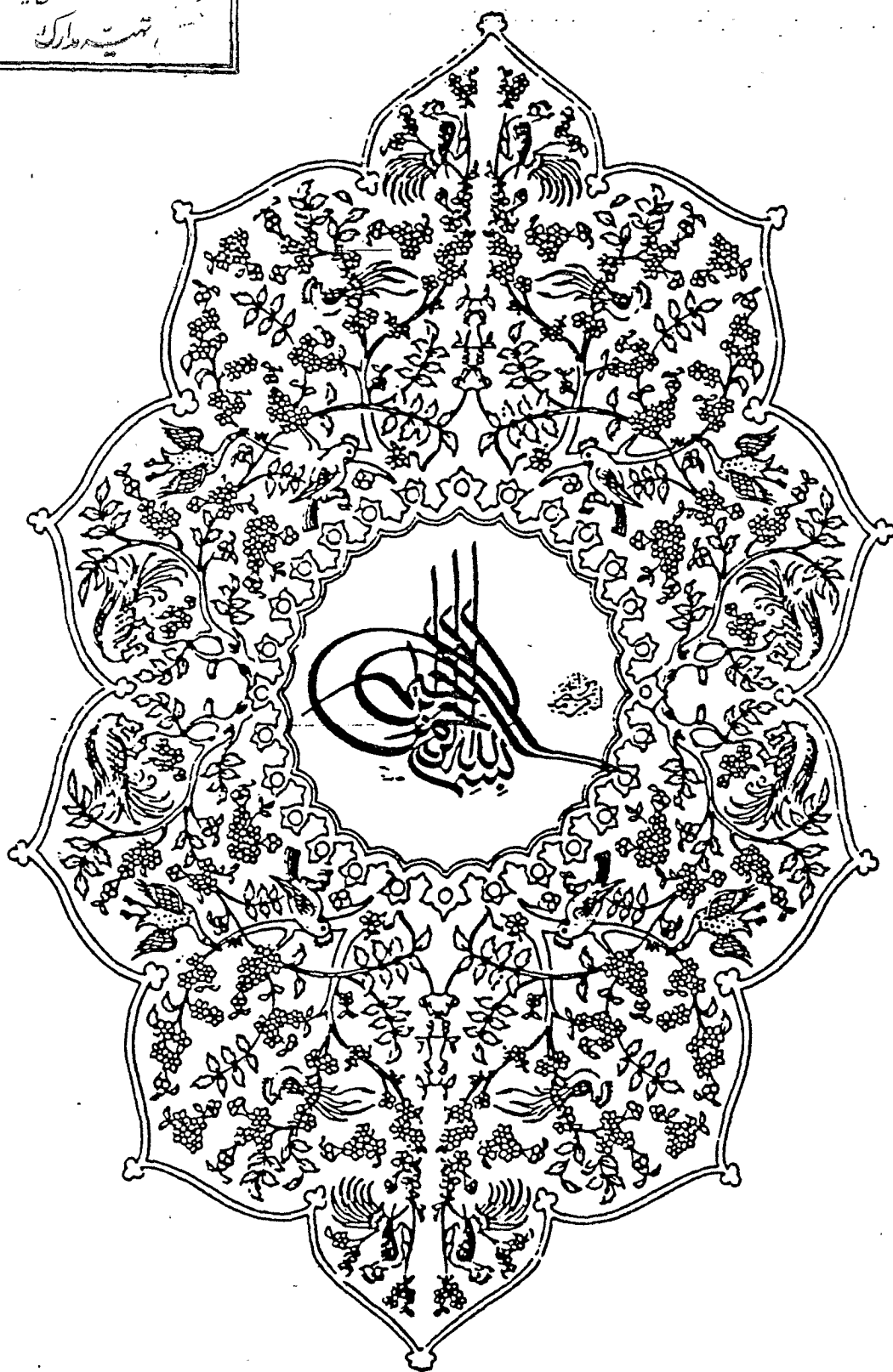
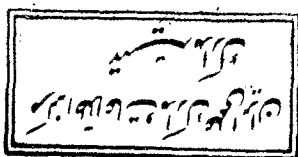


