۰/۰۰۲۰
۲	۱/۱۳۲۲	۷/۱۹۱۳	۲/۲۳۶۱	۰/۰۰۳۳
۳	۱/۷۷۶۰	۶/۲۱۰۰	۰/۱۲۳۵	۰/۰۰۹۵
۴	۳/۶۵۴۶	۶/۳۵۵۲	۱/۵۷۶۸	۰/۰۲۰۸
۵	-۲/۷۷۱۴	۶/۸۶۹۷	-۱/۸۰۵۳	۰/۰۳۳۷
۶	۶/۱۱۴۰	۶/۳۶۵۳	۹/۰۰۷۴	۰/۰۴۰۷
۷	۳/۰۰۳۳	۵/۹۵۹۳	-۰/۹۹۲۱	۰/۰۲۲۶
۸	۳/۶۳۷۷	۵/۶۵۵۷	-۰/۱۳۰۶	۰/۰۳۱۶
۹	۴/۱۳۹۳	۳/۸۸۴۴	-۰/۸۵۸۸	۰/۰۲۵۷
۱۰	۳/۳۷۱۲	۴/۰۴۳۴	۰/۶۶۵۸	۰/۰۳۲۰
۱۱	۲/۵۹۰۰	۳/۱۴۶۷	۰/۰۶۳۱	۰/۰۳۴۵
۱۲	۳/۶۶۱۸	۵/۰۷۴۱	-۰/۱۸۲۰	۰/۰۳۵۱
۱۳	۳/۷۶۴۰	۵/۰۹۶۶	۰/۰۳۸۷	۰/۰۳۹۸
۱۴	۳/۸۱۳۶	۵/۱۰۳۰	۰/۰۸۲۹	۰/۰۴۲۱
۱۵	۲/۲۱۱۸	۵/۸۶۱۳	-۱/۰۶۳۲	۰/۰۳۸۸
۱۶	۱/۹۱۵۶	۵/۷۷۱۸	-۱/۵۷۳۰	۰/۰۳۹۲
۱۷	۴/۲۴۰۳	۵/۹۳۸۳	-۰/۰۲۱۷	۰/۰۴۰۵
۱۸	۴/۱۲۴۹	۶/۱۴۹۹	-۰/۲۳۱۶	۰/۰۳۷۶
۱۹	۴/۰۰۹۶	۶/۳۰۲۶	۰/۳۴۱۴	۰/۰۳۰۳
۲۰	-۰/۲۲۲۹	۳/۵۷۰۱	-۰/۷۲۰۰	۰/۰۲۸۷
میانگین				
				۰/۰۲۹۴

فاکتور جداسازی یکی از معیارهای مناسب برای سنجش توانایی حلال آلی در استخراج حل شونده است. همچنین نمودار فاکتور انتخاب‌پذیری آزمایشگاهی و محاسباتی از مدل‌ها برای دو سامانه شماره ۹ و ۱۲ از جدول ۳ در شکل ۳ رسم شده است. در این شکل دیده می‌شود که فاکتور انتخاب‌پذیری محاسبه شده به جزء مدل ماگولس ۲- پارامتری بقیه مدل‌ها دقت به نسبت خوبی دارند.

#### نتیجه‌گیری

محاسبات تعادل مایع - مایع سه‌جزئی برای ۲۰ سامانه (آب + اسیدهای کربوکسیلیک + حلال‌های آلی) با استفاده از ۵ مدل ضریب فعالیت، شامل مارگولس ۲- پارامتری، مارگولس ۳- پارامتری، ویلسون، NRTL و UNIQUAC انجام شد. تعیین پارامترهای برهم‌کنش مدل‌ها با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌های

در این مطالعه، به منظور جامعیت کار از مدل‌های گوناگون ترمودینامیکی شامل مارگولس ۲ پارامتری و ۳ پارامتری، ویلسون، NRTL و UNIQUAC استفاده شده است. در سامانه‌های سه جزئی این مدل‌ها به ترتیب دارای ۳، ۷، ۶، ۹ و ۶ پارامتر برهم‌کنشی دوتایی است که می‌بایست پارامترهای بهینه آنها به دست آیند. بازه مقدار پارامترهای برهم‌کنش به عنوان جمعیت اولیه الگوریتم برای مدل‌ها بر اساس جدول (۱) و محدوده مقدار  $\alpha_{ij}$  در مدل NRTL بر اساس پیشنهاد پرازنیتزر و همکاران [۳۴] در بازه  $[۰/۲ - ۴/۷]$  در نظر گرفته شده است.

در مدل UNIQUAC، پارامترهای ساختاری  $r$  و  $q$  ترکیب‌ها بر اساس جدول ۲ به دست آمده برای ۲۰ سامانه مورد بررسی با مدل‌های ترمودینامیکی مارگولس ۲- پارامتری، مارگولس ۳- پارامتری، ویلسون، NRTL و UNIQUAC در جدول‌های ۴ تا ۸ آمده است. در این جدول‌های میانگین RMSD سامانه‌ها به منظور مقایسه مدل‌های گوناگون به دست آمده است که به ترتیب در مدل‌های یادشده ۰/۰۲۹۴، ۰/۰۰۴۱، ۰/۰۱۱۴، ۰/۰۰۱۶، ۰/۰۰۳۴ و ۰/۰۰۳۴ شده است. مقایسه RMSD مدل‌ها نشان می‌دهد که ترتیب دقت مدل‌ها به صورت  $UNIQUAC < NRTL <$  مارگولس ۳- پارامتری  $<$  ویلسون  $<$  مارگولس ۲- پارامتری است. همچنین برای مقایسه دقت تعیین پارامترهای برهم‌کنش دوتایی، RMSD مدل‌ها به دست آمده با روش الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها و با روش‌های دیگری که در مقالات، غالباً از طریق نرم افزار ASPEN به دست آورده‌اند در جداول (۷) و (۸) ذکر شده است. میانگین RMSD به دست آمده در سامانه‌های مورد بررسی با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها در مدل‌های NRTL و UNIQUAC به ترتیب ۰/۰۰۱۶ و ۰/۰۰۳۴ و میانگین RMSD آن مدل‌ها در مقالات به ترتیب ۰/۰۱۲۴ و ۰/۰۱۸۱ شده است. مقایسه نتیجه‌ها نشان می‌دهد که دقت تعیین پارامترهای برهم‌کنش دوتایی مدل‌های ترمودینامیکی با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها از روش‌های مرسوم ذکر شده در مقاله‌ها بیش‌تر است.

