

طراحی و ساخت یک جوش سنج جدید برای اندازه گیری ضریب فعالیت در محلولهای بینهایت رقیق

دکتر محمد مهدی منتظر رحمتی

استادیار گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی دانشگاه تهران

چکیده

ضریبهای فعالیت در رقت بینهایت برای هفت سیستم دوگانه در سه فشار مختلف توسط یک جوش سنج جدید اندازه گیری شده است. نتایج به دست آمده از این اندازه گیریها در چهار سیستم از هفت سیستم فوق با اطلاعات موجود مقایسه شد که در این موارد درصد خطا در اکثر موارد کمتر از ۵٪ بوده است. پس از اطمینان از درستی روش آزمایش از راه مقایسه های فوق، نه سیستم دیگر نیز آزمایش و نتیجه های آنها ارائه شده است.

مقدمه:

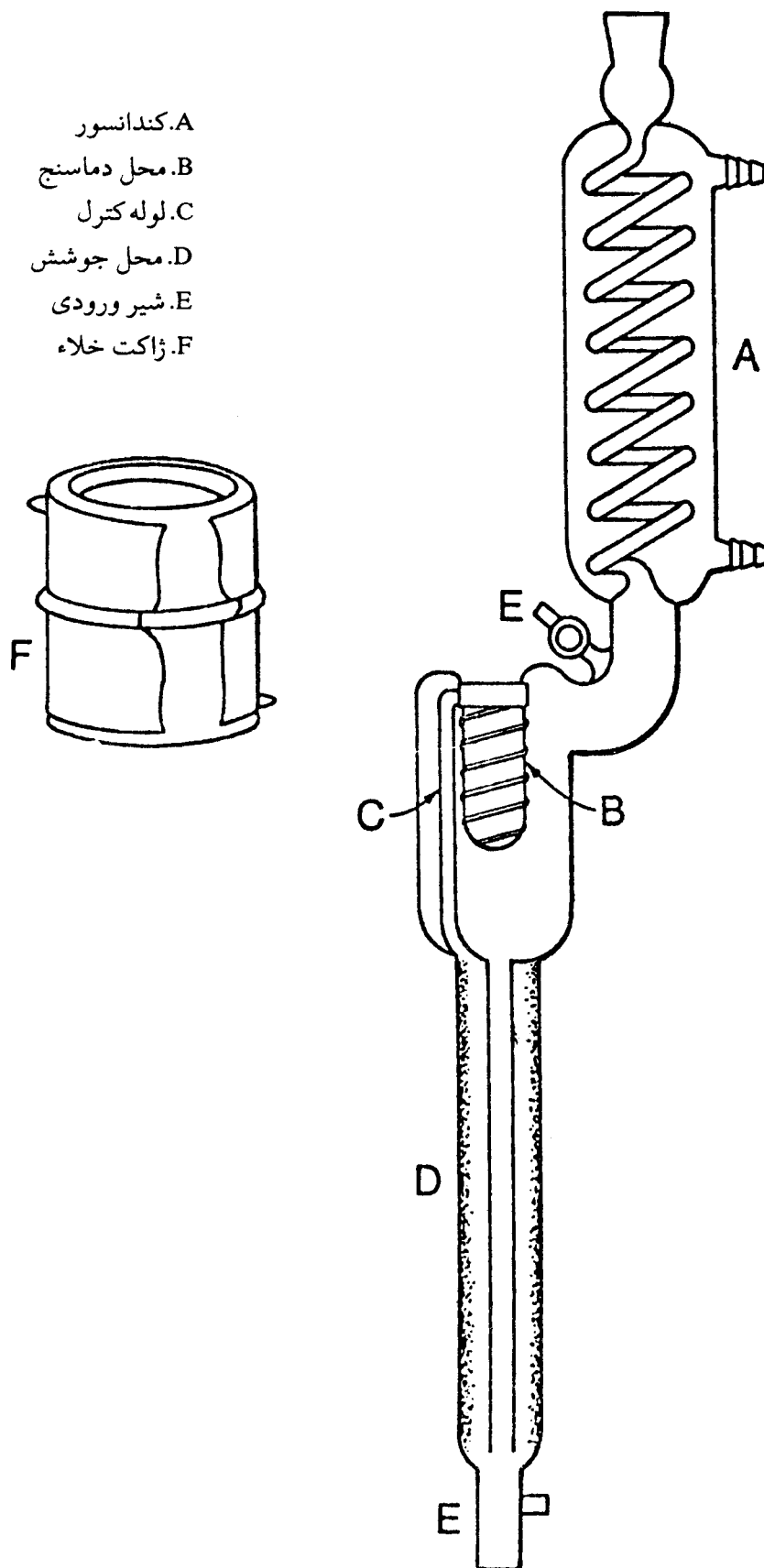
B - حفره حاوی روغن برای اندازه گیری دمای جوش که شاخه اندازه گیری دماسنج در آن قرار می گیرد.
C - لوله کنترل که مخلوط بخار و مایع تحت عمل thermosiphon از آن بالا رفته و گرداگرد ماریچ دور قسمت B مایع می شود و به قسمت D باز می گردد.
D - محل به جوش آمدن مایع که به دیواره داخلی آن خرده شیشه جوش داده شده است تا با پدید آمدن نقاط جوش (nucleation sites) عمل جوشیدن بهتر و یکنواختر انجام پذیرد.
E - شیر از جنس تفلون که روی مواد در حال جوش بی اثر است و برای تخلیه ظرف بکار می رود.
F - روکش خلا^۱ که برای جلوگیری از تبادل حرارت بین هوای آزمایشگاه و قسمت های B و C به دور آنها متصل گردیده است.

ضرایب فعالیت در رقت بینهایت برای بدست آوردن پارامترهای مدل های ضریب فعالیت از قبیل مدل های Wilson, Van Laar, Margules و Unifac لازم می باشند. این ضرایب از روشهای مختلف من جمله جوش سنجی تفاضلی^۱ به دست می آیند. این روش بخصوص برای سیستمهایی که سازنده های آن مواد شیمیایی باشد که اختلاف فشار بخار آنها از هم زیاد نباشد کاربرد دارد. در این روش حلال خالص در دستگاهی بنام جوش سنج^۲ ریخته و به جوش آورده می شود. جوش سنجی که Eckert(1,4,5) طراحی کرده و مبنای کار ما نیز بوده است در شکل ۱ نشان داده شده و از قسمتهای زیر تشکیل شده است:
A - کندانسور که بخار حاصل از عمل جوشیدن را بصورت مایع به قسمت پایین دستگاه باز می گرداند.

