



دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)
دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد
مهندسی شیمی (پتروشیمی)

عنوان پروژه

مطالعه تعادلات فازی با استفاده از کمینه سازی تابع گیبس
و معادله حالت

نگارش

علی اکبر عموئی

استاد

دکتر حمید مدرس

دکتر بهرام دبیر

مرداد ۱۳۸۶

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر، توانشان رفت تا به توانایی برسم و موهایشان سپید گشت تا رویم سپید بماند. از خداوند آروزی سلامتی و بهروزی و طول عمر با عزت برای پدر و مادر عزیزم مسألت دارم.

با سپاس از خداوند متعال که ما را در راه فراگیری ذره ای از علوم بی انتها هستی یاری نمود امروز به شکرانه لطف الهی و عنایت آقا امام زمان (ارواحنا فدا) این پروژه را به پایان رسانیده ام وظیفه خود می دانم از زحمات بی دریغ، راهنمایی، تلاش ها و نظارتهای مستمر اساتید بزرگوار و دانشمند جناب آقای دکتر حمید مدرس و جناب آقای دکتر بهرام دبیر نهایت تشکر و قدردانی را نمایم. سلامتی و بهروزی اساتید ارجمند را از خداوند متعال خواستارم.

علی اکبر عمویی

چکیده

محاسبات تعادلات فازي برای پیشگویی تعادلات فازي و ترکیب در حال تعادل در عملیات و فرایند های مختلف شیمیایی نقش مهمی باز می کند. همان طور که می دانیم تعادلات فازي نیاز به کمینه سازی مطلق انرژی آزاد گیبس دارد و توابع ترمودینامیکی در این گونه مسأله ها به شدت غیر خطی است لذا در این پروژه، از الگوریتم ژنتیک برای این هدف استفاده شده است. در این پروژه، به تعادلات مایع - مایع، مایع - بخار، مایع - مایع - بخار و مایع - بخار محلول های پلیمری و تخمین پارامترهای پارامترهای برهمکنش پرداخته شده است. برای سیستم تعادلی مایع - مایع از مدل های اکتیویته NRTL و UNIQUAC و برای سیستم تعادلی مایع - بخار و سیستم تعادلی مایع - مایع - بخار از معادلات حالت MMM و Peng - Robinson و معادلات اکتیویته NRTL ، UNIQUAC ، Wilson و UNIFAC و برای سیستم تعادلی مایع - بخار محلول های پلیمری از معادله حالت MMM و Peng - Robinson با قانون مخلوط های ونگ - سندلر بر پایه معادله فلوری - هاگینز برای بدست آوردن ترکیب در حال تعادل استفاده شده است. تابع هدف تمام سیستم های تعادلی، انرژی گیبس بهبود یافته ای است که با توجه به معادلات ذکر شده کمینه می شود.. از آنجا که تابع کمینه سازی در تخمین پارامترهای برهمکنش و سیستم تعادلی به شدت غیر خطی است، لذا از الگوریتم ژنتیک هیبرید شده با الگوریتم نلدر - مید برای کمینه سازی تابع هدف استفاده شده است. نتایج نشان می دهد الگوریتم ژنتیک هیبرید شده با نلدر - مید (ریشه متوسط خطا) بهبود داد. در این کار، چندین مثال در سیستم های مختلف مطالعه شد. و نتایج نشان داد که الگوریتم ژنتیک قادر به پیدا کردن کمینه مطلق با دقت بالا در محاسبات تعادلات فازي می باشد

کلمات کلیدی: کمینه سازی تابع گیبس، تعادل مایع - مایع، مایع - بخار، تعادل مایع - مایع - بخار، تخمین پارامتر برهمکنش، الگوریتم ژنتیک، معادله حالت