به منظور مقایسه شمایی دو سامانه شماره ۹ و ۱۲ از جدول ۳ که یکی از آن‌ها تعادل مایع - مایع نوع ۱ و دیگری تعادل مایع - مایع نوع ۲ است، خط رابط داده‌های آزمایشگاهی و محاسباتی مدل‌های گوناگون در نمودار مثلثی شکل ۲ آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که به جزء ماگولس ۲- پارامتری که دقت کمتری دارد، مدل‌های دیگر نسبتاً دقت مناسب و رضایت بخشی دارد.



جدول ۵- پارامترهای برهم کنش دوتایی مدل مارگولس ۳- پارامتری به دست آمده در سامانه‌های سه جزئی مورد مطالعه

RMSD	Q	A <sub>۲۲</sub>	A <sub>۳۳</sub>	A <sub>۳۱</sub>	A <sub>۱۳</sub>	A <sub>۲۱</sub>	A <sub>۱۲</sub>	سامانه
۰/۰۰۰۴	-۹/۹۹۳۴	-۰/۰۵۱۵	۲/۴۵۹۵	۶/۱۹۳۱	۵/۰۳۹۰	۱/۲۳۴۷	۰/۴۷۷۶	۱
۰/۰۰۱۱	-۴/۱۸۹۲	-۲/۱۱۷۴	۲/۷۴۸۷	۷/۹۹۴۴	۴/۷۹۷۸	۱/۸۵۷۱	-۰/۱۲۱۶	۲
۰/۰۰۱۹	۰/۸۷۳۳	۰/۱۵۱۵	۰/۱۰۱۶	۷/۰۳۶۳	۴/۹۱۱۱	۱/۸۵۰۷	۰/۷۸۴۲	۳
۰/۰۰۸۶	-۳/۰۱۱۶	-۹/۹۵۶۷	-۰/۷۳۱۳	۶/۷۹۲۷	۷/۲۴۴۵	-۰/۱۳۹۵	-۹/۷۱۷۷	۴
۰/۰۰۳۶	۰/۷۳۹۷	-۷/۲۲۴۸	-۰/۶۳۳۷	۹/۵۵۳۳	-۱/۱۵۰۲	-۰/۵۰۴۰	-۹/۹۵۶۴	۵
۰/۰۰۳۱	۱۶/۶۵۲۴	۱۹/۱۱۷۷	۱/۸۰۹۲	۷/۵۱۲۹	-۰/۱۰۹۹	۴/۷۴۲۵	۸/۹۱۰۳	۶
۰/۰۰۰۹	۰/۲۳۵۱	-۵/۲۷۶۱	-۰/۳۷۲۹	۸/۰۰۰۲	۱/۰۴۶۷	۱/۶۲۰۰	-۳/۲۴۶۵	۷
۰/۰۰۱۱	۳/۰۱۴۲	-۲/۵۴۶۶	-۱/۴۳۶۴	۶/۷۶۷۱	۱/۵۹۲۸	۲/۲۴۶۸	-۲/۸۵۷۱	۸
۰/۰۱۱۶	-۴/۰۸۹۱	-۷/۰۷۱۵	-۰/۲۴۵۶	۳/۷۲۲۹	۰/۵۰۹۷	۲/۱۴۳۳	-۴/۴۰۲۳	۹
۰/۰۰۳۹	-۳/۱۰۴۱	-۱۰/۰۴۱۰	۴/۲۳۸۲	۶/۵۱۰۱	۶/۴۵۳۶	۳/۰۵۲۰	-۳/۸۴۱۳	۱۰
۰/۰۰۳۰	-۵/۱۴۹۹	-۶/۲۱۱۵	-۱/۲۳۰۶	۵/۱۹۵۰	۳/۷۷۸۲	۲/۸۶۴۸	-۵/۹۲۲۸	۱۱
۰/۰۰۲۷	۱/۴۸۴۳	-۱/۸۹۲۸	-۳/۹۲۶۲	۴/۴۴۱۸	-۰/۵۹۹۷	۲/۴۴۲۳	-۲/۴۶۸۷	۱۲
۰/۰۰۳۲	-۰/۴۸۳۹	-۳/۹۳۶۳	-۵/۳۳۵۵	۴/۱۱۸۹	-۱/۶۴۳۵	۱/۷۵۱۱	-۵/۰۶۵۸	۱۳
۰/۰۰۳۸	-۲/۰۰۹۷	-۶/۰۶۵۸	-۶/۳۵۹۱	۳/۸۹۸۹	-۲/۳۶۵۵	۱/۰۹۵۳	-۷/۱۷۳۳	۱۴
۰/۰۱۰۶	۶/۱۹۳۸	-۸/۲۱۸۸	-۵/۴۴۰۲	۵/۸۸۷۶	۰/۳۵۸۳	-۲/۹۰۴۹	-۱۵/۱۸۷۵	۱۵
۰/۰۰۹۶	۱۹/۹۹۸۷	۷/۲۵۲۴	۰/۹۶۰۶	۶/۲۲۶۱	۱/۸۵۰۹	۱/۷۵۳۳	۲/۳۱۱۱	۱۶
۰/۰۰۲۲	۶/۰۷۶۱	-۶/۸۳۶۶	-۳/۸۳۷۱	۶/۰۵۱۵	-۱/۵۵۵۱	-۰/۴۹۳۹	-۱۱/۸۴۶۲	۱۷
۰/۰۰۵۵	۱/۲۳۹۱	-۱۳/۶۴۱۰	-۴/۳۱۹۶	۷/۲۶۱۹	-۲/۸۰۰۳	-۱/۸۸۲۸	-۱۵/۸۹۲۰	۱۸
۰/۰۰۱۵	۱/۷۳۰۷	-۸/۳۵۸۸	-۲/۵۱۰۲	۷/۴۸۱۶	۱/۳۶۷۰	۰/۰۴۲۱	-۱۰/۱۲۳۱	۱۹
۰/۰۰۳۴	-۴/۹۰۱۰	-۱/۲۹۴۳	۰/۴۵۸۰	۶/۱۰۷۹	۱/۱۸۹۸	۱/۲۷۳۱	-۱/۵۲۴۰	۲۰
۰/۰۰۴۱	میانگین							