مرکز اطلاعات مدارک علمی ایران
تهیه و مدارک





دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

توسعه مدل‌های انرژی آزاد گیبس (مدل NRTL-NRF) برای پیش‌بینی
تعدادلات فازی

مسعود مفرحی

استاد راهنما:
دکتر علی حق‌طلب

پائیز ۱۳۷۲

۱۷۴۱۰

فَاذْكُرُوا اللَّهَ كَمَا عَلَّمَكُم مَّا لَمْ تَكُونُوا تَعْلَمُونَ

خدا را یاد کنید که شما را به آنچه نمی دانستید آناگردانید

قرآن کریم آیه ۲۳۹ سوره مبارکه بقره

بادرود

به روان شهدای گرانقدر اسلام بخصوص شهدای انقلاب اسلامی

تقديم به:

پدر و مادرم

تشکر و قدردانی

در اینجا از زحمات دلسوزانه و تلاشهای پیگیر استاد عزیز جناب آقای دکتر علی
حقی طلب که راهنمایی این پایان نامه را بعهده داشتند صمیمانه سپاسگزاری
می نمایم.

فهرست شکلها

صفحه

- شکل (۱-۲) مفهوم دو سیال برای یک سیستم دو جزئی ۱۹
- شکل (۲-۲) مدل ترکیب موضعی ویلسون ۲۱
- شکل (۱-۳) سلولهای مرکزی یک سیستم دو جزئی مدل NRTL-NRF ۲۴
- شکل (۲-۳) سلولهای مرکزی یک سیستم سه جزئی مدل NRTL-NRF ۲۸
- شکل (۱-۴) روند نمای جریان برای تبدیل داده‌های بخار-مایع ۴۲
- شکل (۲-۴) انرژی آزاد گیبس مخلوط برای یک سیستم دو جزئی ۴۴
- شکل (۳-۴) نمایش دو دسته از تعادلات مایع - مایع با تشکیل دو فاز در حال تعادل ۴۵
- شکل (۴-۴) روند نمای جریان برای تبدیل داده‌های مایع - مایع ۵۰
- شکل (۵-۴) روند نمای جریان محاسبات تعادلی مایع - مایع
- (سیستم سه جزئی با دو فاز در حال تعادل) ۵۳
- شکل (۱-۵) نمایش سیستم دو جزئی بخار-مایع نرمال پنتان - متانل در 303.15K ۶۶
- شکل (۲-۵) نمایش سیستم سه جزئی بخار - مایع
- نرمال پنتان - متانل - بوتانل در 303.15K ۶۷
- شکل (۳-۵) نمایش تعادل مایع - مایع سیستم PFE -1- Hexene - Heptane در 303.15K ۶۸
- با استفاده از مدل NRTL-NRF ۶۹
- شکل (۴-۵) نمایش تعادل مایع - مایع برای سیستم $\text{C}_3\text{H}_3\text{N} - \text{C}_3\text{H}_5\text{N} - \text{Water}$ در 298.15K ۷۱
- شکل (۵-۵) نمایش تعادل مایع-مایع برای سیستم Cetane-hexylbenzene-Sulfolane در 333.15K ۷۲
- شکل (۶-۵) نمایش تعادل مایع - مایع برای سیستم
- $\alpha - \text{Pinene} - \Delta_3 \text{ carene} - \text{dimethylformamide}$ در 298.15K ۷۳
- شکل (۷-۵) نمایش تعادل مایع - مایع برای سیستم $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 - \text{C}_2\text{H}_6\text{O} - \text{CCL}_4$ در 298.15K ۷۴
- شکل (۸-۵) نمایش تعادل مایع - مایع برای سیستم $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 - \text{Water}$ در 298.15K ۷۵
- شکل (۹-۵) نمایش تعادل مایع - مایع برای سیستم
- Dodecane- hexylbenzene- sulfolane در 333.15K ۷۶
- شکل (۱۰-۵) نمایش تعادل مایع - مایع برای سیستم n-Heptane-Toluene-MeOH در 298.15K ۷۷
- شکل (۱۱-۵) نمایش تعادل مایع - مایع برای سیستم سه جزئی
- $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} - \text{CCL}_4 - \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ در 298.15K ۷۹
- شکل (۱-۶) نمایش میانگین نسبی خطای مدلها در پیش بینی چهار سیستم تعادلی بخار-مایع ۸۵
- شکل (۲-۶) نمایش میانگین نسبی خطای مدلها در پیش بینی ده سیستم تعادلی مایع - مایع ۸۶