فهرستها علائم

T	دما	P	فشار
y	کسر مولی در فاز بخار	x	کسر مولی در فاز مایع
φ	ضریب فوگاسیته	F	تابع هدف
r	قطعات پلیمر	ϕ	کسر حجمی
v	حجم مولی	γ	ضریب اکتیویته
n_{ik}	تعداد مولهای i در فاز k	N	تعداد مواد
b	پارامتر دافعه در معادله حالت	π	تعداد فازها
z	عدد تراکم پذیری	a	پارامتر جاذبه در معادله حالت
R	ثابت گازها	f	فوگاسیته
w	کسر جرمی	G	انرژی آزاد گیبس
Q	گرما	W	کار
A	انرژی هلمهولتز	H	آنتالپی
τ	پارامتر برهمکنش در معادله $NRTL$	U	پارامتر برهمکنش در معادله یونیکواک
a_{ij}	پارامتر برهمکنش در معادله $UNIFAC$	Λ	انرژی برهمکنش در معادله ویلسون
B	ضریب دوم ویریال	P^s	فشار بخار
δ	پارامترهای حلال	$a_{solvent}$	اکتیویته حلال
T_c	دمای بحرانی	ω	ضریب بی مرکزی
		P_c	فشار بخار بحرانی

فهرست مطالب

صفحه.....	عنوان
۵	مقدمه
۶	فصل اول معادلات ضریب اکتیویته
۷	۱-۱ معادلات ضریب اکتیویته
۷	۱-۱-۱ معادله ویلسون
۱۰	۲-۱-۱ معادله NRTL
۱۱	۳-۱-۱ معادله UNIQUAC
۱۳	۴-۱-۱ معادله UNIFAC
۱۵	۵-۱-۱ معادله فلوری - هاگینز برای محلول های پلیمری
۱۹	فصل دوم تعیین ضریب فوگاسیته از معادله حالت وقانون مخلوط ها
۲۰	۱-۲ تاریخچه معادله حالت
۲۶	۲-۲ هدف از ارائه معادله حالت
۲۷	۴-۲ معادله حالت مکعبی .
۲۷	۱-۴-۲ فرم عمومی
۲۸	۵-۲ معادله ویریال
۳۰	۱-۵-۲ تعیین فوگاسیته از معادله ویریال

۳۱.....	قانون مخلوط ها	۶-۲
۳۱.....	قانون مخلوط ها کلاسیک	۱-۶-۲
۳۳.....	قانون مخلوط های ترکیب شده با انرژی آزاد گیس اضافه	۲-۶-۲
۳۷.....	بدست آوردن ضریب فوگاسیته از معادله حالت	۶-۲
۳۸.....	بدست آوردن ضریب فوگاسیته از معادله حالت PRSV	۱-۶-۲
۴۰.....	بدست آوردن ضریب فوگاسیته از معادله حالت MMM	۲-۶-۲
۴۲.....	قانون مخلوط ها در ضریب فوگاسیته	۳-۶-۲
۴۵.....	مروری بر الگوریتم ژنتیک	فصل سوم
۴۶.....	مقدمه ای بر الگوریتم های بهینه سازی	۱-۳
۴۷.....	فرمولاسیون مسائل محدودیت دار	۱-۱-۳
۴۷.....	روش غیر گرادیانی	۲-۳
۴۷.....	تعریف و مقایسه با روش های کلاسیک	۱-۲-۳
۴۸.....	جستجو تصادفی برای بهینه سازی سراسری	۲-۲-۳
۴۸.....	عملیات آنیلینگ شبیه سازی شده	۱-۲-۲-۳
۴۹.....	الگوریتم ژنتیک	۲-۲-۲-۳

۵۱.....	مرحله های الگوریتم ژنتیک	۱-۲-۲-۲-۳
۵۸.....	نکاتی در مورد پیاده سازی الگوریتم ژنتیک	۲-۲-۲-۲-۳
۵۸.....	چگونگی تشکیل رشته	۱-۲-۲-۲-۲-۳
۵۸.....	تعداد بیت های متناظر با هر بیت	۲-۲-۲-۲-۲-۳
۵۹.....	انواع روش های تشکیل رشته	۳-۲-۲-۲-۲-۳
۶۰.....	روش جستجوی نلدر - مید	۳-۲-۳
۶۱.....	الگوریتم نلدر - مید	۱-۳-۲-۳
۶۲.....	ترکیب الگوریتم نلدر - مید و الگوریتم ژنتیک	۲-۳-۲-۳
۶۲.....	فصل چهارم تعادلات فازی برای کمینه سازی تابع گیبس و تخمین پارامتر برهمکنش	
۶۳.....	مقدمه	۱-۴
۶۳.....	الگوریتم های کمینه سازی انرژی آزاد گیبس	۲-۴
۶۳.....	فعالیت های انجام شده در گذشته	۱-۳-۴
۷۲.....	کمینه سازی انرژی آزاد گیبس	۲-۳-۴
۷۲.....	محاسبات تعادلات فازی	۱-۲-۳-۴
۷۲.....	روش فوگاسیته	۱-۱-۲-۳-۴
۷۴.....	روش انرژی آزاد گیبس اضافه	۲-۱-۲-۳-۴