جدول ۶- پارامترهای برهم کنش دوتایی مدل ویلسون به دست آمده در سامانه‌های سه جزئی مورد مطالعه

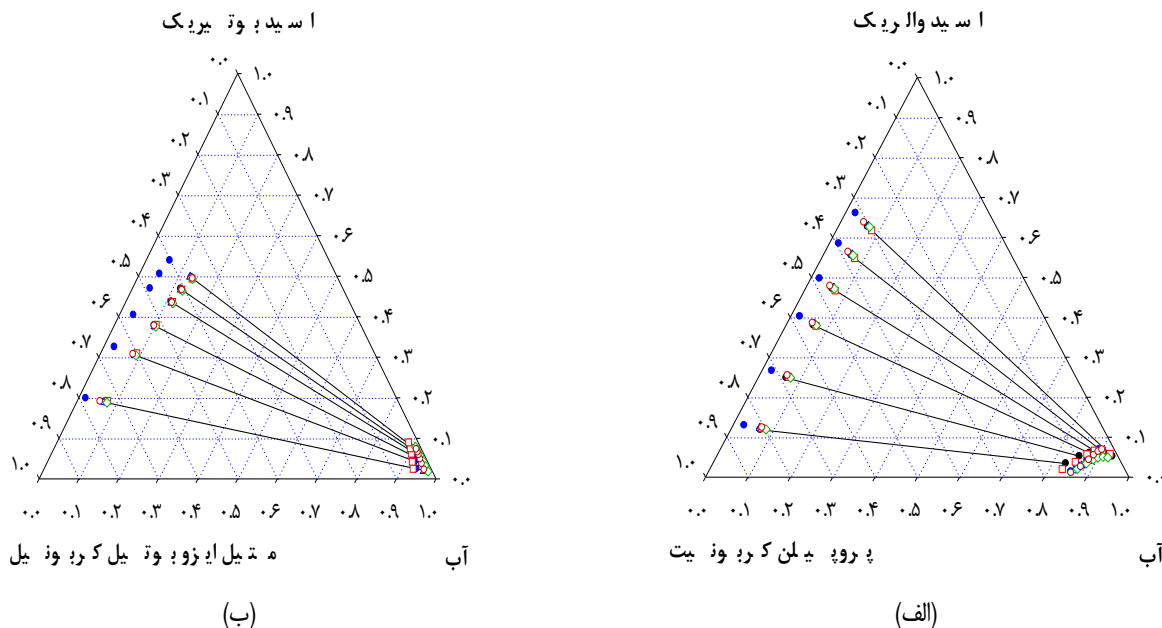
RMSD	A <sub>۲۲</sub>	A <sub>۳۳</sub>	A <sub>۳۱</sub>	A <sub>۱۳</sub>	A <sub>۲۱</sub>	A <sub>۱۲</sub>	سامانه	
۰/۰۱۴۱	-۰/۰۴۷	۰/۰۰۰۳	۱/۷۰۲۰	۱/۶۳۱۷	-۰/۰۱۳۸	۳/۵۱۷۵	۱	
۰/۰۰۴۶	-۰/۰۴۸	۰/۰۰۰۳	۱/۱۴۶۰	۲/۸۵۶۲	۰/۰۰۰۵	۰/۵۹۴۱	۲	
۰/۰۱۳۵	-۰/۰۷۳۸	۰/۰۰۰۱	۳/۳۷۵۲	۰/۳۳۸۶	-۰/۰۲۱۴	۰/۲۵۴۰	۳	
۰/۰۰۲۸	-۱/۱۴۵۸	۰/۰۰۰۱	-۰/۳۳۴۰	-۰/۰۱۷۸	-۰/۰۱۴۰	-۰/۰۱۵۶	۴	
۰/۰۰۹۳	-۰/۰۱۶۶	۰/۰۰۰۴	-۰/۵۰۷۲	۰/۱۵۱۴	-۰/۱۶۲۲	۰/۰۶۵۵	۵	
۰/۰۱۸۱	-۰/۰۰۸۹	۰/۰۰۲۵	۴/۴۳۲۲	۲/۲۴۷۶	۰/۲۲۰۶	۰/۰۱۴۵	۶	
۰/۰۳۱۲	۵/۵۸۱۸	۰/۰۰۰۷	-۰/۸۸۳۰	۰/۳۶۱۴	-۰/۰۴۲۲	-۰/۰۹۴۰	۷	
۰/۰۲۱۲	۸/۶۵۶۰	۰/۰۰۰۵	۶/۲۵۲۷	۰/۱۴۰۳	-۰/۰۶۴۲	۰/۱۹۲۹	۸	
۰/۰۰۱۲	-۰/۷۶۰۶	۰/۰۰۰۱	-۰/۲۷۶۳	۰/۰۰۵۷	-۰/۰۰۶۷	-۰/۰۱۰۸	۹	
۰/۰۰۲۹	-۱/۰۰۵۷	۰/۰۱۱۳	۱/۷۱۸۸	-۰/۰۱۶۳	-۰/۰۱۵۷	-۰/۰۲۳۳	۱۰	
۰/۰۰۱۳	۷/۳۶۸۸	۰/۰۰۰۶	۳/۱۹۶۷	-۰/۰۰۳۵	-۰/۰۱۴۱	-۰/۰۲۳۲	۱۱	
۰/۰۱۱۵	۷/۱۰۱۹	۰/۰۰۰۱	۴/۹۵۹۸	-۰/۰۹۸۶	-۰/۰۲۶۸	-۰/۰۸۳۲	۱۲	
۰/۰۱۱۴	۷/۱۶۷۷	۰/۰۰۱۴	۱۱/۴۹۰۳	۰/۱۳۹۱	-۰/۰۵۹۹	-۰/۰۳۵۵	۱۳	
۰/۰۱۰۶	۸/۵۱۷۰	۰/۰۰۰۱	۶/۳۳۶۶	-۰/۰۷۴۶	-۰/۰۸۹۷	-۰/۰۳۳۶	۱۴	
۰/۰۱۲۰	-۰/۳۶۹۶	۰/۰۰۰۱	۱/۳۷۳۱	۰/۱۱۱۶	-۰/۰۹۷۵	۰/۱۶۹۷	۱۵	
۰/۰۱۰۸	-۰/۰۳۱۲	۰/۰۰۰۱	۱/۷۵۸۹	-۰/۰۴۰۴	-۰/۰۰۶۲	۱/۱۴۱۳	۱۶	
۰/۰۰۵۲	-۰/۳۶۸۲	۰/۰۰۰۱	-۰/۲۳۱۰	۰/۰۰۶۰	-۰/۰۳۱۹	۰/۴۲۴۰	۱۷	
۰/۰۱۸۵	۵/۳۳۶۸	۰/۰۰۲۲	۹/۰۶۹۰	۰/۱۷۰۲	-۰/۰۴۵۵	-۰/۰۸۱۵	۱۸	
۰/۰۲۲۰	۶/۷۱۲۷	۰/۰۰۰۱	۱۰/۸۵۵۷	۰/۲۵۳۹	-۰/۰۳۹۰	-۰/۰۴۷۵	۱۹	
۰/۰۰۶۷	-۰/۰۱۸۸	۰/۰۰۲۷	۳/۹۱۴۶	۲/۲۲۷۶	-۰/۰۱۱۶	-۰/۰۱۳۲	۲۰	
۰/۰۱۱۴	میانگین							