فهرست جدولها

صفحه

- جدول (۱-۵) نتایج مدل NRTL-NRF برای سیستم دو جزئی نرمال پنتان - متانل در 303.15K ۵۶
- جدول (۲-۵) نتایج مدل NRTL-NRF برای سیستم سه جزئی بخار-مایع
- نرمال پنتان - متانل - ۲-بوتانل در 303.15K ۵۷
- جدول (۳-۵) نتایج مدل NRTL-NRF برای سیستم سه جزئی مایع - مایع
- دودکان - هگزیل بنزن - سولفولان در 333.15K ۵۹
- جدول (۴-۵) پرونده اطلاعاتی برای سیستم دو جزئی نرمال - متانل در 303.15K ۶۲
- جدول (۵-۵) پرونده اطلاعاتی برای سیستم سه جزئی بخار - مایع
- نرمال پنتان - متانل - ۲-بوتانل در 303.15K ۶۳
- جدول (۶-۵) پرونده اطلاعاتی برای سیستم سه جزئی مایع - مایع
- نرمال اکتان - بنزن متانل در 298.15K (25°C) ۶۴
- جدول (۷-۵) پارامترهای دو جزئی بخار-مایع برای سیستم‌های سه جزئی بخار-مایع ۶۵
- جدول (۸-۵) مقایسه بین $\text{RMSD}/\%$ بدست آمده برای مدل‌های مختلف ضریب فعالیت در سیستم‌های سه جزئی بخار-مایع ۶۸
- جدول (۹-۵) مقایسه $\text{RMSD}/\%$ بدست آمده در مدل NRTL-NRF با مدل‌های UNQUAC و NRTL ۸۰
- جدول (۱۰-۵) پارامترهای تنظیم در مدل NRTL-NRF و مقادیر RMSD محاسبه شده برای سیستم‌های مایع - مایع سه جزئی ۸۱
- جدول (۱-۶) خطاهای بدست آمده در پیش‌بینی تعادلات سه جزئی بخار - مایع ۸۴
- جدول (۲-۶) خطاهای بدست آمده در پیش‌بینی تعادلات مایع - مایع سه جزئی ۸۵

فهرست مطالب

عنوان	شماره صفحه
-------	------------

الف

چکیده

فصل اول: ترمودینامیک تعادلات فازی

۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- نقش ضریب فعالیت در تعادلات فازی	۲
۳-۱- مروری بر کارهای انجام شده	۳
۴-۱- اهداف و ساختار تحقیق	۸
۵-۱- نحوه تنظیم و نگارش مطالب	۸

فصل دوم: خواص ترمودینامیکی محلولها

۱-۲- مقدمه	۱۰
۲-۲- فوگاسیته در مخلوطهای مایع	۱۰
۳-۲- تابع مازاد انرژی گیبس	۱۱
۴-۲- فعالیت و ضریب فعالیت	۱۲
۵-۲- نرمالیزه کردن ضریب فعالیت	۱۳
۶-۲- روشهای تعیین ضریب فعالیت	۱۴
۷-۲- تئوری محلولها	۱۸
۸-۲- تئوری دو مایع	۱۹
۹-۲- ترکیب موضعی و مدل‌های مربوط به آن	۲۰
۱۰-۲- سایر مدلها	۲۲

