

کاربرد الگوریتم ژنتیک چندهدفی برای تخمین پارامترهای برهم‌کنشی مدل‌های ترمودینامیکی سیستم‌های دوجزئی

محمد اکبری‌زاده^۱، الهیار داغبندان^۲، علی جمالی^۳، حسین قنادزاده^{۴*}
^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان
^۲ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان
^۳ استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه گیلان
^۴ دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان
*Hggilani@guilan.ac.ir

چکیده

تخمین پارامترهای برهم‌کنش، مدل‌های ترمودینامیکی، برای تعادلات مایع-بخار سیستم‌های دوجزئی، نقش بسیار مهمی در طراحی، بهینه‌سازی و کنترل فرایندهای جداسازی دارد. در این تحقیق پارامترهای برهم‌کنشی مدل‌های ترمودینامیکی برای سیستم‌های دوجزئی تعادلات مایع-بخار (۲-پروپانول، متانول، اتانول با اتیل استات) به کمک الگوریتم ژنتیک چند هدفی محاسبه و بهینه‌سازی شد. آزمایشات در فشار و دماهای مختلف انجام شده است. محاسبات تعادلی مایع-بخار با استفاده از قانون راولت انجام شد. نمودارهای تعادلی مایع-بخار و انرژی اضافی گیبس و لگاریتم ضرایب فعالیت بر حسب جزء مولی فاز مایع در فشار و دماهای مختلف، برای سیستم‌های دو جزئی رسم شد و دقت مدل‌های ترمودینامیکی برای سیستم‌های مورد نظر بررسی و با داده‌های تجربی مقایسه شد. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که مدل NRTL و UNIQUAC تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد و کمترین خطا مربوط به استفاده از مدل NRTL است.

کلمات کلیدی: سیستم‌های دوجزئی، مدل‌های ترمودینامیکی، تعادلات فازی مایع-بخار، پارامترهای برهم‌کنشی، الگوریتم ژنتیک چند هدفی

مقدمه

یکی از موضوعات مورد علاقه بسیاری از محققین، تحقیق بر روی تعادلات مایع-بخار سیستم‌های دو جزئی می‌باشد. یکی از وظایف مهندس شیمی در فرایند تولید مواد شیمیایی تخمین پارامترهای برهم‌کنش^۱ مدل‌های ترمودینامیکی (ضرائب فعالیت)^۲ برای کاربرد در تعادلات فازی می‌باشد. زیرا این مدل‌ها اساس ساخت، طراحی، کنترل و بهینه‌سازی فرایندهای جداسازی می‌باشند [۱ و ۲]. برای طراحی فرایندهای جداسازی داشتن داده‌های آزمایشگاهی بسیار ضروری می‌باشد که برای توسعه، نیازمند مدل‌های ترمودینامیکی با دقت بالا می‌باشند [۳]. مشکلات زیادی برای تخمین صحیح این پارامترها وجود دارد و محققین تلاشهای گسترده‌ای برای محاسبه درست و صحیح این پارامترها انجام داده‌اند. با استفاده از تکنیک‌های عددی می‌توان بر بسیاری از این مشکلات غلبه کرد [۴ و ۵]. روشهای عمومی تخمین داده‌های تعادلی مایع-بخار استفاده از معادلات حالت می‌باشد. استفاده از این مدل‌ها مستلزم