جدول ۷- پارامترهای برهم‌کنش دوتایی مدل NRTL به‌دست آمده در سامانه‌های سه‌جزئی مورد مطالعه

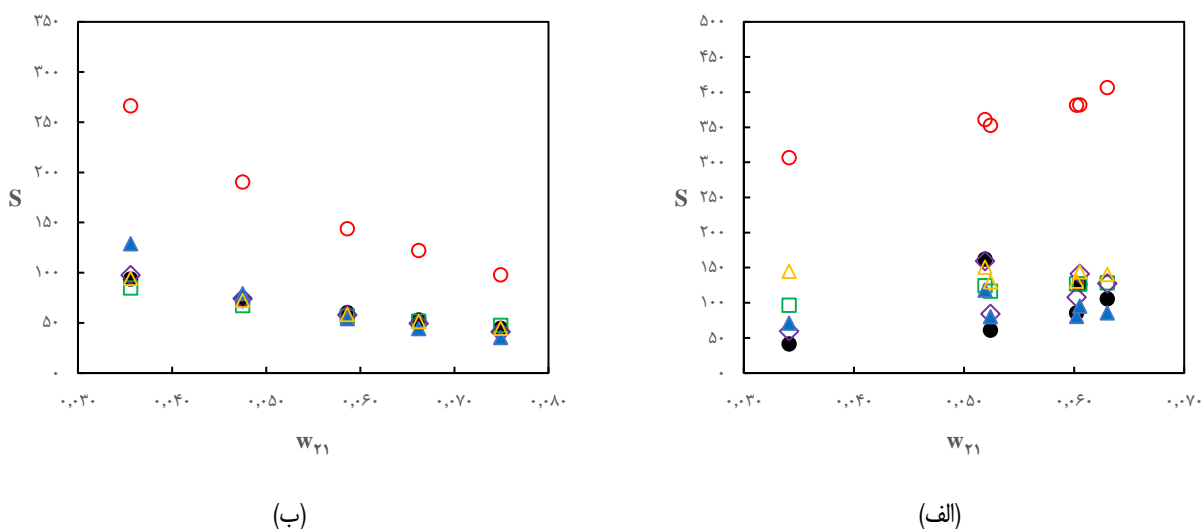
مرجع	RMSD <sub>lit</sub>	RMSD	$\alpha_{23}$	$\alpha_{13}$	$\alpha_{12}$	$A_{22}$	$A_{33}$	$A_{31}$	$A_{13}$	$A_{31}$	$A_{13}$	سامانه
[۲]	۰/۰۰۴۰	۰/۰۰۰۹	۰/۴۳۲۳	۰/۳۸۶۰	۰/۲۵۲۲	۴۴۳/۷	۲۳۱/۱۸	۱۳۷۲/۱	۴۸۹۴/۹	۲۴۷۹/۶	۱۷۴۰/۲	۱
[۲]	۰/۰۱۶۳	۰/۰۰۱۵	۰/۳۵۸۳	۰/۴۰۸۹	۰/۴۷۴۰	۳۸۸/۳	۲۴۱۴/۹	۱۱۲۴/۳	۹۳۰/۹	۲۵۲۷/۴	۳۵۳۹/۱	۲
[۲]	۰/۰۱۴۰	۰/۰۰۲۴	۰/۳۱۷۲	۰/۳۰۶۶	۰/۴۰۷۵	-۴۸/۳۱	۱۴۷۵/۵	۴۹۹/۳	۴۴۹/۲	۲۶۹۳/۱	۴۹۲/۵	۳
[۲]	۰/۰۱۴۴	۰/۰۰۱۳	۰/۴۲۴۸	۰/۴۳۰۱	۰/۳۹۵۲	۵۷۱/۶	۱۰۳۱/۲	۱۲۷۵/۹	۱۱۱۴/۵	۱۹۴۲/۲	۱۰۹۲/۰	۴
[۲۴]	۰/۰۱۳۵	۰/۰۰۱۷	۰/۳۳۹۵	۰/۲۷۳۷	۰/۲۹۲۶	۵۲۶/۹	۷۳۳/۸	۶۳۴/۸	۹۳/۵۴	۳۱۳۲/۸	۶۸۷/۹	۵
[۲۴]	۰/۰۱۲۷	۰/۰۰۴۸	۰/۴۱۵۵	۰/۲۹۴۷	۰/۳۸۱۱	۱۰۰۰/۲	۱۲۹۴/۸	۳۸۶۳/۳	۳۸۳/۸	۲۹۴۴/۰	۳۹۵۷/۳	۶
[۲۴]	۰/۰۰۹۹	۰/۰۰۰۲	۰/۲۵۸۴	۰/۳۱۷۵	۰/۳۰۰۶	-۱۰۲/۸	۱۷۱۷/۹	۶۸۸/۳	۲۲۳۵/۵	۲۵۰۰/۵	۱۱۸۳/۵	۷
[۲۴]	۰/۰۱۹۶	۰/۰۰۰۳	۰/۳۴۳۱	۰/۳۷۴۰	۰/۳۴۱۱	۲۸۱۵/۲	۱۴۵۳/۰	۱۱۴۹/۸	۲۳۱۶/۱	۲۰۸۴/۰	۱۴۲۳/۸	۸
[۲۵]	۰/۰۴۰۰	۰/۰۰۶۲	۰/۷۱۰۶	۰/۴۶۸۱	۰/۲۴۴۴	۹۲۸/۱	۶۱۲/۶	-۱۵۵/۲	۴۹۷۶/۵	۱۶۷۱/۳	۲۰۲۸/۶	۹