1. Differential Ebulliometry

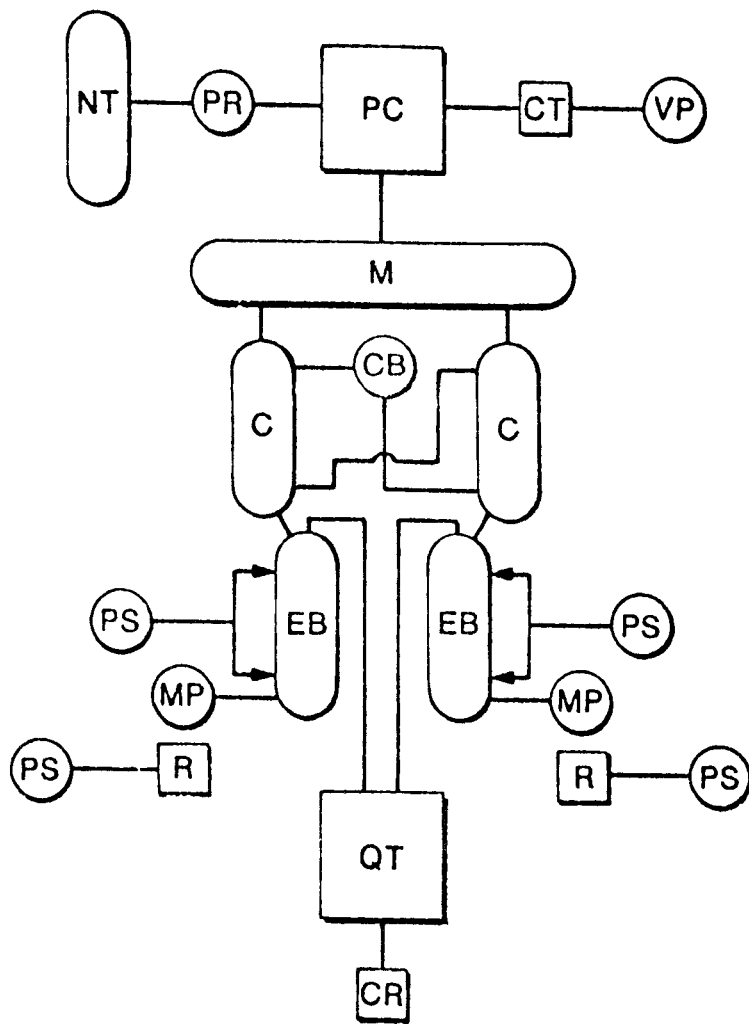
2. Ebulliometer

شکل ۱ - جوش سنج Eckert



- A. کندانسور
- B. محل دماسنج
- C. لوله کنترل
- D. محل جوشش
- E. شیر ورودی
- F. ژاکت خلاء

شکل ۲ - نمای شماتیک کلی سیستم آزمایشی



- CR. نگاره
- NT. کپسول نیتروژن
- PR. تنظیم کننده فشار
- PC. کنترل کننده فشار
- CT. محل جمع آوری بخارات مایع شده
- VP. پمپ تخلیه
- M. مانیفولد
- CB. حمام سرد کننده
- C. کندانسور
- EB. جوش سنج
- PS. تنظیم کننده ولتاژ
- MP. پمپ مغناطیسی
- R. راننده آهنربا
- QT. دماسنج کوارتز

شرح آزمایش :

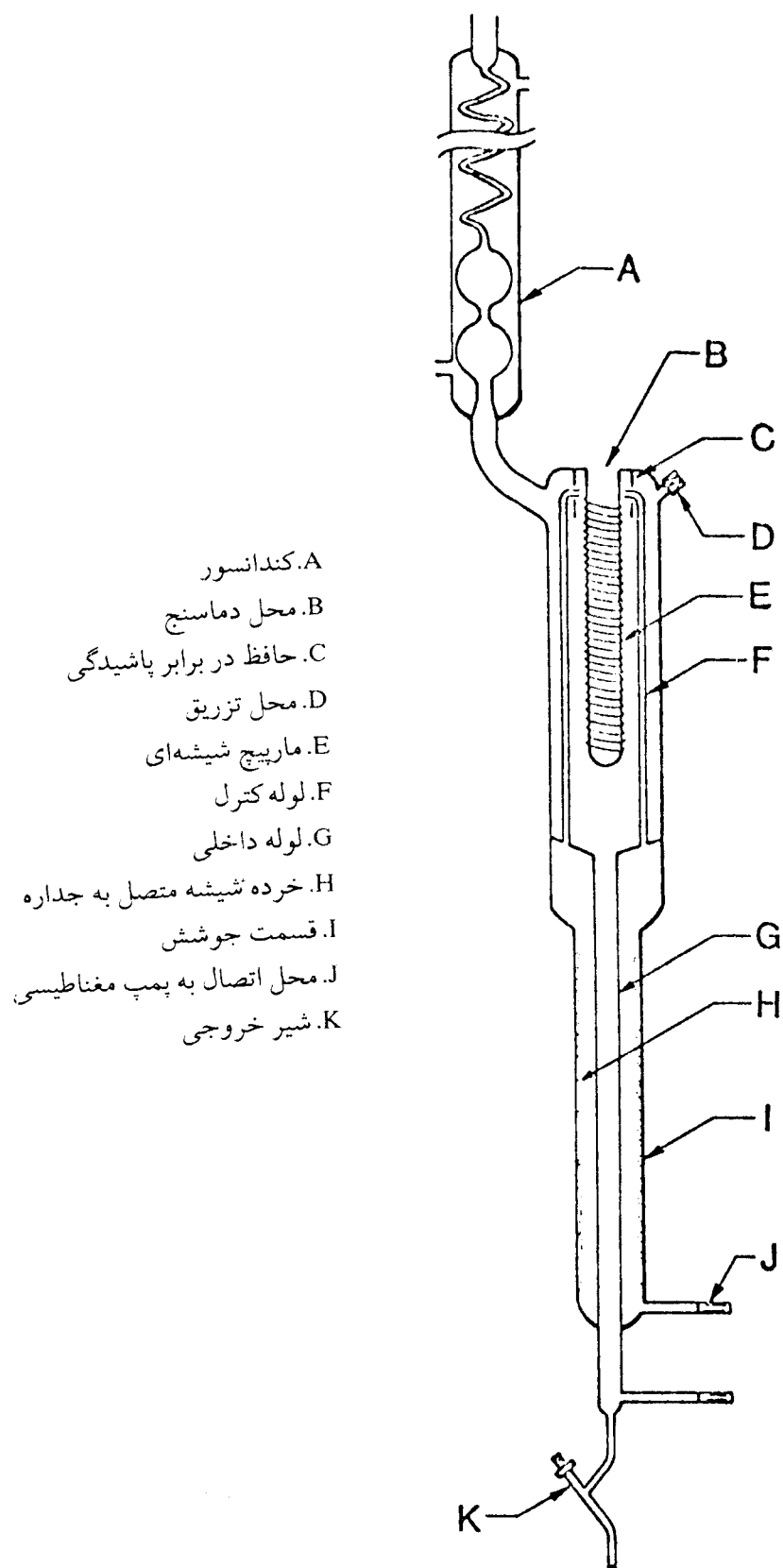
شمای کلی سیستم آزمایشی در شکل ۲ نشان داده شده است. دو جوش سنج که حاوی یک حلال هستند در کنار یکدیگر قرار گرفته و حلال داخل آنها به جوش آورده می شود. این دو به ظرف بزرگی که حاوی گاز بی اثر است وصل می شوند و فشار هر دو به یک میزان تنظیم و کنترل می گردد. از آنجا که هر دو جوش سنج حاوی یک ماده در حال جوش هستند، اختلاف دمای اندازه گیری شده در دو جوش سنج صفر است. حال با اضافه کردن مقدار بسیار کمی از ماده ای دیگر به یکی از دو جوش سنج دمای جوش آن تغییر می کند و این افزایش یا کاهش دمای جوش قابلیت محاسبه ضریب فعالیت در رقت بینهایت (infinite dilution activity coefficient) را فراهم می سازد. رابطه ریاضی این پدیده در زیر عرضه خواهد شد.

قسمتهای مختلف سیستم آزمایشی از بالا به پایین و از چپ

به راست به شرح زیر است :

- NT - کپسول نیتروژن
- PR - تنظیم کننده فشار
- PC - کنترل کننده فشار
- CT - محفظه سرد برای عدم نفوذ بخارهای مایع شونده به درون پمپ تخلیه
- VP - پمپ تخلیه
- M - ظرف بزرگ شیشه ای مخصوص یکساخت نگهداشتن فشار
- CB - مخزن و پمپ ماده خنک کننده (مخلوط آب و اتیلن گلیکول) ارسالی به کندانسور
- C - کندانسور
- EB - جوش سنج
- PS - تنظیم کننده ولتاژ برق ارسالی جهت گرم کردن ظرف
- MP - پمپ مغناطیسی که در این پروژه به سیستم آزمایشی اضافه شده و شرح آن در زیر خواهد آمد

شکل ۳- جوش سنج با طراحی جدید



R-گرداننده پمپ مغناطیسی
QT-دماسنج کواتز
CR-نگاره

پلاستیکی برای برقراری جریان دائمی مخلوط بخار و مایع.