۳-۱-۲-۳-۴	تابع هدف و محدودیت	۷۵.....
۱-۳-۱-۲-۳-۴	روش فوگاسیته	۷۶.....
۲-۳-۱-۲-۳-۴	روش انرژی آزاد گیس اضافه که فقط فازمایع را شامل میشود	۷۶.....
۳-۳-۱-۲-۳-۴	روش انرژی آزاد گیس اضافه وقتی هم فاز مایع وهم فاز بخار موجود باشند.....	۷۷.....
۲-۲-۳-۴	اجرای الگوریتم ژنتیک در محاسبات تعادل	۷۸.....
۳-۴	تخمین پارامتر برهمکنش	۷۸.....
۱-۳-۴	فرمولاسیون	۷۹.....
۲-۳-۴	کمینه سازی تابع خطا	۸۱.....
	فصل پنجم ارزیابی الگوریتم ژنتیک برای انجام محاسبات تعادلات فازی و تخمین پارامترهای برهمکنش	۸۴.....
۵-۲	نتایج تعادل مایع - مایع	۸۴.....
۵-۳	نتایج تعادل مایع - بخار	۱۲۹.....
۴-۵	نتایج تعادل مایع - مایع - بخار	۱۵۵.....
۵-۵	نتایج تعادل مایع - بخار محلول پلیمرها	۱۶۲.....
۵-۶	نتیجه گیری	۱۶۵.....

١٦٦ پيشنهادات ٥-٧

١٦٨ مراجع

فهرست جداول

۸۵	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته NRTL ($\alpha = 0.3$) و معادله UNIQUAC	جدول ۱-۱-۵
۸۵	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق	جدول ۲-۱-۵
۸۶	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۳-۱-۵
۸۶	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته NRTL و معادله UNIQUAC	جدول ۱-۲-۵
۸۷	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۲-۲-۵
۸۸	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۳-۲-۵
۸۹	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته UNIQUAC	جدول ۱-۳-۵
۸۹	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۲-۳-۵
۹۰	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته UNIQUAC	جدول ۱-۴-۵
۹۱	کسر جرمی بدست آمده از معادله UNIQUAC و درصد خطای مطلق آن	جدول ۲-۴-۵
۹۲	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته معادله NRTL	جدول ۱-۵-۵
۹۲	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته معادله UNIQUAC	جدول ۲-۵-۵
۹۳	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۳-۵-۵
۹۴	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق	جدول ۴-۵-۵
۹۶	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته UNIQUAC و NRTL	جدول ۱-۶-۵
۹۶	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۲-۶-۵
۹۷	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۳-۶-۵
۹۸	پارامتر برهمکنش معادله اکتیویته NRTL	جدول ۱-۷-۵
۹۹	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۲-۷-۵
۱۰۱	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته UNIQUAC و NRTL	جدول ۱-۸-۵
۱۰۲	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۲-۸-۵
۱۰۳	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۳-۸-۵
۱۰۵	پارامتر برهمکنش معادله اکتیویته NRTL	جدول ۱-۹-۵
۱۰۵	پارامتر برهمکنش معادله اکتیویته UNIQUAC	جدول ۲-۹-۵
۱۰۵	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۳-۹-۵
۱۰۶	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن	جدول ۴-۹-۵
	پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته UNIQUAC و NRTL	جدول ۱-۱۰-۵

