بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم الهام ابراهیمی عقدا پایان نامه ۹ واحدی خود را با عنوان توسعه یك مدل ترمودینامیکی برای محاسبات تعادلی بخار- مایع برای محلولهای پلیمری در فشار بالا در تاریخ ۱۳۸۹/۱۰/۲۱ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر علی حق طلب	استاد	
استاد ناظر	دکتر محسن وفایی سفتی	استاد	
استاد ناظر	دکتر حسن پهلوانزاده	استاد	
استاد ناظر	دکتر فرزانه فیضی	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر حسن پهلوانزاده	استاد	

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه ارسالی مورد تایید است.
امضای استاد راهنما:

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی

دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب و یا نرم افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ٤- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ٥- این آیین‌نامه در ٥ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/٤/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/٤/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۸۹ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر علی حق طلب ، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر ومشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواندخسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد، به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده‌نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب الهام ابراهیمی عقدا دانشجوی رشته مهندسی شیمی – ترموسینتیک مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی:

الهام ابراهیمی عقدا

تاریخ و امضا:

۸۹/۴/۲۵

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی و مهندسی

بخش مهندسی شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی‌ارشد

رشته مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک

توسعهٔ یک مدل ترمودینامیکی برای محاسبات تعادلی بخار- مایع برای محلولهای پلیمری در فشار بالا

نگارنده

الهام ابراهیمی عقدا

استاد راهنما

دکتر علی حق‌طلب

زمستان ۱۳۸۹

تقدیر و تشکر

از استاد محترم جناب آقای دکتر علی حق‌طلب که راهنماییهای بزرگوارانه شان در تمامی مراحل انجام این پایان-نامه چراغ راهم بوده، کمال تشکر را دارم. همچنین از اساتید محترمی که زحمت داوری این کار را بر عهده گرفته‌اند قدردانی می‌نمایم.

از همسر عزیزم که بی وجودش هیچ یک از تلاشهایم به ثمر نمی نشست و همچنین خانواده محترم به خاطر همه خوبیهایشان سپاسگزارم.

از تمامی عزیزانی که به نحوی در انجام این پایان نامه یاریم کرده‌اند صمیمانه تشکر می‌نمایم.

چکیده

برای مدلسازی ترمودینامیکی سامانه های پلیمری از معادلات حالت، مدلهای انرژی گیبس مازاد و یا ترکیبی از این دو روش و قوانین اختلاط EOS/G^E استفاده میشود. در این تحقیق ابتدا از معادله حالت چاه مربعی وسپس از انرژی گیبس برای محاسبات تعادلی محلولهای دوجزئی ویک جزئی پلیمرها استفاده می شود. از معادله حالت چاه مربعی برای محاسبات فشار و حجم ویژه مایع سیالات غیرپلیمری و حجم ویژه سیالات پلیمری خالص استفاده شده است. این معادله حالت شامل دو بخش مرجع و اغتشاش می باشد. بخش مرجع شامل عبارت های حالت ایده آل و زنجیره کرات سخت است.برای بخش اغتشاش از معادله حالت چاه مربعی ارائه شده توسط حق طلب و مظلومی بر اساس مدل عدد کئوردیناسیون ارائه شده استفاده می گردد. معادله حالت چاه مربعی دارای سه پارامتر قابل تنظیم قطر سگمنت، انرژی برهمکنش و تعداد سگمنت می باشد. از این معادله حالت جهت محاسبه فشار و حجم ویژه ۲۳سیال غیرپلیمری و حجم ویژه ۲۴پلیمر مذاب خالص استفاده شده و نتایج بسیار خوبی حا صل گردیده است.خطای مدل در محاسبات فشار بخار % ۰/۹۷ و حجم ویژه حالت مایع سیالات غیر پلیمری% ۱/۸۳ و در محاسبات حجم ویژه پلیمرهای مذاب خالص،%۰/۶۱ می باشد.

مدلسازی ترمودینامیکی محلولهای پلیمری با استفاده از مدل انرژی گیبس مازاد صورت گرفته است. مدل ارائه شده شامل دو بخش ترکیبی و باقیمانده می باشد.برای بخش ترکیبی از مدل فلوری-هاگینز و برای بخش باقیمانده از مدل سگمنتی (S-Wilson-NRF)، N-Wilson-NRF استفاده شده است. مدلS-Wilson-NRF دارای ۲ پارامتر قابل تنظیم برای هر محلول دوجزئی پلیمر- حلال می باشدکه هر پارامتر دارای ۲ ضریب است که وابستگی مدل به دمای محلول را نشان میدهند. فعالیت حلال در ۱۸محلول پلیمری مختلف با استفاده از این مدل محاسبه شده است. خطای مدل نسبت به داده های تجربی موجود%۵/۳۲ بوده که خطای قابل قبولی می باشد.