از آنجا که پمپ جریان (Circulation pump) مناسبی که بتواند مخلوطی از گاز و مایع را با این حجم کم (حدود ۱۰۰cc) پمپ کند از منابع تجاری قابل تهیه نبود، اقدام به ساخت پمپ مغناطیسی شکل ۴ نمودیم. تیغه‌های این پمپ در اثر نیروی گریز از مرکز هنگام گردش تا دیواره داخلی پمپ بیرون آمده و مخلوط بخار و مایع را با فشار به بیرون می‌راند. گردنده داخلی از آلومینیوم است که در آن آهنربایی تعبیه گشته است.

تیغه‌ها از فولاد ضد زنگ و بدنه پمپ از برنج می‌باشد که روی مواد مورد آزمایش در کار ما اثری ندارد. چون پمپ فلزی و جوش سنچ شیشه‌ای است ابتدا از اتصال فلز به شیشه (covar seal) استفاده شد ولی به علت شکنندگی هنگام پاک کردن ظرف شیشه‌ای، تصمیم به استفاده از لوله‌های انعطاف خیز تفلون برای اتصال پمپ به جوش سنچ شد. شکل ۵ تغییرات اختلاف دمای اندازه‌گیری شده بدون وجود پمپ و شکل ۶ این تغییرات را پس از اضافه نمودن پمپ نشان می‌دهد. بهبود روش اندازه‌گیری کاملاً مشهود می‌باشد.

مدل ریاضی

رابطه ریاضی ارتباط بین اختلاف نقطه جوش و ضریب فعالیت در رقت بینهایت توسط Gautreaux and Coates (2) به شرح زیر بدست آمده است:

$$\phi_1 P_2^s \left\{ P_2^s - \left[1 - \frac{P_2^s V_2}{RT} + \frac{P_2^s}{\phi_2^s} \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial P} \right) \right] \right\} \left(\frac{\partial P_2^s}{\partial T} \right) \left(\frac{dT}{dx_1} \right)^\infty_p$$

$$P_1^s \phi_1^s \exp \left[\left(P_2^s - P_1^s \right) \frac{V_1}{RT} \right]$$

دمای دو جوش سنچ به طور همزمان توسط دماسنج مخصوص با دو شاخه اندازه‌گیری مقایسه شده و تفاضل این دو دما روی صفحه دماسنج نشان داده می‌شود. به خاطر ثابت نبودن این تفاضل دما تصمیم بر آن شد که سیستم Eckert تغییر داده شود تا این مشکل از میان برود. نظر بر آن بود که اختلاف دما از آن جهت ثابت نیست که جریان بخار و مایع که به دور حفره محل اندازه‌گیری دما می‌ریزد نوسان دارد و حبابهای بخار که همراه مایع به طرف بالا در حرکت است بعضاً مجرای عبور جریان را مسدود می‌سازد. برای جلوگیری از این امر اقدام به جایگزینی عمل thermosiphon یعنی بالا رفتن طبیعی مخلوط بخار و مایع به علت اختلاف چگالی توسط forced circulation شد که بدین طریق جریان توسط پمپ بالا جبار دائماً برقرار باشد و نقاط خشک در اطراف حفره محل اندازه‌گیری دما به وجود نیاید. برای اینکار تغییراتی در سیستم Eckert داده شد که در شکل ۳ دیده می‌شود.

عمده این تغییرات چنین است:

۱- اضافه کردن حفاظی برای جلوگیری از پاشیده شدن مایع و بخار برگشتی و ارسال آرام آنها بدور حفره محل اندازه‌گیری دما.

۲- اتصال پمپی به جوش سنچ توسط دو لوله

فوگاسیته در فشارهای پایین رابطه زیر به دست می‌آید، بدین ترتیب که جملات داخل آکلاد در صورت و داخل

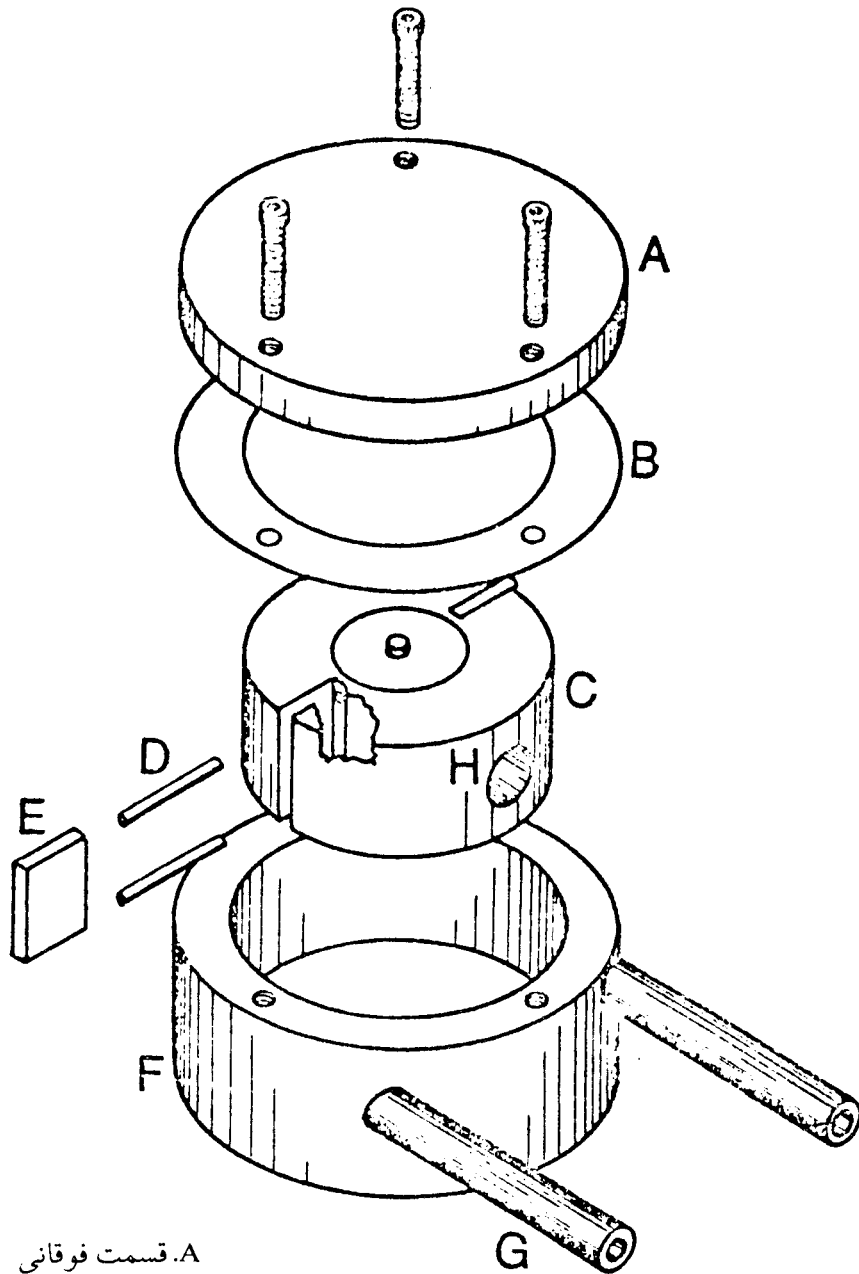
که با صرف نظر کردن از اصلاح پوینتینگ (Poynting correction effect) و قابل اغماض دانستن اثر ضریب

که در آن P_1^s و P_2^s فشار بخار اشباع دو سازنده، dp^s_2/dT تغییر فشار بخار جزء دوم مخلوط یعنی ماده حل شده (Solute) برحسب دما، $(dT / dx_1)_p^\infty$ تغییر دما در فشار سیستم در رقت بینهایت برحسب غلظت مخلوط و γ_1^∞ ضریب فعالیت در رقت بینهایت می باشد. فشارهای بخار

کروشه در مخرج و همچنین ϕ_1 و ϕ_1^s مساوی ۱ می شوند:

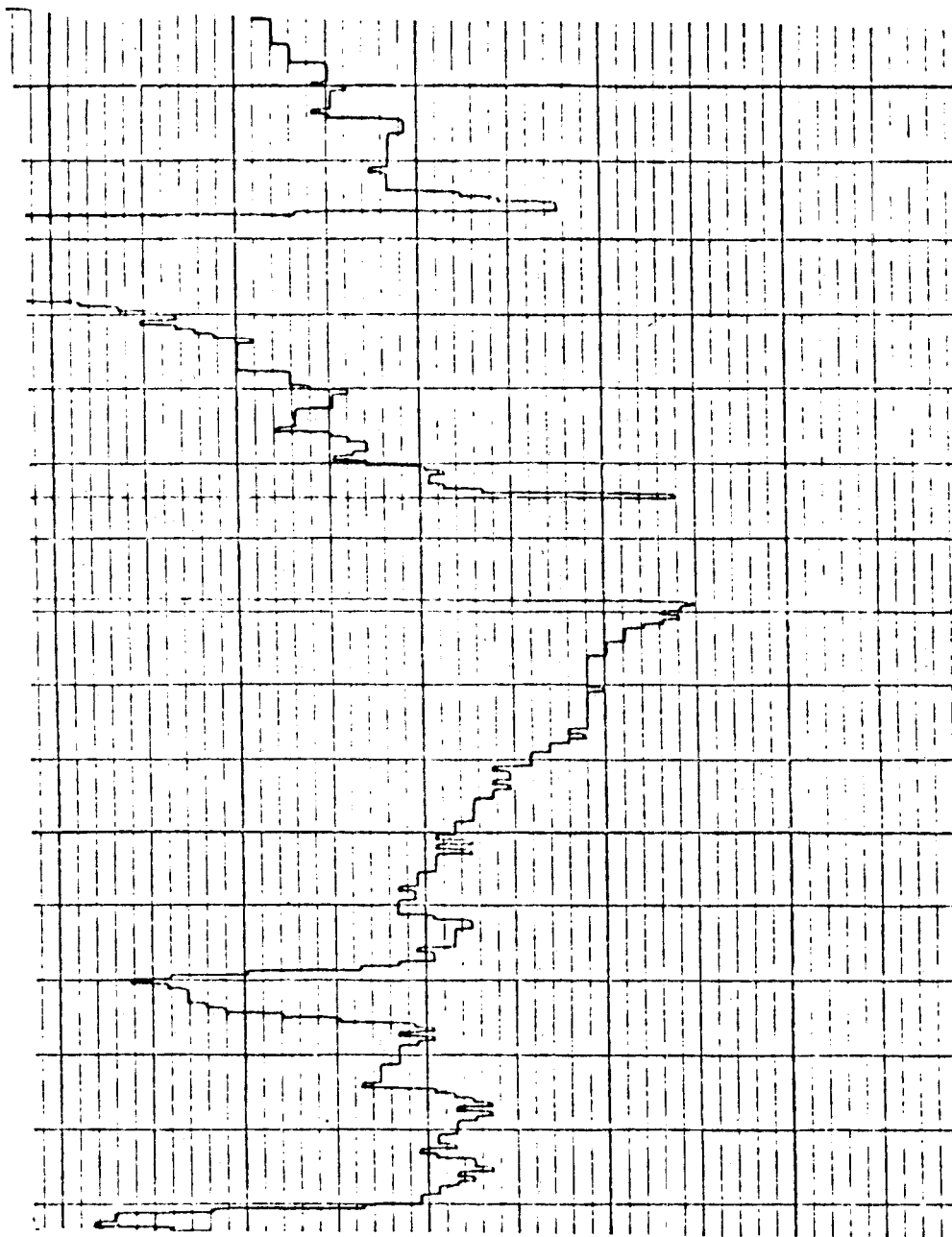
$$\gamma_1^\infty = \frac{P_2^s - \left(\frac{\partial P_2^s}{\partial T}\right) \left(\frac{dT}{dx_1}\right)_p^\infty}{P_1^s}$$

شکل ۴ - پمپ مغناطیسی

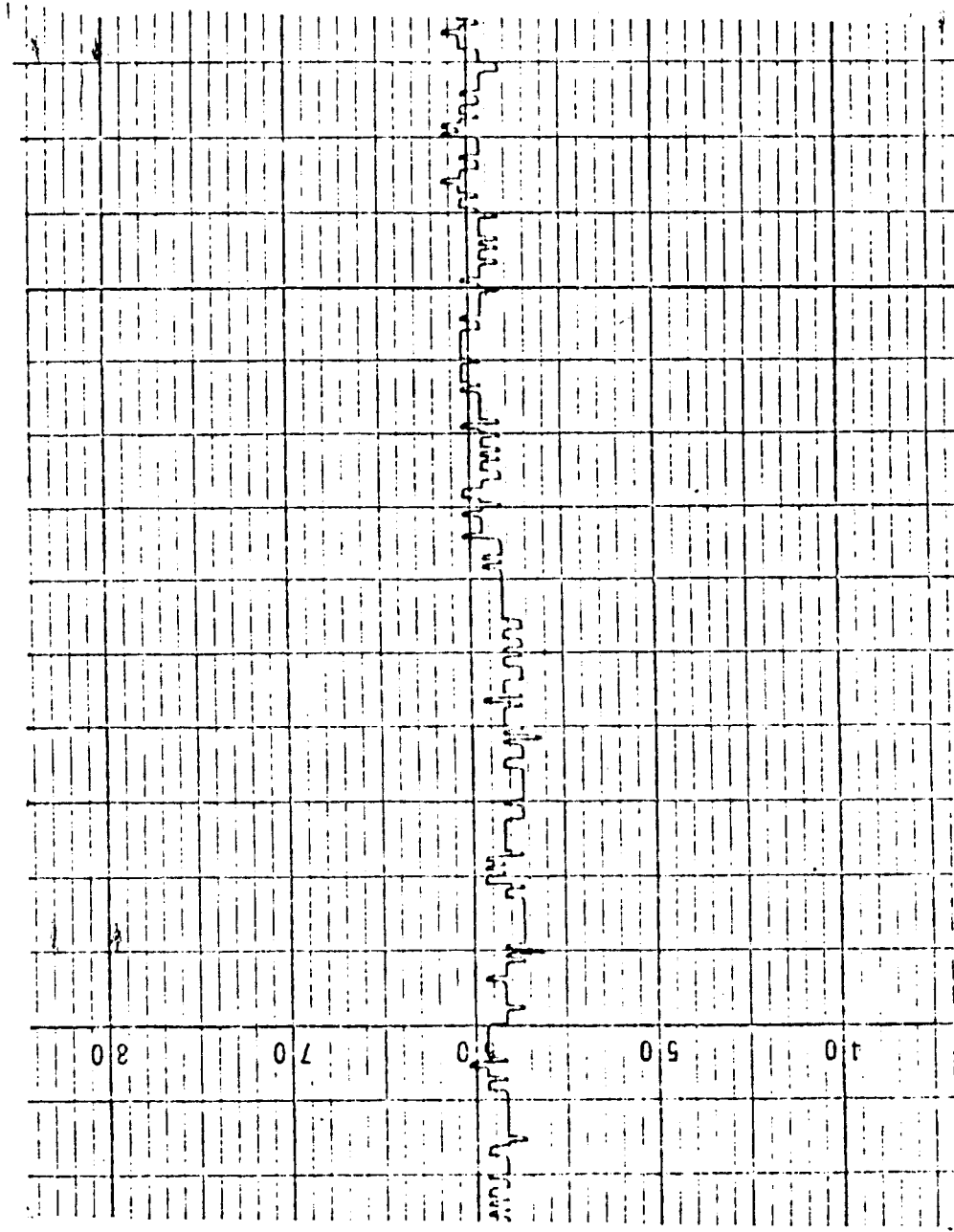


- A. قسمت فوقانی
- B. واشر تفلونی
- C. گرداننده
- D. فنرها
- E. تیغه‌ها
- F. بدنه
- G. لوله‌های خروجی
- H. آهنربا

شکل ۵ - نوسانات دما بدون پمپ مغناطیسی



شکل ۶- نوسانات دما با پمپ مغناطیسی



می آید:

$$\Delta T = ax_1 \quad \Delta T = ax_1 + bx_1^2$$

و شیب منحنی dT/dx_1 از این رابطه محاسبه می شود. در این جدول همچنین میزان خطا در اندازه گیری نقطه جوش نشان داده شده است. این جدول برای مخلوطهای دوگانه در سه فشار مختلف تهیه شده است. جدول ۱ مربوط به سیستم دوگانه تولوئن (۱) - اتانول (۲) است که (۱) مربوط به ماده حل شدنی (Solute) و (۲) مربوط به حلال (Solvent) می باشد.