[۲۶]	۰/۰۱۳۶	۰/۰۰۰۳	۰/۴۱۰۴	۰/۳۸۳۴	۰/۴۱۲۷	۱۵۰۵/۳	۱۷۲۰/۵	۱۴۴۰/۷	۷۱۶/۵	۲۴۳۴/۸	۱۳۲۱/۱	۱۰
[۲۶]	۰/۰۰۷۰	۰/۰۰۲۲	۰/۲۴۴۶	۰/۴۶۱۶	۰/۳۷۴۲	۱۲۴۷/۸	۱۰۸۱/۳	۴۵۳۸/۵	۱۲۵۷/۰	۱۶۴۱/۶	۱۵۳۱/۹	۱۱
[۲۷]	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۰۴	۰/۳۰۲۲	۰/۲۸۶۱	۰/۳۲۷۵	-۲۱۹/۰	۲۶۵۳/۱	۱۱۷۴/۸	۲۳۵۶/۷	۱۶۰۰/۹	۱۳۶۹/۸	۱۲
[۲۷]	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۰۶	۰/۳۳۰۱	۰/۴۶۴۱	۰/۳۷۰۴	۴۸۱۶/۴	۵۴۸/۰	۱۸۸/۹	۲۰۴۲/۸	۱۶۵۶/۲	۱۲۵۰/۳	۱۳
[۲۷]	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۰۷	۰/۴۰۶۶	۰/۲۶۹۵	۰/۳۷۹۰	-۱۶۷/۹	۳۸۳۱/۱	۸۵۴/۸	۲۱۷۸/۲	۱۷۰۶/۹	۱۴۰۹/۸	۱۴
[۲۸]	۰/۰۰۹۱	۰/۰۰۱۸	۰/۴۴۶۰	۰/۳۱۰۳	۰/۴۴۰۴	-۱۹۷/۱	۸۷۳/۵	۹۱/۵۹	۶۷۵/۲	۲۴۶۴/۷	۵۴۹/۹	۱۵
[۲۹]	۰/۰۰۹۱	۰/۰۰۰۷	۰/۳۲۴۲	۰/۳۵۳۹	۰/۴۱۳۹	۴۱۶۸/۵	۳۳۰/۲	۹۱۰/۵	۷۹۶/۸	۱۹۴۷/۲	۱۱۷۹/۴	۱۶
[۲۹]	۰/۰۱۷۱	۰/۰۰۲۲	۰/۴۲۴۳	۰/۳۹۷۷	۰/۴۰۹۸	۴۸۲۰/۶	۹۶۲/۹	۲۶۴۷/۰	۲/۴۵	۱۷۹۷/۳	۱۱۳۵/۹	۱۷
[۳۰]	۰/۰۱۶۷	۰/۰۰۰۵	۰/۴۶۷۳	۰/۲۰۴۹	۰/۴۶۲۹	۲۶۵۹/۹	۴۶۸۵/۰	۱/۴۷۴۹	۱۴۸۰/۳	۳۹۷۸/۲	۱۰۹۵/۷	۱۸
[۳۰]	۰/۰۰۵۱	۰/۰۰۰۴	۰/۲۹۲۵	۰/۳۱۴۲	۰/۳۵۲۱	۳۳۸/۲	۶۳۴/۸	-۳۸/۳۷	۲۲۲۹/۳	۲۴۳۱/۲	۱۲۵۱/۰	۱۹
[۳۰]		۰/۰۰۲۷	۰/۳۷۹۱	۰/۲۳۷۳	۰/۳۶۲۰	۴۸۶۰/۴	۷۵۴/۴	۵۷۱/۶	۱۸۸/۶	۴۲۳۰/۷	۲۲۹/۱	۲۰
	۰/۰۱۳۴	۰/۰۰۱۶	میانگین									