کلمات کلیدی: انرژی گیبس مازاد، پلیمر، معادله حالت چاه مربعی، مدل N-Wilson-NRF، اغتشاش.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست علائم ونشانه ها .....د

فهرست جدولها .....ط

فهرست نمودارها .....ی

فهرست شکلها .....ل

فصل اول پیشگفتار

۱-۱ مقدمه ۱

۱-۲ مروری بر ترمودینامیک محلولهای پلیمری ۳

۱-۲-۱ تعادل در محلولهای پلیمری ۳

۱-۲-۲ اندازه گیری غلظت پلیمر در محلول ۴

۱-۳ روشهای بررسی معادلات فازی در محلولهای پلیمری ۶

۱-۴ نگاهی گذرا به اهداف و فصول پایان نامه ۸

فصل دوم مروری بر تحقیقات انجام شده

۲-۱ مقدمه ۱۰

۲-۲ معادلات حالت جهت بررسی ترمودینامیکی سیستمهای پلیمری ۱۲

۲-۲-۱ معادله حالت فلوری ۱۲

۲-۲-۲ معادله حالت سیال شبکه ای ۱۳

۲-۲-۳ معادله حالت SHT ۱۵

۲-۲-۴ معادله حالت PHSC ۱۷

۵-۲-۲ بررسی چند معادله حالت ارائه شده توسط Hu و همکاران برای سیستمهای پلیمری.....۱۹

۶-۲-۲ معادله حالت جدیدPHSC برای سامانه های پلیمری بر مبنای مدل عدد کئوردیناسیون SW ۲۵

۷-۲-۲ معادله حالت SAFT ۲۷

۸-۲-۲ معادله حالت PC-SAFT.....۲۹

۳-۲ مدلهای g^E جهت پیش بینی تعادلات فازی محلولهای پلیمری ۳۲

۱-۳-۲ مدل فلوری-هاگینز ۳۲

۲-۳-۲ مدلUNIQUAC ۳۳

۳-۳-۲مدل UNIQUAC-NF ۳۷

۴-۳-۲ مدلUNIFAC-FV ۳۸

۵-۳-۲ مدلUNIFAC-vdW-FV ۳۹

۶-۳-۲ مدلUNIFAC-Freed-FV ۴۱

۷-۳-۲ مدلUNIFAC-Freed-FV اصلاح شده.....۴۲

۸-۳-۲ مدل NRTL اصلاح شده.....۴۲

۹-۳-۲ مدل NRTL-NRF اصلاح شده.....۴۵

۱۰-۳-۲ مدل NRF اصلاح شده.....۴۶

۱۱-۳-۲ مدلFlory-Huggins-NR ۴۹

۱۲-۳-۲ مدل Wilson اصلاح شده ۵۰

۴-۲ روش G^E/EOS بهمراه قوانین اختلاط جدید جهت پیش بینی تعادل فازی محلولهای پلیمری ۵۱

فصل سوم توسعه معادله حالت SW ومدل انرژی N-Wilson-NRF

۳-۱ مقدمه ۵۳

۳-۲ توسعه معادله حالت چاه مربعی ۵۴

۳-۲-۱ توسعه معادله حالت چاه مربعی برای سیالات غیر پلیمری ۵۴

۳-۲-۲ توسعه معادله حالت چاه مربعی برای سیالات پلیمری ۶۳

۳-۲-۳ توسعه معادله حالت چاه مربعی برای محلولهای پلیمری ۶۴

۳-۳ توسعه مدل N-Wilson-NRF برای محلولهای پلیمری ۶۶

فصل چهارم نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه ۷۳

۴-۲ تعادل بخار-مایع ۷۳

۴-۳ محاسبات فشار بخار سیستمهای غیر پلیمری با استفاده از معادله حالت sw ۷۵

۴-۴ محاسبات برای سیالات پلیمری ۸۵

۴-۵ محاسبات برای محلولهای پلیمری ۹۴

فصل پنجم نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱ مقدمه ۱۰۲

۵-۲ نتیجه‌گیری ۱۰۳

۵-۳ پیشنهادات ۱۰۳

مراجع ۱۰۵

فهرست علائم و نشانه‌ها

a	فعالیت
ADD	میزان خطا
A	پارامتر معادله حالت*SRK*، تعداد سایتهای تجمع پذیر
B	پارامتر معادله حالت*SRK*
a_{mix}	پارامتر معادله حالت*SRK*
b_{mix}	پارامتر معادله حالت*SRK*
a_{mn}	پارامتر برهم کنش گروهی
d	قطر سگمنت وابسته به دما
F	تابع هدف
f	فوگاسیته
g^E	انرژی مولی گیبس اضافی
g	تابع توزیع شعاعی
h	آنتالپی مولی
V	حجم
k_B	ثابت بولتزمن
K_{ij}	پارامتر قابل تنظیم
M_W	جرم مولی پلیمر
M_n	جرم مولی عددی پلیمر
M_{seg}	جرم مولی سگمنت