نتایج به دست آمده برای این سیستم دوگانه و شش سیستم دیگر در جدول ۲ آمده است. در این جدول مقدار به دست آمده ΔT با مقادیر تجربی Eckert برای چهار سیستم مقایسه شده است و چنانچه ملاحظه می شود میزان خطا در اکثر موارد کمتر از ۵٪ است.

روش دیگر تایید نتایج، بررسی خطی بودن رابطه

$\ln \Delta T$ و $1/T$ است که منحنی این رابطه برای سیستم تولوئن

(۱) - اتانول (۲) در شکل ۷ آمده است. با توجه به خطوط ۱٪ خطا که برای نقاط آزمایشی رسم شده می توان نتیجه گرفت که رابطه موجود خطی است.

مربوط به ماده خالص است و dp^s_2/dT نیز از رابطه آنتوان به دست می آید. مقدار $(dT/dx_1)_p^\infty$ تنها مقداری است که احتیاج به اندازه گیری از طریق آزمایش دارد. پس از جایگزینی این مقادیر در معادله فوق ΔT_1^∞ مستقیماً محاسبه می شود. در معادله فوق تنها در مواردی که فشار بخار حلال تابع قوی از دما یعنی $(dT/dx_1)_p^\infty$ از dp^s_2/dT بزرگتر باشد از این روش آزمایشی برای اندازه گیری ΔT_1^∞ نمی توان استفاده نمود.

روش آزمایش و نتیجه های آن: وزن حلال قبل از ریخته شدن به داخل جوش سنج اندازه گیری می شود. مقدار ماده حل شدنی (solute) نیز که به وسیله سرنگ از طریق سرپوش تفلونی به داخل جوش سنج تزریق می شود با توزین سرنگ قبل و بعد از تزریق مشخص می شود. کسر مولی ماده حل شده از روابط زیر به دست می آید:

$$n_1 = \frac{m_1}{MW_1} \quad n_2 = \frac{m_2}{MW_2} \quad x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

با اندازه گیری اختلاف دما پس از هر تزریق جداولی مانند جدول ۱ به دست می آید که در آن اختلاف دما به صورت تابعی از کسر مولی، با استفاده از دو رابطه زیر، به دست

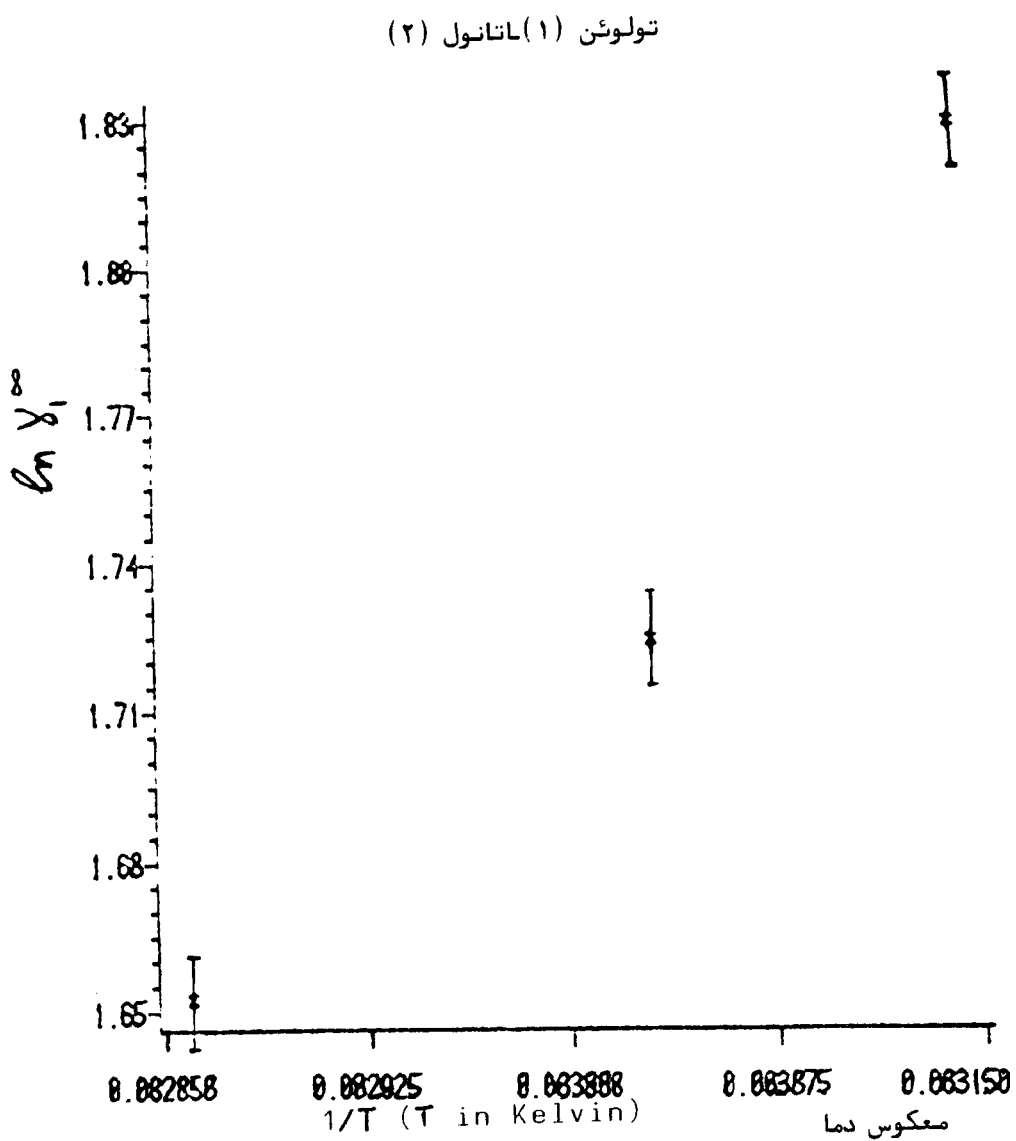
جدول ۱ - نقاط جوش همدمای برای مخلوط تولوئن (۱) - اتانول (۲)

تغییر نقطه جوش (C)	کسر مولی مایع	وزن ماده اضافه شده (gm)
وزن حلال = ۸۱/۴۴۴ gm	نقطه جوش حلال = ۷۶/۳۶۴C	فشار = ۷۰۵mmHg
-۰/۱۵۰	۰/۰۰۷۱۶	۱/۱۷۳
-۰/۲۹۰	۰/۰۱۴۴۶	۲/۳۸۷
-۰/۳۸۲	۰/۰۱۹۷۴	۳/۲۲۷
-۰/۴۷۲	۰/۰۲۵۲۴	۴/۲۱۲
وزن حلال = ۸۳/۹۵۵ gm	نقطه جوش حلال = ۵۶/۸۱۵C	فشار = ۳۱۰ mmHg
-۰/۱۴۴	۰/۰۰۶۱۷	۱/۰۴۰
-۰/۲۷۹	۰/۰۱۲۳۰	۲/۰۸۸
-۰/۴۲۳	۰/۰۱۹۳۸	۳/۳۱۳
-۰/۵۵۴	۰/۰۲۵۸۶	۴/۵۲۶
وزن حلال = ۷۶/۳۲۳ gm	نقطه جوش حلال = ۴۵/۹۰۱C	فشار = ۱۸۰ mmHg
-۰/۲۲۵	۰/۰۰۷۸۱	۱/۳۲۶۷
-۰/۴۰۶	۰/۰۱۴۸۱	۲/۵۳۴۲
-۰/۵۹۱	۰/۰۲۸۴۹	۳/۸۷۹۰
-۰/۷۲۲	۰/۰۲۸۳۱	۴/۹۱۲۸
-۰/۸۸۰	۰/۰۳۵۹۱	۶/۲۷۹۸