فصل سوم: توسعه مدل NRTL-NRF برای سیستمهای چند جزئی غیرالکترولیتها

۲۳	۱-۳- مقدمه
۲۴	۲-۳- مدل NRTL-NRF برای محلولهای دوجزئی
۲۸	۳-۳- توسعه مدل NRTL-NRF برای محلولهای دوجزئی
۳۴	۴-۳- حالت مرجع در مدل NRTL-NRF

فصل چهارم: پیش بینی تعادلات فازی بخار - مایع و مایع - مایع

۳۶	۱-۴- مقدمه
۳۶	۲-۴- پیش بینی تعادلات بخار-مایع
۳۷	۳-۴- روش بهینه سازی پارامترهای انرژی تنظیمی
۳۹	۴-۴- روش بارکر جهت تبدیل داده های تجربی در سیستم های دو جزئی بخار-مایع
۴۲	۵-۴- تبدیل داده های تجربی در سیستم های چند جزئی بخار-مایع
۴۳	۶-۴- تعادلات مایع - مایع
۴۶	۷-۴- روش تبدیل داده ها در سیستم های مایع - مایع
۴۷	۸-۴- تبدیل داده های آزمایشگاهی در تعادلات سه جزئی مایع - مایع
۴۹	۹-۴- محاسبات تعادلی در سیستم های مایع - مایع

فصل پنجم: نتایج پیش بینی تعادلات فازی برای سیستم های سه جزئی

۵۴	۱-۵- مقدمه
۵۴	۲-۵- شرح برنامه کامپیوتری
۶۰	۳-۵- بانک اطلاعاتی و نحوه داده پردازی
۶۱	۴-۵- نتایج

فصل ششم: بحث و پیشنهادات

- ۸۳..... ۶-۱- بحث
- ۸۷..... ۶-۲- پیشنهادات جهت فعالیتهای آینده
- ۸۸..... ضمیمه الف
- ۸۹..... نمادها و نشانه‌ها
- ۹۰..... مراجع
- ۹۶..... چکیده به زبان انگلیسی

چکیده

در این رساله مدل ترمودینامیکی NRTL-NRF که توسط حق طلب و ورا (۱۹۸۸-۱۹۹۰) برای پیش بینی انرژی مازاد گیبس محلولهای آبی دو جزئی الکترولیتها ارائه شده بود مورد توجه قرار گرفته است. این مدل برخلاف مدل‌های قبل از آن قادر به پیش‌بینی ضریب متوسط فعالیت یونی الکترولیتها در محلولهای دو جزئی آنها تا نقطه اشباع می‌باشد. در اینجا مدل مزبور برای محلولهای چند جزئی غیرالکتrolیت بسط داده شده و فرم عمومی مدل بدست آمده است. با استفاده از شکل عمومی مدل ضریب فعالیت چهار سیستم سه جزئی بخار - مایع تنها بکمک پارامترهای اندرکنشی انرژی سیستم‌های دو جزئی پیش‌بینی گردیده‌اند. همینطور ده سیستم سه جزئی مایع - مایع نیز بوسیله شکل عمومی مدل ضریب فعالیت و با استفاده از داده‌های تعادلی این سیستمها بطور مستقیم پیش‌بینی شده‌اند. علاوه بر آن بوسیله شبیه سازی کامپیوتری تعادلات فازی نشان داده شده است که مدل فوق در مقایسه با مدل‌هایی چون NRTL و UNIQUAC تعادلات بخار-مایع و تعادلات مایع - مایع را بهتر می‌تواند پیش‌بینی نماید.