جدول ۸- پارامترهای برهم‌کنش دوتایی مدل UNIQUAC به‌دست آمده در سامانه‌های سه‌جزئی مورد مطالعه

مرجع	RMSD <sub>lit</sub>	RMSD	$A_{22}$	$A_{33}$	$A_{31}$	$A_{13}$	$A_{31}$	$A_{13}$	سامانه	
[۲]	۰/۰۰۳۱	۰/۰۰۱۲	-۵۲/۳	۱۰۴۱/۵	۳۲۷/۰	۳۸۸/۱	۷۷/۲	-۵۰۹/۶	۱	
[۲]	۰/۰۰۹۷	۰/۰۰۱۲	۱۳۲۷/۰	۱۰۴۷/۰	-۹۵/۰	۴۴۶۴/۴	۳۱۴/۰	۴۵۰/۴	۲	
[۲]	۰/۰۰۲۲۸	۰/۰۰۱۳	۸۸/۲	۴۴۷۲/۹	۱۲/۷	۱۱۷/۴	۱۲۲/۶	۶۸/۴	۳	
[۲]	۰/۰۰۷۸	۰/۰۰۲۹	۲۳۲/۴۸	۵۶۲/۲۵	-۱۰۵/۲۵	۵۴۴/۴۸	۱۱۴/۰۹	-۴۴/۸۶	۴	
[۲۴]	۰/۰۱۸۴	۰/۰۰۵۷	۴۴۷۱/۸	۶۵۶/۵	۱۴۱/۵	۲۴۳/۵	۶۸/۹	۴۴۰۵/۵	۵	
[۲۴]	۰/۰۱۳۴	۰/۰۰۲۴	۴۴۷۳/۰	۶۹۰/۱	-۴۵/۴	-۶۵/۱	۱۷۴/۶	۱۲۲۹/۴	۶	
[۲۴]	۰/۰۰۲۲۷	۰/۰۰۱۱	-۱۹۱/۹	۳۴۷/۱	۲۱۸۶/۲	-۴۸/۶	۲۶۱۲/۳	۳۴۷/۳	۷	
[۲۴]	۰/۰۰۳۰۹	۰/۰۰۰۵	-۳۰۳/۹	۶۶۴/۸	۴۸۲/۹	۱۶۵/۹	۲۰۶/۲	۶۵/۲۴	۸	
[۲۵]	۰/۰۰۳۳۶	۰/۰۱۱۴	۴۴۷۳/۰	۱۰۶۴/۱	-۳۲۶/۹	۲۶۷/۰	-۱۰/۴	۲۵/۵	۹	
[۲۶]	۰/۰۰۲۱۹	۰/۰۰۵۶	-۱۲۰/۸	۴۷۷۱/۲	-۱۴۹۱/۰	۱۵۲/۵	-۳۹۲/۹	۶۶/۷	۱۰	
[۲۶]		۰/۰۰۳۳	-۴۰۸/۱	۴۷۸۹/۳	۴۷۷۱/۲	۱۲۵/۱	۴۰۶/۹	۱۲۷/۶	۱۱	
[۲۷]	۰/۰۱۲۴	۰/۰۰۱۷	-۱۰۸۹/۰	۲۳۶۷/۸	۴۶۵۷/۷	۱۷۷۴/۷	۵۹/۰	-۶۴/۸	۱۲	
[۲۷]	۰/۰۱۲۴	۰/۰۰۸۹	-۲۱۱/۱	۲۷۹/۸	۳۸۲۰/۸	-۱۳۱/۴	۴۶۲۳/۰	۴۷۰/۲	۱۳	
[۲۷]	۰/۰۱۲۴	۰/۰۰۲۸	-۲۴۳/۰	۷۵۰/۳	۴۷۶/۲	۲۲۷/۶	۱۹/۵۱	۷۱/۲۴	۱۴	
[۲۸]	۰/۰۱۶۹	۰/۰۰۲۸	۴۳۸۰/۱	۸۸۵/۵	-۳۱۳/۹	۹۷۶/۴	۱۴۹/۳	-۱۹۱/۳	۱۵	
[۲۹]	۰/۰۱۶۹	۰/۰۰۳۵	۴۶۲۳/۰	۹۷۲/۸	-۳۳۹/۸	۱۱۲۰/۳	۱۳۶/۲	-۲۳۳/۱	۱۶	
[۲۹]	۰/۰۰۲۵۳	۰/۰۰۰۸	۳۲۵/۶	۵۳۳/۵	-۱۹۰/۸	۲۶/۴۸	۱۱۶/۹	۱۶۷/۷	۱۷	
[۳۰]	۰/۰۰۲۹۸	۰/۰۰۲۹	۳۶۲/۲	۴۷۹/۱	-۲۱۱/۴	۴۶۵۷/۷	۴۶۳۲/۰	-۷۶/۲	۱۸	
[۳۰]	۰/۰۰۲۵۹	۰/۰۰۰۸	۴۴۰/۷	۷۲۴/۹	-۲۴۵/۸	۶۰/۲۴	۱۰۲/۳	۱۴۵/۷	۱۹	
[۳۰]	۰/۰۰۷۰	۰/۰۰۵۴	-۲۳/۹	۸۵۹/۶	۱۵۶/۱	۴۶۱/۲	۱۲/۳	-۲۲۹/۱	۲۰	
	۰/۰۱۸۱	۰/۰۰۲۴	میانگین							



شکل ۲- نمودار مثلثی خطوط رابط LLE داده‌های آزمایشگاهی و تعیین شده توسط مدل‌های ترمودینامیکی برای سامانه سه جزئی (الف) شماره ۹ و (ب) شماره ۱۲ از جدول (۳): (●) داده‌های آزمایشگاهی، (● آبی) مارگولس ۲- پارامتری، (Δ) مارگولس ۳- پارامتری، (□) ویلسون، (◇) NRTL و (○) UNIQUAC.