- جدول ۲-۱۰-۱-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن ۱۰۷
- جدول ۳-۱۰-۱-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن ۱۰۸
- جدول ۱-۱۱-۱-۵ پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته NRTL و UNIQUAC ۱۰۹
- جدول ۲-۱۱-۱-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن ۱۱۰
- جدول ۳-۱۱-۱-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن ۱۱۱
- جدول ۱-۱۲-۱-۵ پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته NRTL و UNIQUAC ۱۱۳
- جدول ۲-۱۲-۱-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن ۱۱۶
- جدول ۳-۱۲-۱-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن ۱۱۶
- جدول ۱-۱۳-۱-۵ پارامترهای برهمکنش معادله اکتیویته NRTL و UNIQUAC ۱۱۷
- جدول ۲-۱۳-۱-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن ۱۱۸
- جدول ۳-۱۳-۱-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز ۱،۲ و درصد خطای مطلق آن ۱۱۹
- جدول ۱-۱۴-۱-۵ لیست سیستمهای مورد مطالعه ۱۲۱
- جدول ۲-۱۴-۱-۵ پارامترهای برهمکنش معادله τ_{ij} و U_{ij} معادله UNIQUAC برای سیستم های سه جزئی و چهار جزئی ۱۲۲
- جدول ۱-۱-۲-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله Peng-Robinson و خطای مطلق آن در فاز مایع و بخار ۱۲۹
- جدول ۲-۱-۲-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله MMM در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن ۱۳۰
- جدول ۱-۲-۲-۵ پارامترهای قابل تنظیم در معادله Peng-Robinson و معادله MMM برای سیستم های مورد نظر ۱۳۰
- جدول ۲-۲-۲-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله MMM در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن ۱۳۱
- جدول ۳-۲-۲-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله Peng-Robinson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق ۱۳۱
- جدول ۴-۲-۲-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله MMM در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن ۱۳۲
- جدول ۵-۲-۳-۵ کسر مولی بدست آمده از معادله Peng-Robinson در فاز مایع و بخار و خطای ۱۳۲

	مطلق آن	
۱۳۳	کسر مولی بدست آمده از معادله MMM در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۶-۲-۲-۵
۱۳۳	کسر مولی بدست آمده از معادله Peng-Robinson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۷-۲-۲-۵
۱۳۴	کسر مولی بدست آمده از معادله MMM در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۸-۲-۲-۵
	کسر مولی بدست آمده از معادله Peng-Robinson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۹-۲-۲-۵
۱۳۴	ثوابت معادله ۱-۳-۳-۵ برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۳-۲-۵
۱۳۵	پارامترهای برهمکنش معادلات NRTL و Wilson	جدول ۲-۳-۲-۵
۱۳۵	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۳-۲-۵
۱۳۶	کسر مولی بدست آمده از معادله Wilson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۴-۳-۲-۵
۱۳۸	ثوابت معادله ۱-۴-۳-۵ برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۴-۲-۵
۱۳۸	پارامترهای برهمکنش معادلات NRTL و Wilson	جدول ۲-۴-۲-۵
۱۳۸	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۴-۲-۵
۱۳۹	کسر مولی بدست آمده از معادله Wilson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۴-۴-۲-۵
۱۴۰	ثوابت معادله ۱-۵-۲-۵ برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۵-۲-۵
۱۴۱	پارامترهای برهمکنش معادلات NRTL و Wilson	جدول ۲-۵-۲-۵
۱۴۱	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۵-۲-۵
۱۴۲	کسر مولی بدست آمده از معادله Wilson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۴-۵-۲-۵
۱۴۳	ثوابت معادله ۱-۶-۳-۵ برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۶-۲-۵
۱۴۳	پارامترهای برهمکنش معادلات UNIQUAC	جدول ۲-۶-۲-۵
۱۴۴	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۶-۲-۵
۱۴۵	ثوابت معادله ۱-۷-۳-۵ برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۷-۲-۵
۱۴۵	پارامترهای برهمکنش معادلات UNIQUAC	جدول ۲-۷-۲-۵
۱۴۶	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۷-۲-۵
۱۴۷	برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۸-۲-۵
۱۴۷	پارامترهای برهمکنش معادلات NRTL و Wilson	جدول ۲-۸-۲-۵