فصل اول

ترمودینامیک تعادلات فازی

۱-۱- مقدمه

اطلاعات دقیق ترمودینامیکی جهت طراحی‌های مختلف همواره نظر متخصصین را به خود جلب کرده است. در فرآیندهای صنعتی مهم نظیر تقطیر، جذب و استخراج، دو یا چند فاز در حال تعادل با یکدیگر قرار می‌گیرند که سرعت انتقال یک جزء از یک فاز به فاز دیگر به انحراف سیستم از حالت تعادل بستگی دارد و بررسی کمی اینگونه از فرآیندها به شناخت حالت‌های تعادلی سیستم نیاز خواهد داشت. معیارهای تعادلی فازها بر حسب خواص ترمودینامیکی آنها بیان می‌گردد نقش ترمودینامیک ارتباط دادن این خواص به ترکیب نسبی اجزاء، دما و فشار سیستم می‌باشد و روابط تعادلی فازها در ابتدا از طریق ضریب فوگاسیته ϕ برای فاز بخار و ضریب فعالیت γ برای فاز مایع بیان می‌گردد. ضریب فعالیت از خواص ترمودینامیکی مهمی است که برای پیش‌بینی تعادلات بخار - مایع و مایع - مایع از آن استفاده می‌شود.

اطلاعات لازم جهت پیش‌بینی تعادلات فازی بخاطر مشکلاتی که در اندازه‌گیری و فراهم بودن شرایط مناسب آزمایشگاهی وجود دارد معمولاً کمتر در دسترس می‌باشد. از اینرو محققین سعی می‌کنند تعادلات فازی را مدل نمایند. از آنجا که بکارگیری یک معادله مناسب جهت تعیین ضریب فعالیت پیش‌بینی یک تعادل فازی را براحتی ممکن می‌نماید دسته‌ای از تحقیقات در این زمینه متوجه بدست آوردن مدل مناسب جهت تعیین ضریب فعالیت بوده است. این مدلها معمولاً از توسعه انرژی آزاد گیبس بدست می‌آیند و شامل پارامترهای تجربی می‌باشند؛ بدیهی است هر چه مدل در تعیین ضریب فعالیت دقیقتر باشد پیش‌بینی تعادلات

فازی بوسیله آن با واقعیت نزدیکتر خواهد بود بنابراین ارائه یک مدل برای بدست آوردن ضریب فعالیت گام مهمی در جهت کاهش هزینه‌های آزمایشگاهی و صرفه‌جویی در وقت بشمار می‌رود. پارامترهای تجربی اینگونه مدلها معمولاً با تطبیق مدل بر داده‌های آزمایشگاهی بدست می‌آیند. تاکنون مدل‌های مختلفی جهت تعیین ضریب فعالیت ارائه گردیده است که هر کدام از ویژگیها و نارسائی‌های خاص خود برخوردار هستند. در این میان مدلی موفق‌تر خواهد بود که از قابلیت‌های زیر برخوردار باشد:

۱- تعداد پارامترهای تنظیمی مدل کم باشد.

۲- تعادلات بخار - مایع دوجزئی را بخوبی پیش‌بینی نماید.

۳- تعادلات بخار - مایع چند جزئی را بوسیله پارامترهای بدست آمده از تعادلات بخار - مایع دوجزئی بخوبی پیش‌بینی نماید.

۴- تعادلات مایع - مایع را بکمک داده‌های تجربی بطور مستقیم و یا بکمک اطلاعات تعادلات بخار - مایع و داده‌های حلالیت بخوبی پیش‌بینی نماید.

در این کار توسعه مدل NRTL-NRF¹ برای سیستم‌های چند جزئی غیر الکترولیت مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین توانائیهای مدل در پیش‌بینی تعادلات فازی و مقایسه آن با چندین مدل که پیش از این ارائه شده‌اند مورد توجه واقع شده است.