m	جرم
n	تعداد مول
N_A	عدد آووگادرو
N_C	عدد کئوردیناسیون
N	تعداد مولکول
P_i	فشارجزئی گونه i بر حسب واحدهای Pa , kPa یا bar
Q	تابع تقسیم
q	پارامتر سطحی مولکول
T	دمای مطلق بر حسب واحد K
R	ثابت عمومی گازها
r	تعداد سگمنتها، پارامتر حجمی مولکول
S	تعداد سایتها
u	انرژی داخلی مولی
$u(r)$	انرژی پتانسیل
n	حجم مولی
n_f	حجم آزاد
x	کسرمولی در فاز مایع
y	کسرمولی در فاز بخار،پارامتر معادله حالت SHT
w_i	کسروزنی ماده i
z	ضریب تراکم پذیری
Z	عدد کئوردیناسیون

z_m ماکزیمم عدد کئوردیناسیون

نشانه های یونانی

a فاکتور غیر تصادفی

e_{ij} انرژی برهمکنش بین مولکولهای i و j

γ ضریب‌فعالیت

λ پارامتر انرژی برهمکنش مدل N-Wilson-NRF ، پارامتر مدل انرژی پتانسیل sw

ρ چگالی

σ قطر سگمنت

e عمق چاه پتانسیل

Γ پارامتر غیر تصادفی مدل NRF

τ عددثابت(۰/۷۴۰۵)

Φ انرژی پتانسیل متوسط

h دانسیته کاهش یافته

j ضریب فوگاسیته

q کسرسطحی

f کسرحجمی

c پارامتر برهمکنش

L طول موج دبروی

Ψ_{ij} پارامتر انرژی برهمکنش گروهی

Δ قدرت تجمع پذیری

بالا نویس‌ها

E	مازاد (اضافی)
C	ترکیبی
R	باقیمانده
FV	حجم آزاد
exp	آزمایشگاهی
Cal	محاسبه شده
~	خاصیت کاهش یافته
o	مشخصه ماده خالص و دمای مبنا
*	خاصیت هسته سخت
config	پیکربندی
n	بخار
l	مایع
LC	ترکیب موضعی

زیر نویس ها

per	اغتشاش
chain	زنجیره
i, j, k	اجزای محلول
hs	کرات سخت
disp	پراکندگی
1	حلال

2	پلیمر
mix	مخلوط
e	الکترونیکی
v	ارتعاشی
r	چرخشی
sat	اشباع
id	ایده آل
assoc	تجمع پذیری

فهرست جدولها

عنوان **صفحه**

جدول ۲-۱ پارامتر χ برای چند محلول پلیمری ۳۴

جدول۴-۱ پارامترهای برازش شده و خطای محاسبه شده معادله حالتS-W برای سیالات غیر پلیمری ۸۲

جدول ۴-۲ پارامترهای معادله Tait برای PMMA ۸۸

جدول۴-۳ پارامترهای برازش شده و خطای محاسبه شده معادله حالتS-W برای پلیمر خالص.....۹۳

جدول۴-۴ پارامترهای برازش شده وخطای مدل برای محلولهای پلیمری S-Wilson-NRF ۹۷

فهرست نمودارها

عنوان **صفحه**

نمودار۴-۱ مقایسه بین مقادیر فشار بخار محاسبه شده و نتایج تجربی برای استون ،بنزن و سیکلو پروپان ۷۹

نمودار۴-۲ مقایسه بین مقادیر فشار بخار محاسبه شده و نتایج تجربی برای متان ،اتان و پروپان ۸۰

نمودار۴-۳ مقایسه بین مقادیر فشار بخار محاسبه شده و نتایج تجربی برای ایزوبوتان ،تری کلرومتان و آب ۸۰

نمودار۴-۴ مقایسه بین مقادیر حجم مولی فاز مایع محاسبه شده و نتایج تجربی برای تجربی نونان ،هپتان و اکتان ۸۱

نمودار۴-۵ مقایسه بین مقادیر حجم مولی فاز مایع محاسبه شده ونتایج تجربی برای استون ،تتراکلرومتان، سیکلو پروپان و سیکلو هگزان ۸۱

نمودار۴-۶ تعداد سگمنتهای محاسبه شده برای نرمال آلکانها بر حسب جرم مولی ۸۴

نمودار۴-۷ انرژی بر هم کنش بین سگمنتها محاسبه شده برای نرمال آلکانها بر حسب جرم مولی ۸۴