شکل ۳- نمودار فاکتور انتخاب پذیری داده‌های آزمایشگاهی و تعیین شده توسط مدل‌های ترمودینامیکی برای سامانه سه جزئی (الف) شماره ۹ و (ب) شماره ۱۲ از جدول (۳): (●) داده‌های آزمایشگاهی، (○) مارگولس ۲- پارامتری، (□) مارگولس ۳- پارامتری، (▲) ویلسون، (◇) NRTL و (Δ) UNIQUAC.

سامانه‌ها توسط مدل‌ها به ترتیب  $UNIQUAC < NRTL <$  مارگولس ۳- پارامتری  $<$  ویلسون  $<$  مارگولس ۲- پارامتری است. در مدل‌سازی این سامانه‌ها به جز مارگولس ۲- پارامتری که دقت کمتری دارد دیگر مدل‌ها دقت به نسبت خوبی دارد. میانگین RMSD ذکر شده در سامانه‌های مورد مطالعه در مدل‌های NRTL و UNIQUAC به ترتیب مدل‌ها از  $0.0124$  و  $0.0181$  به  $0.0016$

مبتنی بر انتخاب طبیعی و تصادفی جمعیت و بدون نیاز به حدس اولیه، انجام شد. پارامترهای برهم کنش مدل‌ها و RMSD آن‌ها برای این سامانه‌ها گزارش شده است. نتیجه‌های میانگین RMSD برای ۱۲۶ خط رابط به ترتیب مدل‌های یادشده  $0.0041$ ،  $0.0294$ ،  $0.0034$ ،  $0.0016$ ،  $0.0114$ ،  $0.0034$  شده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد دقت پیش‌بینی رفتارهای فازی و خط رابط برای این

و ۰/۰۰۳۴ بهبود یافتند و نتیجه‌ها نشان می‌دهد روش الگوریتم بهینه‌سازی توده ذره‌ها یک روش دقیق‌تر و قابل‌اعتمادتر در مقایسه با سایر روش‌های سنتی گزارش شده در مقاله‌ها است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۱۵

## مراجع

- [1] Ghanadzadeh Gilani H., Ghanadzadeh Gilani A., Sangashekan M., [Tie-Line Data for the Aqueous Solutions of Phenol with Organic Solvents at T = 298.2 K](#), *J. Nanomat.*, **58**: 142-148 (2013).
- [2] Shekarsaraee S. L., Ghanadzadeh Gilani A., Ghanadzadeh Gilani H., Kashef A., Fallahi S., [Liquid Phase Equilibria of Aqueous Mixtures of Carboxylic Acids \(C1–C4\) with Ethylbenzene: Thermodynamic and Mathematical Modelling](#), *J. Chem. & Eng. Data*, **61**: 3391–3397 (2016).
- [3] Ghanadzadeh Gilani A., Azadian M., [Tie-Line Data for Water–Formic Acid–1-Decanol Ternary System at T = 298.2, 303.2, 313.2, and 323.2 K](#), *J. Therm. Acta*, **547**: 141-145 (2012).
- [4] Sangashekan M., Asan Sh., Ghanadzadeh Gilani H., [Investigation of Eosin B Removal from Aqueous Solution Employing Combined Graphene Oxide Adsorption and Zinc Oxide Coagulation Processes](#), *J. Fib. and Poly.*, **20**: 1411-1417 (2019).
- [5] Matlock M. M., Werton B. S., Atwood D. A., [Chemical Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage](#), *J. Water Res.*, **36**: 4757-4764 (2002).
- [6] Hunsom M., Pruksathorn K., Damronglerd S., Vergnes H., Duverneuil P., [Electrochemical Treatment of Heavy Metals \(Cu 2+, Cr 6+, Ni 2+\) from Industrial Effluent and Modeling of Copper Reduction](#), *J. Water Res.*, **39**: 610-616 (2005).
- [7] Maturana H. A., Peric I. M., Rivas B. L., Pooley S. A., [Interaction of Heavy Metal Ions with an Ion Exchange Resin Obtained from a Natural Polyelectrolyte](#), *J. Poly. Bull.*, **67**: 669-676 (2011).
- [8] Lintomen L., Pinto R. T. P., Batista E., Meirelles A. J. A., Maciel M. R. W., [Liquid-Liquid Equilibrium of the Water + Citric Acid + 2-Butanol + Sodium Chloride System at 298.15 K](#), *J. Chem. & Eng. Data*, **45**: 1211-1214 (2000).
- [9] Lintomen L., Pinto R.T.P., Batista E., Meirelles A.J.A., Maciel M.R.W., [Liquid-Liquid Equilibrium of the Water + Citric Acid + Short Chain Alcohol + Tricaprylin System at 298.15 K](#), *J. Chem. & Eng. Data*, **46**: 546-550 (2001).
- [10] Wu X. M., Guo H., Soyekwo F., Zhang Q. G., Lin C. X., Liu Q. L., Zhu A.M., [Pervaporation Purification of Ethylene Glycol Using the Highly Permeable PIM-1 Membrane](#), *J. Chem. & Eng. Data*, **46**: 579–586 (2016).
- [11] Yu L., Zhou W., Li Y., Zhou Q., Xu H., Gao B., Wang Zh., [Antibacterial Thin-Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Graphene Oxide Quantum Dot-Mediated Silver Nanoparticles for Reverse Osmosis Application](#), *J. Sust. Chem. & Eng.*, **7**: 8724-8734 (2019).