۱۴۷	کسر مولی بدست آمده از معادله Wilson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۸-۲-۵
۱۴۸	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۴-۸-۲-۵
۱۵۰	ثوابت معادله ۱-۹-۳-۵ برای آوردن فشار بخار	جدول ۱-۹-۲-۵
۱۵۰	پارامترهای برهمکنش معادله NRTL	جدول ۲-۹-۲-۵
۱۵۰	کسر مولی بدست آمده از معادله NRTL در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۹-۲-۵
۱۵۱	خواص فیزیکی مواد مورد نظر	جدول ۱-۱۰-۲-۵
۱۵۱	پارامترهای قابل تنظیم مربوط به مخلوط مورد نظر	جدول ۲-۱۰-۲-۵
۱۵۱	کسر مولی بدست آمده از معادله Peng-Robinson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۱۰-۲-۵
۱۵۳	پارامترهای قابل تنظیم مربوط به مخلوط مورد نظر	جدول ۱-۱۱-۲-۵
۱۵۳	کسر مولی بدست آمده از معادله Peng-Robinson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق	جدول ۲-۱۱-۲-۵
۱۵۴	پارامترهای قابل تنظیم مربوط به مخلوط مورد نظر	جدول ۱-۱۲-۲-۵
۱۵۴	کسر مولی بدست آمده از معادله Peng-Robinson در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۲-۱۲-۲-۵
۱۵۵	ثوابت معادله ۱-۱-۴-۵ برای آوردن فشار بخار	جدول ۱-۱-۳-۵
۱۵۵	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIFAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۲-۱-۳-۵
۱۵۶	ثوابت معادله ۱-۲-۴-۵ برای آوردن فشار بخار	جدول ۱-۲-۳-۵
۱۵۶	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIFAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۲-۲-۳-۵
۱۵۷	ثوابت معادلات ۱-۳-۴-۵، ۲-۳-۴-۵ برای آوردن فشار بخار	جدول ۱-۳-۳-۵
۱۵۷	پارامترهای برهمکنش معادله UNIQUAC	جدول ۲-۳-۳-۵
۱۵۷	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIQUAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۳-۳-۵
۱۵۸	ثوابت معادله برای آوردن فشار بخار	جدول ۱-۴-۳-۵

۱۵۸	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIFAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۲-۴-۳-۵
۱۵۹	ثوابت معادله ۱-۵-۴-۵ برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۵-۳-۵
۱۵۹	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIFAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۲-۵-۳-۵
۱۶۰	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIFAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۳-۵-۳-۵
۱۶۰	ثوابت معادله ۱-۶-۴-۵ برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۶-۳-۵
۱۶۰	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIFAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۲-۶-۳-۵
۱۶۱	ثوابت معادله ۱-۷-۴-۵ برای بدست آوردن فشار بخار	جدول ۱-۷-۳-۵
۱۶۱	کسر مولی بدست آمده از معادله UNIFAC در فاز مایع و بخار و خطای مطلق آن	جدول ۲-۷-۳-۵
۱۶۲	محلول پلیمر - حلال ، r تعداد قطعات پلیمر ، χ پارامتر برهکنش و k_{ij} پارامتر قابل تنظیم برای قانون مخلوط بدست آمده از مرجع [۱۱۱].	جدول ۱-۴-۵
۱۶۲	وزن مولکولی (MW) ، دمای بحرانی (T_c) ، فشار بحرانی (P_c)	جدول ۲-۴-۵
۱۶۳	وزن مولکولی پلیمر (MW) و پارامتر جاذبه (a) و پارامتر دافعه (b)	جدول ۳-۴-۵
۱۶۳	وزن مولکولی حلال (w_i) ، اکتیویته تجربی حلال (a_i^{exp}) و اکتیویته حلال محاسبه شده (a_i^{cal}) در (Polyisobutylene+ Cyclohexane) در دمای ۲۹۸،۱۵ کلوین	جدول ۴-۴-۵
۱۶۳	وزن مولکولی حلال (w_i) ، اکتیویته تجربی حلال (a_i^{exp}) و اکتیویته حلال محاسبه شده (a_i^{cal}) در (Polyisobutylene+ Benzene) در دمای ۲۹۸،۱۵ کلوین	جدول ۵-۴-۵
۱۶۴	وزن مولکولی حلال (w_i) ، اکتیویته تجربی حلال (a_i^{exp}) و اکتیویته حلال محاسبه شده (a_i^{cal}) در (Polystyrene+ Chloroform) در دمای ۲۹۸،۱۵ کلوین	جدول ۶-۴-۵
۱۶۴	وزن مولکولی حلال (w_i) ، اکتیویته تجربی حلال (a_i^{exp}) و اکتیویته حلال محاسبه شده (a_i^{cal}) در (Polypropylene oxide + Benzene) در دمای ۳۳۳،۳۵ کلوین	جدول ۷-۴-۵
۱۶۴	وزن مولکولی حلال (w_i) ، اکتیویته تجربی حلال (a_i^{exp}) و اکتیویته حلال محاسبه شده (a_i^{cal}) در (Polyethylene oxide + Benzene) در دمای ۳۱۸ کلوین	جدول ۸-۴-۵
۱۶۴	وزن مولکولی حلال (w_i) ، اکتیویته تجربی حلال (a_i^{exp}) و اکتیویته حلال محاسبه شده (a_i^{cal}) در (Polyethylene oxide + Benzene) در دمای ۳۴۳،۱۵ کلوین	جدول ۹-۴-۵