نمودار۴-۸ قطر سگمنت محاسبه شده برای نرمال آلکانها بر حسب جرم مولی ۸۵

نمودار۴-۹ مقایسه بین مقادیر حجم مولی فاز مایع محاسبه شده ونتایج تجربی برای PPG (پلی پروپیلن گلیکول) در دماهای ۲۹۸/۱۵، ۳۰۸/۱۵، ۳۱۸/۱۵، ۳۲۸/۱۵ و۳۳۸/۱۵ درجه کلوین ۹۱

نمودار۴-۱۰ مقایسه بین مقادیر حجم مولی فاز مایع محاسبه شده ونتایج تجربی برای HDPE (پلی اتیلن با دانسیته بالا) در دماهای ۴۱۵، ۴۲۶/۴، ۴۳۷/۸، ۴۴۹/۲، ۴۶۰ و۴۷۰ درجه کلوین ۹۲

نمودار۴-۱۱ مقایسه بین مقادیر حجم مولی فاز مایع محاسبه شده ونتایج تجربی برای POM (پلی اکسی متیلن) در دماهای ۴۶۲، ۴۶۸، ۴۷۴ و۴۸۰ درجه کلوین ۹۹

نمودار۴-۱۲ مقایسه بین فعالیت محاسبه شده بنزن در پلی استایرن (M_n=۱۹۲۰۰ gr/mol)با استفاده از مدلS- Wilson-NRF ونتایج تجربی در دماهای ۳۰۳/۱۵ درجه کلوین ۹۹

نمودار۴-۱۳مقایسه بین فعالیت محاسبه شده بنزن در پلی استایرن (Mn=۱۹۲۰۰ gr/mol)با استفاده از مدلS- Wilson-NRF ونتایج تجربی در دماهای ۳۲۳/۱۵ درجه کلوین ۹۹

نمودار۴-۱۴مقایسه بین فعالیت محاسبه شده بنزن در پلی استایرن (Mn=۱۹۲۰۰ gr/mol)با استفاده از مدلS- Wilson-NRF ونتایج تجربی در دمای ۳۴۳/۱۵ درجه کلوین ۱۰۰

نمودار۴-۱۵مقایسه بین فعالیت محاسبه شده آب در پلی اتیلن گلیکول(Mn=۲۰۰gr/mol)با استفاده از مدلS- Wilson-NRF ونتایج تجربی در دمای ۳۱۳/۱۰درجه کلوین ۱۰۰

نمودار۴-۱۶مقایسه بین فعالیت محاسبه شده آب در پلی اتیلن گلیکول(Mn=۳۰۰gr/mol)با استفاده از مدلS- Wilson-NRF ونتایج تجربی در دماهای ۳۱۳/۱۰،۳۲۳/۱۵،۳۳۸/۱۵درجه کلوین ۱۰۱

فهرست شکلها

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۱ طرحی از مدل شبکه ۱۱

شکل ۲-۲ پتانسیل چاه مربعی.....۲۶

شکل ۲-۳ سگمنت پلیمر در مرکز سلول (۲) ۴۷

شکل ۲-۴ سگمنت پلیمر در مرکز سلول (۱).....۴۷

شکل ۴-۱ الگوریتم محاسبات تعادلی بخار- مایع سیال غیر پلیمری خالص ۷۸

شکل ۴-۲ الگوریتم محاسبات دانسیته مایع پلیمر خالص ۹۰

شکل۴-۳ الگوریتم محاسبه فعالیت حلال در محلولهای پلیمری ۹۶

فصل اول

پیشگفتار

۱-۱مقدمه

پلیمرها از مولکولهای بزرگ با جرم مولکولی بالا تشکیل شده اند. تکرار و اتصال مونومرها بصورت زنجیره وار، خطی و یا اتصال عرضی مولکولهای بزرگ پلیمرها را بوجود می آورد. پلیمرها دارای خواص گوناگون می باشند که این اختلاف در خواص ناشی از تفاوت مونومرها از نظر نوع و تعداد و چگونگی اتصال و تکرار آنها در هر پلیمر می باشد. پلیمرها بر حسب نوع کاربردشان به پنج دسته ذیل تقسیم می شوند[۱]:

۱. محلولهای پلیمری[1] ۲.آمیخته های پلیمری[2] ۳. غشاهای پلیمری[3] ۴. ژلهای پلیمری[4] ۵. مذاب پلیمری[5] (پلیمرخالص)

۱. **محلولهای پلیمری** : در این نوع از پلیمر، حلالهای مایع پلیمر را کاملاً در خود حل می کنند و مخلوطی همگن تشکیل می دهند. در این حالت حداقل وزن مولکولی یک جزء بسیار بزرگتر از سایر اجزاء می باشد

[1] Polymer Solution
[2] Polymer Blend
[3] Polymer Membrance
[4] Gel Polymer
[5] Melt Polymer (pure)