- [12] González E. J., Calvar N., Gómez E., Domínguez Á., [Application of \[EMim\]\[ESO 4\] Ionic Liquid as Solvent in the Extraction of Toluene from Cycloalkanes: Study of Liquid–Liquid Equilibria at T= 298.15 K](#), *J. Fluid Phase Equil.*, **303**: 174–179 (2011).
- [13] Calvar N., Domínguez I., Gómez E., Domínguez Á., [Separation of Binary Mixtures Aromatic+ Aliphatic Using Ionic Liquids: Influence of the Structure of the Ionic liquid, Aromatic and Aliphatic](#), *J. Chem. & Eng. Data*, **175**: 213–221 (2011).
- [14] Fandary M. S., Alkhalidi K. H., Al-Jimaz A. S., Al-Rashed M. H., AlTuwaim M. S., [Evaluation of \[Bmim\]\[PF 6\] as an Ionic Solvent for the Extraction of Propylbenzene from Aliphatic Compounds](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **54**: 322–329 (2012).
- [15] Corderi S., Calvar N., Gómez E., Domínguez A., [Capacity of Ionic Liquids \[EMim\]\[NTf2\] and \[EMpy\]\[NTf2\] for Extraction of Toluene from Mixtures with Alkanes: Comparative Study of the Effect of the Cation](#), *J. Fluid Phase Equil.*, **315**: 46–52(2012).
- [16] Sahoo R. K., Banerjee T., Ahmad S. A., Khanna A., [Improved Binary Parameters using GA for Multi-Component Aromatic Extraction: NRTL Model Without and with Closure Equations](#), *J. Fluid Phase Equil.*, **239**: 107–119 (2006).
- [17] Singh M. K., Banerjee T., Khanna A., [Genetic Algorithm to Estimate Interaction Parameters of Multicomponent Systems for Liquid–Liquid Equilibria](#), *J. Comp. & Chem. Eng.*, **29**: 1712–1719 (2005).
- [18] Sahoo R. K., Banerjee T., Khanna A., [UNIQUAC Interaction Parameters with Closure for Imidazolium Based Ionic Liquid Systems Using Genetic Algorithm](#), *Canad. J. Chem. Eng.*, **85**: 833–840 (2007).
- [19] Rashtchian D., Ovaysi S., Taghikhani V., Ghotbi C., [Application of the Genetic Algorithm to Calculate the Interaction Parameters for Multiphase and Multicomponent Systems](#), *Iran. J. Chemistry and Chemical Eng. (IJCCE)*, **26(3)**: 89–96 (2007).
- [20] Alvarez V. H., Larico R., Ianos Y., Aznar M., [Parameter Estimation for VLE Calculation by Global Minimization: The Genetic Algorithm](#), *Braz. J. Chem. Eng.*, **25**: 409–416 (2008).
- [21] Vatani M., Asghari M., Vakili-Nezhaad Gh., [Application of Genetic Algorithm to the Calculation of Parameters for NRTL and Two-Suffix Margules Models in Ternary Extraction Ionic Liquid Systems](#), *J. Ind. and Eng. Chem.*, **18**: 1715–1720 (2012).
- [22] Kabouche A., Boulitif A., Abidi A., Gherraf N., [Interaction Parameter Estimation in Liquid–Liquid Phase Equilibrium Modeling using Stochastic and Hybrid Algorithms](#), *J. Fluid Phase Equil.*, **336**: 113–121 (2012).
- [23] Asgarpour M., Hallaji A., [Using genetic Algorithm \(GA\) and Particle Swarm Optimization \(PSO\) Methods for Determination of Interaction Parameters in Multicomponent Systems of Liquid–Liquid Equilibria](#), *J. Fluid Phase Equil.*, **365**: 141–145 (2014).

- [24] Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A., Saadat S. L. S., [Experimental and Correlational Study of Phase Equilibria in Aqueous Solutions of Formic and Butyric Acids with Isoamyl Acetate and Methyl Isoamyl Ketone at T = 298.15 K](#), *J. of Chem. & Eng. Data*, **59**: 917–925 (2014).
- [25] Shekarsaraee S., mohamadizad F., [Liquid-Liquid Equilibria for the Aqueous Mixture of C5 Carboxylic Acids and Heavier Than Water Solvents at T = 298.2 K](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **118**: 316–324 (2017).
- [27] Ghanadzadeh A., Amouzadeh F., Ghalami-Choobar B., [A Comparative Study of Liquid–Liquid Equilibria for Aqueous Mixtures of Straight Chain and Branched Chain Carboxylic Acids with Methyl Isobutyl Carbinol](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **143**: 16–26 (2020).
- [28] Ghanadzadeh A., Ghanadzadeh H., Saadat S. L. S., Nasiri-Touli E., Peer M., [Liquid-Liquid Equilibrium data in Aqueous Solutions of Propionic and Butyric Acids with 1-Heptanol at T=\(298.15, 308.15, and 318.15\) K](#), *Korean J. Chem. Eng.*, **33**: 1408–1415 (2016).
- [29] Ghanadzadeh A., Ghanadzadeh H., Saadat S. L. S., [Solubility and Tie Line Data for the Aqueous Solutions of Butyric Acid with 1-Octanol and 2-Ethyl-1-Hexanol at Various Temperatures](#), *J. Fluid Phase Equil.*, **361**: 45– 53 (2014).
- [30] Demirel C., Cehreli S., [Phase Equilibrium of \(Water + Formic or Acetic Acid + Ethyl Heptanoate\) Ternary Liquid Systems at Different Temperatures](#), *J. Fluid Phase Equil.*, **356**: 71– 77 (2013).
- [31] Seader J. D., Henley E. J., "Separation Process Principles", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, USA (2006).
- [32] Prausnitz J. M., Lechtenthaler R. N. Azevedo E. G., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", 3rd ed., Prentice-Hall, New York, USA (1999).
- [33] Kennedy J., Eberhart R., [Particle Swarm Optimization](#), *IEEE International Conference on Neural Networks*, **4**: 1942–1948 (1995).
- [34] Bondi A., "Physical Properties of Molecular Crystals Liquids and Glasses", John Wiley and Sons Inc, New York, USA (1968)