فهرست اشکال

۵۳	چرخ رولت	شکل ۱-۱-۲-۲-۲-۳
۵۷	مراحل اساسی الگوریتم ژنتیک	شکل ۲-۱-۲-۲-۲-۳
۵۹	روش سری	شکل ۳-۱-۲-۲-۲-۳
۶۰	روش محاطی	شکل ۴-۱-۲-۲-۲-۳
۶۱	تشریح الگوریتم نلدر-مید	شکل ۱-۱-۳-۲-۳
۶۵	منحنی $\frac{\Delta G_{mix}}{RT}$ برای مخلوط دوتایی در تک فازی	شکل ۱-۱-۳-۴
۶۶	منحنی $\frac{\Delta G_{mix}}{RT}$ برای مخلوط دوتایی در دو فازی	شکل ۲-۱-۳-۴
۶۶	نمودار $\frac{dg}{dx_1}$ بر حسب x_1 برای یک فاز	شکل ۳-۱-۳-۴
۶۷	نمودار $\frac{dg}{dx_1}$ بر حسب x_1 برای دو فاز	شکل ۴-۱-۳-۴
۶۸	نمودار \bar{E} بر حسب D_{ij}	شکل ۵-۱-۳-۴
۶۹	نمودار روش تانلینگ	شکل ۶-۱-۳-۴
۷۰	نمودار g بر حسب x	شکل ۷-۱-۳-۴
۸۲	نحوه محاسبه تعیین پارامتر برهم کنش	شکل ۱-۳-۶

مقدمه

محاسبات مربوط به مسائل تعادلات فازی از مهمترین موضوعاتی است که در چند سال اخیر توجه شیمی دانها و مهندسان شیمی را به خود جلب کرده است. اهمیت این محاسبات به اندازه ای است که تاکنون مقالات متعددی در این زمینه نوشته و منتشر شده است. تعادلات فازی خصوصاً حالت مایع - مایع و مایع - مایع - بخار در بیشتر فرایندهای شیمیایی، نفت، پتروشیمی، و غیره اتفاق می افتد. به عنوان مثال در صنایع شیمیایی، نفت و پتروشیمی می توان به برجهای تقطیر، واحدهای استخراج، اشاره کرد. در اینجا از الگوریتم مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس برای انجام محاسبات تعادلات فازی استفاده شده است، زیرا برای طراحی دستگاه های جداکننده های فازی، ابتدا مشخصات جریان خروجی از این جداکننده ها را باید محاسبه کرد، از آن جای که در طراحی این تجهیزات سعی می شود که جریان خروجی از این دستگاه در تعادل با یکدیگر قرار گیرند لذا نقطه تعادل تعیین کننده شرایط جریان خروجی از این دستگاه ها می باشد با توجه به مطلب گفته شده و با در نظر گرفتن این مطلب که جداکننده ها فازی معمولاً در یک دمای و فشار ثابت کار می کنند، محاسبه نقطه تعادل در دما و فشار ثابت یکی از اولین گام ها در طراحی جدا کننده های فازی می باشد. به طور کلی در دما و فشار ثابت، حالت تعادل یک مخلوط مطابق با شرایطی است که انرژی آزاد گیبس مجموعه در حداقل حالت خود (Global Minimum) قرار داشته باشد.

برای محاسبه نقطه تعادل در دما و فشار ثابت، تاکنون روش های متفاوتی ارائه شده اند این روش ها را می توان به دو گروه عمده تقسیم کرد. گروه اول شامل روش هایی می شود که در آن ها با استفاده از حل یک سری معادلات، که از اصول تعادل فازی و موازنه جرم ناشی می شوند، نقطه تعادل مشخص می شوند [۱].