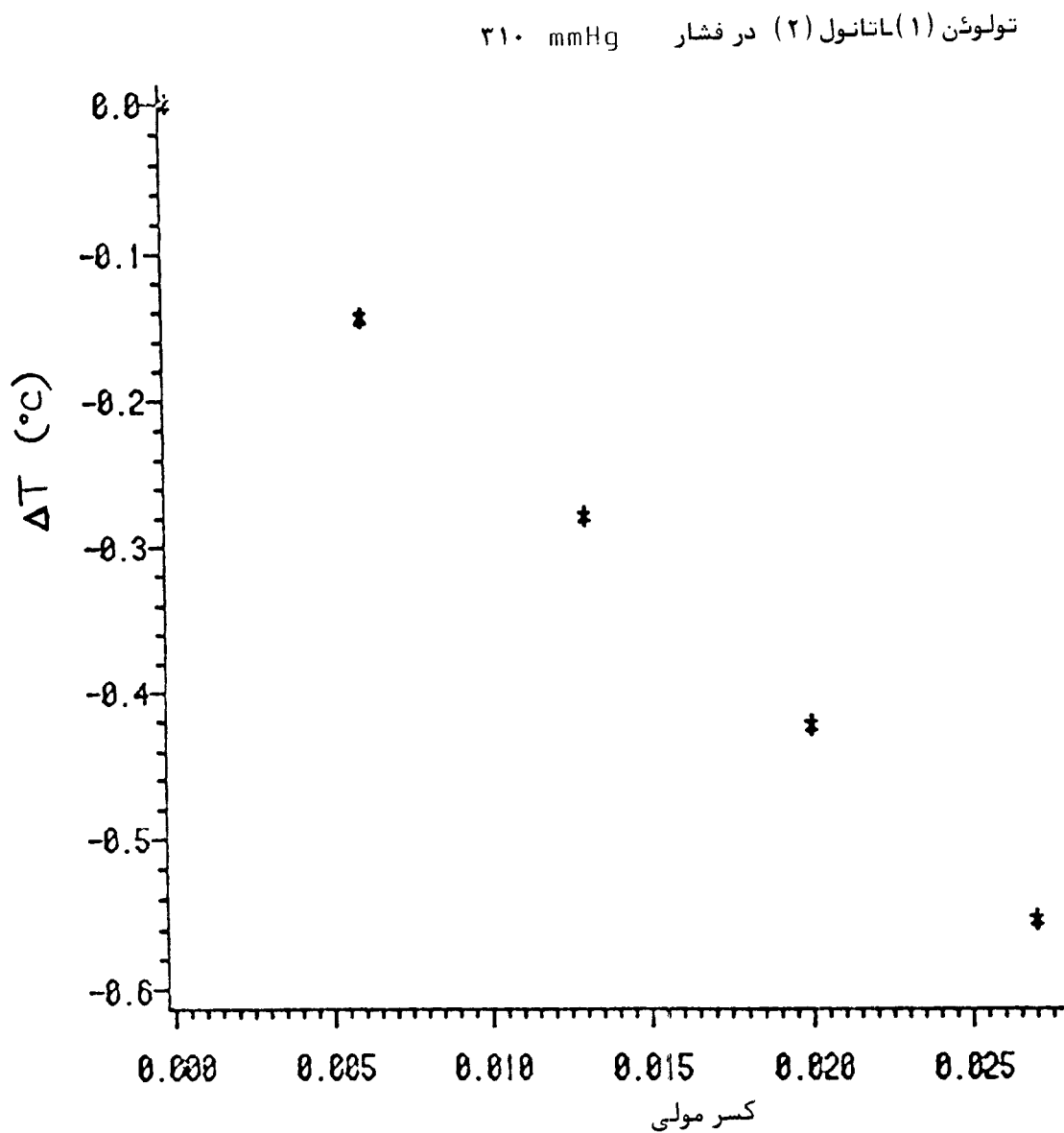
جدول ۲ - مقادیر آزمایشی ضریب فعالیت در رقت بینهایت

Eckert	این پروژه	دما (C)	فشار (mmHG)	ماده حل شده / حلال
۵/۱۴	۴/۹۱	۷۶/۳۶۴	۷۰۵/۳۸	تولوئن / اتانول
۵/۳۴	۵/۲۸	۵۶/۸۱۵	۳۰۹/۵۵	
۵/۶۰	۵/۸۸	۴۵/۹۰۱	۱۸۰/۰۰	
۱/۴۵	۱/۴۲	۷۵/۵۰۷	۶۶۹/۴۴	سیکلو هگزان / بنزن
۱/۵۲	۱/۴۸	۶۱/۷۷۶	۴۱۷/۵۰	
۱/۶۱	۱/۵۷	۴۱/۳۸۶	۱۹۲/۷۰	
۱/۳۵	۱/۳۷	۷۸/۶۹۰	۷۲۶/۷۰	بنزن / سیکلو هگزان
۱/۴۱	۱/۴۳	۵۹/۸۷۰	۳۸۸/۶۰	
۱/۴۸	۱/۵۰	۳۷/۶۵۱	۱۶۹/۵۰	
۱/۰۷	۱/۰۷	۵۸/۵۵۰	۵۵۰/۰۰	سیکلو هگزان / هگزان
۱/۰۹	۱/۰۶	۴۱/۹۲۴	۳۰۰/۰۰	
۱/۰۹	۱/۰۷	۲۷/۹۵۸	۱۷۰/۵۳	
	۱/۴۶	۶۶/۰۹۵	۷۰۰/۰۰	بنزن / هگزان
	۱/۵۲	۴۵/۹۲۰	۳۵۰/۰۰	
	۱/۶۲	۲۴/۹۵۰	۱۵۰/۰۰	
	۱/۵۹	۷۷/۳۴۷	۷۰۰/۰۰	هگزان / بنزن
	۱/۷۶	۵۶/۶۴۲	۳۵۰/۰۰	
	۱/۹۲	۳۵/۳۷۸	۱۵۰/۰۰	
	۱/۰۸	۷۷/۹۶۳	۷۰۰/۰۰	هگزان / سیکلو هگزان
	۱/۱۰	۵۶/۹۶۶	۳۵۰/۰۰	
	۱/۱۲	۳۵/۰۴۵	۱۵۰/۰۰	

شکل ۷- تاثیر کسر مولی مایع روی دمای جوش مخلوط دوگانه تولوئن (۱) - اتانول (۲)



شکل ۸ - ضریب فعالیت در رقت بینهایت برای تولوئن در اتانول



۱۰ و ۱۱ نتایج آزمایشی ما نیز برای مقایسه به این نتایج اضافه شده است. در شکل ۱۰ نتایج ما از انحناء بیشتری نسبت به خطی که Eckert بعنوان بهترین خط (best fit) از درون داده‌ها گذرانده برخوردار است و تابع قویتری را برای رابطه بین $\ln \gamma$ و T نشان می‌دهد که برای یک مخلوط غیر ایده‌آل که از دو ماده شیمیایی ناهمگون تشکیل یافته است منطقی به نظر می‌رسد. در شکل ۱۱ نتایج ما و Eckert از تطابق بیشتری برخوردار است.