۱-۲ نقش ضریب فعالیت در تعادلات فازی

هر چه شناخت و آگاهی نسبت به رفتار فاز بخار و فاز مایع در یک سیستم تعادلی بیشتر باشد پیش‌بینی آن تعادل با واقعیت نزدیکتر خواهد بود. دو دیدگاه در مورد پیش‌بینی تعادلات فازی وجود دارد. در یک دیدگاه فوگاسیته هر فاز اعم از بخار یا مایع به ضریب فوگاسیته ارتباط داده شده و ضریب فوگاسیته را نیز معمولاً بکمک معادلات حالت محاسبه می‌نمایند و بدین ترتیب کسر مولی اجزاء در فازهای بخار و مایع تعیین می‌گردد. اما استفاده از معادلات حالت برای پیش‌بینی رفتار فیزیکی مایعات همیشه دچار مشکل بوده است و برای محلول‌های با قطبیت شدید این معادلات نارسا هستند. چنین دیدگاهی در مورد سیستم‌های خاصی از مواد و در ناحیه محدودی از فشار و درجه حرارت با واقعیت نزدیک می‌باشد و اصطلاحاً به چنین نگرشی

1. Non - Random Two liquid Non - Random Factor

نسبت به تعادلات فازي دیدگاه ϕ گفته می‌شود. در دیدگاه دیگری که اصطلاحاً به آن روش ϕ - γ می‌گویند فوگاسیته فاز بخار بوسیله ضریب فوگاسیته پیش بینی شده و انحراف از حالت ایده‌آل در فاز مایع با مفهوم ضریب فعالیت بیان می‌گردد بر این اساس لازم است که ارتباط فوگاسیته فاز مایع و ضریب فعالیت تعیین شود. در چینی نگرشی نسبت به تعادلات فازي بایستی رابطه‌ای معین نمود تا بکمک آن بتوان ضریب فعالیت هر جزء را در فاز مایع بدست آورد. این دیدگاه در مورد سیستمهای بخار مایع در فشارهای کم یا متوسط و سیستمهای مایع - مایع کاربرد مناسبی دارد و از اینرو در این کار مورد توجه قرار گرفته است. از آنجا که ضریب فعالیت نقش اساسی در بکارگیری این روش جهت پیش‌بینی تعادلات بخار - مایع و مایع - مایع دارد در ابتدا به تحقیقات انجام شده در زمینه توسعه و تکامل مدلهای ضریب فعالیت پرداخته می‌شود.

۱-۳ مروری بر کارهای انجام شده

قدیمترین رابطه‌ای که برای ضریب فعالیت ارائه شده معادله مارگولس است (Margules 1895) کار مارگولس قبل از اینکه مفهوم فوگاسیته و ضریب فعالیت مطرح شده باشد، بیان گردید. بین سالهای ۱۹۱۰ تا ۱۹۱۳ بر پایه معادله حالت واندروالس معادله‌ای توسط Vanlaar بدست آمد. گرچه این معادله تطابق خوبی با داده‌های تجربی نداشت اما تئوری ساده و ناکامل Vanlaar موجب تئوری کاربردی‌تر دیگری شد که منجر به ارائه مدل Scatchard - Hildebrand در ۱۹۱۳ گردید که با فرض محلول منظم معادله ساده‌ای را برای ضریب فعالیت بدست می‌داد. مدل Vanlaar بعدها توسط Black (در 1958) مورد بررسی قرار گرفت و فرم خطی از آن ارائه شد که با اضافه کردن یک پارامتر سوم دقت معادله جهت تطبیق با داده‌های تجربی در آن افزایش یافت. از اصلاحات دیگری که روی معادله Vanlaar انجام شد می‌توان از کار Null در ۱۹۷۰ نام برد. در ۱۹۳۵ معادله دیگری توسط Scatchard و Hamer بدست آمد که در آن کسر حجمی که خود تابعی از کسر مولی است مورد استفاده قرار گرفت. در ۱۹۴۲ توسط Colburn و Carlson برای یک مخلوط دوتائی فرم کوتاه شده‌ای از معادله مارگولس با دو ضریب تجربی بیان شد. در ۱۹۴۸، بسط چند جمله‌ای برای بیان انرژی آزاد گیبس اضافی توسط Kister و Redlich بیان گردید که بوسیله سه

1.Fugacity coefficient

2.Activity Coefficient - Fugacity Coefficient