ایراد عمده این روش ها در این است که با حل معادلات مورد بحث در آن ها، فقط شرط لازم برای حداقل بودن انرژی آزاد گیس برآورده می شود. همچنین با تغییر تعداد اجزاء و فاز، دستگاه مربوطه نیز تغییر می کند که این مورد با توجه به از پیش مشخص نبودن تعداد فازها، می توان در دسر ساز باشد. اما در گروه دوم برای محاسبه نقطه تعادل به کمینه سازی انرژی آزاد گیس پرداخته شده است. مساله مورد بحث در این گونه روش ها این است که باید کمینه ترین نقطه تابع انرژی آزاد گیس تعیین شود. لذا با توجه به ماهیت تابع هدف (انرژی آزاد گیس) که شدیداً غیرخطی و پیچیده است، کمینه سازی این توابع از دو دیدگاه مورد توجه قرار گرفته است.

در دیدگاه اول با در نظر گرفتن اصول و قواعد ترمودینامیکی، مسیر محاسبات کمینه سازی به گونه ای پیموده می شود که در دیدگاه دوم، مساله کمینه سازی تابع هدف تعیین می شود [۲] این در حالی است که در دیدگاه دوم، مساله کمینه سازی تابع انرژی آزاد گیس به عنوان یک مساله ریاضیاتی محض دیده شده است و برای تعیین کمینه ترین نقطه انرژی آزاد گیس، روی به روش های بهینه سازی مطلق آورده شده است [۳] از جمله روش هایی که در کمینه سازی مطلق توابع چند متغیره موفق بوده اند می توان به الگوریتم ژنتیک اشاره نمود که برای کمینه سازی انرژی آزاد گیس مورد استفاده قرار گرفته است.

دو عامل در تعیین خطای حاصل از شبیه سازی سیستم ها جداسازی نقش دارند: اول مدل ترمودینامیکی مورد استفاده برای بیان وضعیت تعادل و دوم ضرائب برهمکنش دوگانه (Binary interaction) پارامترها قابل تنظیم در مدل های ترمودینامیکی، عامل اول یعنی تعیین مدل ترمودینامیکی، را شاید بتوان تا حدی به تجربه مهندسی طراح ربط داد در حالی که تعیین عامل دوم، مساله ای است که به عوامل بسیار زیادی وابسته است به طوری که ضرائب برهمکنش دوگانه دو جزء در مخلوط های متفاوت و همچنین در دماهای مختلف دارای مقادیر متفاوتی است این مقدار از حساسیت، بیانگر نیاز به یک پایگاه داده ای بسیار غنی می باشد. اما چنین پایگاه داده ای وجود ندارد و ضرائب برهمکنش دو گانه، خصوصاً برای سیستم هائی که اولین بار مورد مطالعه قرار می گیرند باید با استفاده از نتایج آزمایشگاهی تخمین زده شوند.

روش هایی که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته اند، یا نتوانسته اند تخمین مناسبی از پارامترها را ارائه نمایند. یا اینکه روش های عمومی ای نبوده اند و فقط در موارد خاصی کاربرد داشته است. در کار حاضر سعی بر این بوده است الگوریتمی ارائه گردد که از طرفی تخمین مناسبی از پارامترهای مدل ترمودینامیکی را ارائه نمایند و از طرفی دیگر در همه موارد کاربرد داشته باشند. پس از تعیین مدل

ترمودینامیکی و ضرائب برهمکنش دوگانه وهمچنین حل معادلات مربوط به شبیه سازی می توان شرایط جریان خروجی از دستگاه جداسازی را تعیین نمود. در اینجا سعی می شود که به طور خلاصه به چند کاربرد تعادلات فازی در صنایع شیمیایی اشاره کرد تا قبل از ارائه الگوریتم مناسب برای حل مسائل تعادلات فازی، اهمیت موضوع بیشتر روشن گردد.