ضرایب تعادلی بخار - مایع برای طراحی وسایل تفکیک از قبیل ستونهای تقطیر کاربرد زیادی دارند. چون به دست آوردن داده‌های تجربی برای طراحیها در تمام موارد ممکن نیست، در عمل سعی می‌شود که از مدل‌های ریاضی برای محاسبات استفاده شود. ضریب تعادلی با استفاده از ضریب فوگاسیته و ضریب فعالیت به دست می‌آید. ضریب فوگاسیته با استفاده از معادلات حالت به دست می‌آید. ضریب فعالیت از مدل‌های ضریب فعالیت که در بالا به آنها اشاره رفت به دست می‌آید که برای به دست آوردن پارامترهای این مدلها احتیاج به مقادیر آزمایشی ضریب فعالیت در رقت بینهایت است که در این پژوهش به یکی از روشهای آزمایشی بدست آوردن γ پرداخته شد و با ایجاد تغییر در طراحیهای قبلی دقت و کارایی روش آزمایشی افزایش یافت.

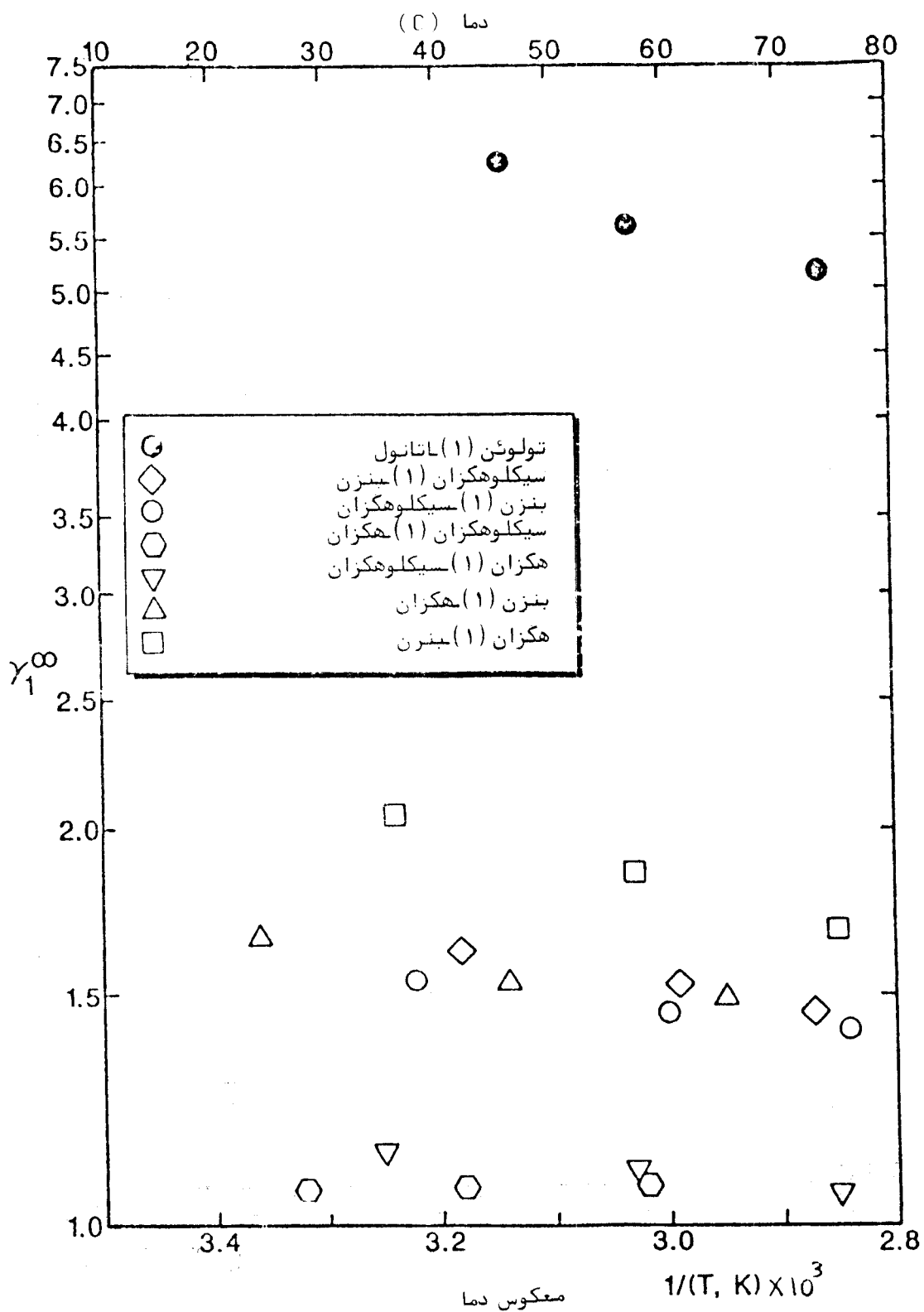
در مورد اینکه رابطه بین ΔT و x_1 باید درجه یک یا دو باشد. شکل ۸ نشان می‌دهد که انحناء خطی که از میان نقاط آزمایشی می‌گذرد بسیار کم است و می‌توان رابطه را خطی در نظر گرفت.

نتایج آزمایشی هفت سیستم مطالعه شده در این پروژه برای مقایسه با یکدیگر در شکل ۹ نشان داده شده است. این شکل مقدار γ^∞ سیستمهای مختلف را برحسب $1/T$ که در آن T دمای مطلق است و همچنین برحسب دما نشان می‌دهد.

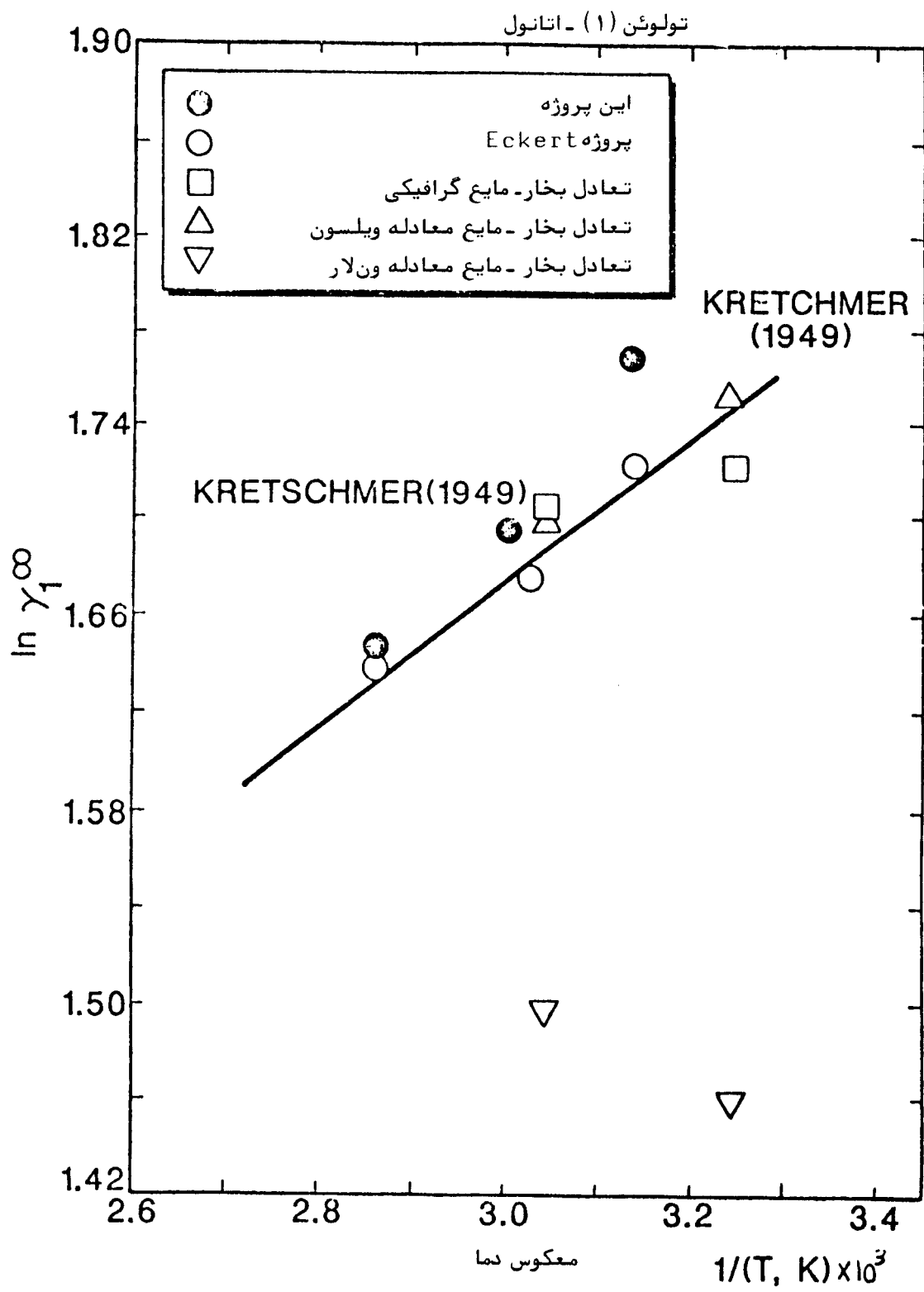
اگر سازنده‌های سیستم از لحاظ ساختاری به هم شبیه باشد و مخلوطی تقریباً ایده‌آل را به وجود آورد، مقدار γ^∞ به ۱ نزدیک خواهد بود همانطور که برای سیستم دوگانه هگزان - سیکلو هگزان در شکل ۹ ملاحظه می‌شود. از سوی دیگر اگر سازنده‌های یک مخلوط از لحاظ ساختار شیمیایی تفاوت داشته باشد مقدار عددی γ^∞ از ۱ دور خواهد شد چنانچه برای سیستم دوگانه تولوئن - اتانول که از یک هیدروکربن آروماتیک و یک الکل تشکیل شده است در شکل ۹ مشاهده می‌شود. در این شکل همچنین ملاحظه می‌شود که میزان تغییر γ^∞ برحسب دما برای سیستمهای غیر ایده‌آل شدیدتر است.

Eckert نتایج آزمایشی خود را با نتایج محاسبه شده از معادلات Van Laar و Wilson و همچنین منحنیهای تعادلی بخار - مایع مقایسه کرده است. در شکل

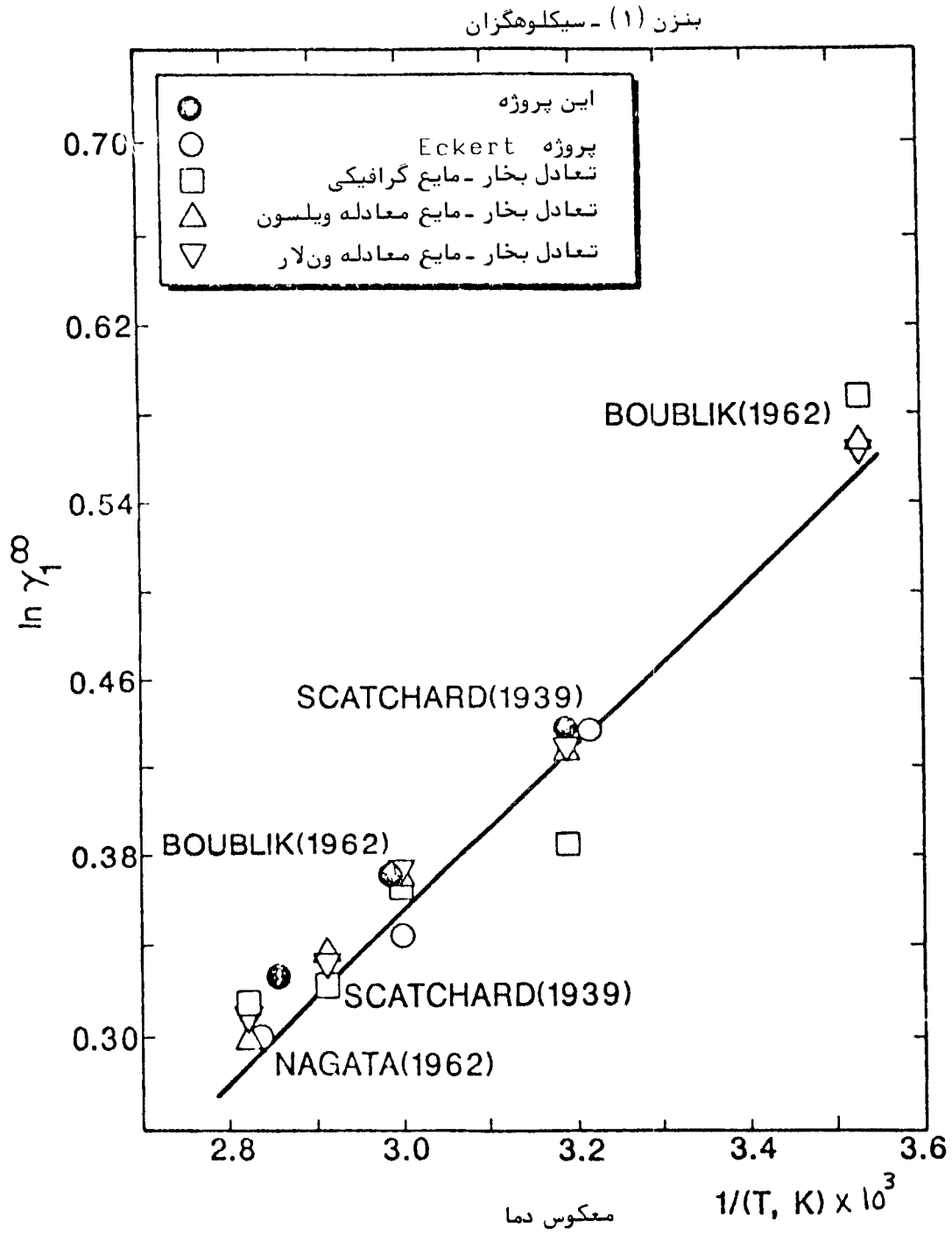
شکل ۹ - مقایسه ضرایب فعالیت در رقت بینهایت برای سیستمهای بررسی شده



۱۰- مقایسه ضریب فعالیت در رقت بینهایت برای مخلوط دوگانه تولوئن (۱) - اتانول (۲)



۱۱- مقایسه ضریب فعالیت در رقت بینهایت برای سیستم دوگانه بنزن (۱) - سیکلوهگزان (۲)



سیاسگزاری

لازم بذکر است که این آزمایشها در دانشگاه ایالتی اکلاهما با کمک مالی سازمان انرژی امریکا (U.S. Department of Energy) و با راهنمایی دکتر Robert L. Robinson رئیس بخش مهندسی شیمی این دانشگاه در سالهای ۱۹۸۴ و ۱۹۸۵ انجام پذیرفت که بدین وسیله مراتب قدردانی خود را اعلام می‌دارم. کار در این زمینه در این دانشگاه هنوز ادامه دارد و عمده تغییرات در افزایش حجم جوش سنج برای رسیدن سریعتر به حالت تعادلی، پس از تزریق ماده حل‌شده، می‌باشد. افزایش حجم همچنین امکان بررسی مخلوطهای رقیقتر را فراهم می‌سازد.

فهرست منابع:

1. Eckert, C. A., Newman, B. A., Nicolaidis, G. L., Long, T.C., AIChE J., 27 (1981) 33 - 40.
2. Gautreaux, Jr., M. F., Coates, J., AIChE J., 1 (1955) 496 - 500.
3. Schreiber, L. B., Eckert, C. A., Ind. Eng. Process Des. Develop., 10 (1971) 572 - 576.
4. Thomas, E. R., Newman, B. A., Nicolaidis, G.L., Eckert, C.A., J. Chem. Eng. Data, 27 (1982) 233 - 240.
5. Thomas, E. R., Newman, B. A., Long, T.C., Wood, D.A., Eckert, C.A., J. Chem. Eng. Data, 27 (1982) 399 - 405.
6. Wong, K. F., Eckert, C. A., Ind. Eng. Chem. Fund., 10 (1971) 20 - 23.