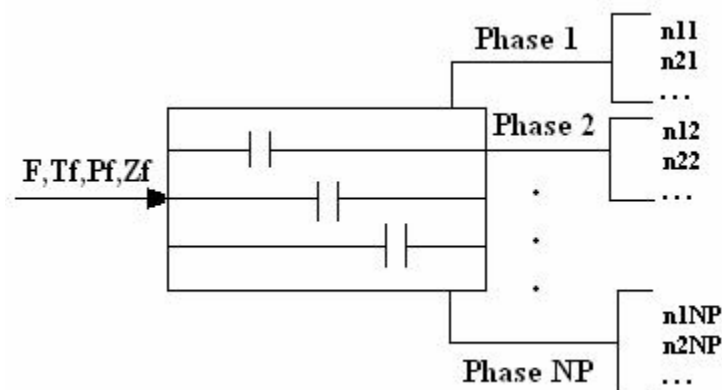
صنایع شیمیایی و نفت

برج های تقطیر و واحدهای استخراج

برج های تقطیر و استخراج از واحدهای بسیار مهم در صنایع شیمیایی و نفت هستند که برای جداسازی ترکیبات نفتی و مواد شیمیایی در پالایشگاه ها و... مورد استفاده قرار می گیرند. در این واحدها بر روی سینی های مختلف، فازهای متفاوتی (نظیر مخلوط فاز های مایع و بخار) در تماس بوده که به علت تفاوت پتانسیل شیمیایی اجزاء در فازهای مختلف، انتقال جرم بین این فازها انجام می گیرد. برای محاسبه غلظت اجزاء بر روی سینی های داخل برج، فرض می شود که فازهای در حال تماس بر روی هر کدام از این سینی ها به تعادل رسیده اند.

سیستم های تعادلی چند فازی (Flash Drum)

سیستم تعادلی چند فازی را مطابق شکل زیر ملاحظه نمائید.



این شکل نشان می دهد که مخلوط f با دمای T_f ، فشار P_f (دما و فشار معین هستند) و ترکیب Z_f وارد مخزن شده و سپس به چند فاز متفاوت (مایع و بخار) تقسیم می شود. هر کدام از این فازها ممکن است خالص و یا دارای چندین جزء باشند. در این شکل تعداد فازهای واقعی NP نشان داده شده است.

به علت تفاوت پتانسیل شیمیایی اجزاء در فازهای مختلف، انتقال جرم از مرز مشترک این فازها انجام می گیرد. انرژی گیس کل، برای سیستم بسته فوق در شرایط دما و فشار ثابت، در طول یک فرایند غیر برگشت پذیر کاهش می یابد. سپس زمانی که تغییرات انرژی گیس کل در شرایط معین دما و فشار برابر صفر شود آنگاه پتانسیل شیمیایی اجزاء در همه فازها یکسان شده و عملیات انتقال جرم از فازها متوقف می گردد و یک حالت ایستایی به نام تعادلی به وجود می آید.

اهداف و سازمان بندی مطالب پایان نامه

در فصل اول با توجه به این که از معادلات [۴] NRTL و [۵] UNIQUAC و [۶] Wilson و [۷] UNIFAC و معادله فلوری-هاگینز (Flory-Huggins) در کمینه سازی تعادلات ذکر شده، مورد استفاده قرار گرفت لذا درباره این معادلات و ایده هایی که این معادلات را برای سیستم تعادلی پیشنهاد داده اند و همچنین نقاط ضعف و قوت آن توضیح داده می شود.

از آنجا که در این پروژه در سیستم تعادلی مایع-بخار مخصوصاً در سیستم تعادلی پلیمر از معادله حالت پنگ-رابینسون^۱ [۸] و MMM^۲ [۹] استفاده شد. همچنین از قانون اختلاط کلاسیک^۳ و ونگ-سندلر^۳ برای سیستم های در نظر گرفته شده استفاده شد، لذا فصل دوم در مورد معادلات حالت، بدست آوردن ضریب فوگاسیته از دو معادله حالت ذکر شده و همچنین در مورد قانون اختلاط توضیح داده می شود.

از آنجا که در این پروژه از الگوریتم ژنتیک^۴ برای کمینه سازی تابع انرژی آزاد گیس مورد استفاده قرار گرفت و همچنین از الگوریتم نلدر-مید^۵ برای به دست آوردن پارامترهای برهمکنش مورد استفاده

Peng - Robinson¹

Mixing Rule²

Vong - sandler³

Genetic algorithm⁴

Nelder - Mead⁵