¹: interaction parameters

²: thermodynamic (activity coefficients) models

داشتن پارامترهای برخورد مربوط به این مدلها می باشد. با استفاده از روشهای بهینه سازی می توان با دقت بسیار بالا پارامترهای مدل های ترمودینامیکی را تخمین زد و از آنها در محاسبات مربوط به تعادلات مایع بخار استفاده کرد [۸ و ۷]. عموماً برای بهینه سازی از الگوریتم های تکاملی استفاده می کنند که به روش های جستجوی تصادفی معروفند که به بعضی از آنها اشاره می شود. الف. جستجوی تصادفی تطبیقی [۹]. ب. الگوریتم تکامل [۱۰]. ج. الگوریتم خوشه ای [۱۱]. د. الگوریتم ژنتیک [۱۲ و ۱۳]. الگوریتم ژنتیک اولین بار توسط هالند ارائه شد [۱۴]. و در دهه اخیر بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. این الگوریتم یک روش بهینه سازی مستقیم بوده و از آن برای حل مسائل پیچیده و گوناگون در مهندسی شیمی استفاده می شود. از کاربرد های این روش می توان به بهینه سازی چند هدفی برای راکتورهای کاتالیستی بستر سیال [۱۵]. و بهینه سازی راکتورهای پلیمری [۱۶]. و تخمین خواص ترمودینامیکی سیستم ها [۱۷]. اشاره کرد. این الگوریتم با یک جمعیت اولیه که به صورت اتفاقی انتخاب می شود شروع به کار می کند و نیاز به حدس اولیه ندارد ولی با داشتن محدوده پارامترها می توان از ایجاد نقاط بهینه محلی جلوگیری کرد. این روش هیچ تضمینی برای پیدا کردن نقاط بهینه ارائه نمی دهد. توضیحات بیشتر راجع به این روش توسط بیسلی ارائه شده است [۱۸ و ۱۹]. استفاده از نقاط بهینه محلی به جای نقاط بهینه کلی منجر به ایجاد خطا در محاسبات می گردد و در مورد تعادلات بخار-مایع ممکن است باعث ایجاد آرتوتروپ شود. تخمین پارامترها باید به گونه ای باشد که مدل ارائه شده تطابق بالایی با داده های تجربی داشته باشد [۲۰]. مدل کردن فرایند با استفاده از مدل های ترمودینامیکی بر اساس حداقل کردن اختلاف بین داده های تجربی و داده های حاصل از مدل می باشد. با توجه به اینکه مدل های ترمودینامیکی غیر خطی می باشند تابع هدف باید به گونه ای انتخاب شود تا با حداقل خطا، پارامترهای مدل محاسبه گردند [۲۱]. یکی دیگر از روشهای محاسبات تعادلات فازی استفاده از انرژی گیبس می باشد. شرط لازم رسیدن به تعادل برای سیستم های چندجزئی و چند فازی حداقل کردن انرژی آزاد گیبس می باشد و بر اساس این قاعده مساله تعادلات فازی مدل سازی شده و به عنوان یک مساله بهینه سازی حل می شود [۲۲]. تابع هدف در این گونه مسائل کاملاً غیرخطی و پیچیده می باشد. مطالعات بسیاری بر روی تعادلات بخار-مایع مخلوط های دوجزئی و چند جزئی با استفاده از مدل های ترمودینامیکی صورت گرفته است [۲۳ و ۲۴]. آوارز و همکارانش با استفاده از الگوریتم ژنتیک و معادلات حالت، تعادلات مایع-بخار را بررسی کردند [۲۱]. استیر و ساندماجر با استفاده از معادلات حالت پارامترهای مدل های تعادلی برای سیستم های سه جزئی مایع-بخار و مایع-مایع را بررسی کردند [۲۵]. داده های تجربی سیستم های تعادلی بخار-مایع و ضرائب فعالیت توسط روش های تعادلی مختلف مانند نظریه مخلوط دو مایع غیر تصادفی^۳ [۲۶]. و نظریه شبه شیمیایی جامع^۴ [۲۷]. تصحیح می شوند. از این مدل های ترمودینامیکی برای تعادلات مربوط به سیستم های تعادلی مایع-مایع و مایع-بخار می توان استفاده کرد [۲۸]. در این تحقیق از الگوریتم ژنتیک چند هدفی برای تخمین پارامترهای برهم کنشی مدل های ترمودینامیکی استفاده شد. از داده های تعادلی مایع-بخار سیستم های دو جزئی (۲-پروپانول(۱)، متانول(۱) و اتانول(۱) / اتیل استات(۲)) استفاده شد. نتایج حاصل از مدل با داده های تجربی مقایسه شدند. به منظور اطمینان از صحت روش پیشنهادی، دقت و صحت مدل نسبت به رفتار داده های تجربی توسط ضریب همبستگی^۵ و مجذور میانگین مربعات خطا^۶ بیان شد که بیانگر خطای مدل ارائه شده نسبت به داده های تجربی می باشند.

مواد و روش انجام آزمایش

دستگاه و روش انجام آزمایش به طور کامل توسط مورتی و ون وینکل شرح داده شده است [۲۹]. داده های تجربی مورد مطالعه قرار گرفته شده در این تحقیق مربوط به نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده توسط مورتی و همکارانش می باشد [۲۹]. خواص فیزیکی مواد در جدول ۱ آورده شده است داده های تجربی مربوط به سیستم های دو جزئی شامل (۲-پروپانول(۱) / اتیل استات(۲) و

³:NRTL model(non random two liquid)

⁴:UNIQUAC model(universal quasi chemical model)

⁵:R² (Coefficient of determination)

⁶: RMSE (Root mean square error)

متانول (۱) / اتیل استات (۲) و اتانول (۱) اتیل استات (۲) می باشند. داده های تجربی مربوط به این سیستم ها به فرم جدول ۲ گردآوری شده است.

جدول ۲: داده های تجربی تعادلات مایع - بخار برای سیستم های مورد نظر در فشار و دماهای مختلف

جدول ۱: خواص فیزیکی مواد مربوطه

Temperature(K)				
313.15				
P (mmHg)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
-----	-----	-----	-----	-----
323.15				
-----	-----	-----	-----	-----
333.15				
-----	-----	-----	-----	-----
Pressure(mmHg)				
760				
T(k)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
-----	-----	-----	-----	-----

Chemicals	Molecular weight	Boiling point	Molar volume
	$gmol^{-1}$	$^{\circ}C$	cm^3mol^{-1}
Methanol	32.04	338.15	40.4648
Ethanol	46.042	351.15	58.3904
2-Propanol	60.1	355.65	76.4631
Ethyl Acetate	88.105	350.25	98.2219

تعادلات فازی مایع-بخار

برای سیستم های دو جزئی در شرایط تعادلی بخار-مایع، فوگاسیته فازهای مایع و بخار با هم برابرند

$$f_i^v = f_i^l \quad (1) \quad Y_i \varphi_i^v P^t = X_i \gamma_i^l f_i \quad (2) \quad f_i = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^l(P^t - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (3)$$

$$Y_i P^t = X_i \gamma_i^l P_i^{sat} \quad (4)$$

معادله بالا بر اساس ترم ضریب فوگاسیته به شکل روبرو بازنویسی می شود.

ضریب فعالیت نیز توسط مدل های ترمودینامیکی محاسبه می شود. فشار بخار اجزاء برای سیستم های دو جزئی توسط رابطه آنتوان محاسبه شد. که

$$\ln P_{(mmHg)}^{sat} = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \quad (5)$$

و ثوابت مربوط به معادله آنتوان برای هر کدام از اجزاء در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳: ثوابت آنتوان مواد

Chemicals	Antoine constants			Temperature range $^{\circ}C$
	A	B	C	
Methanol	8.072	1574.9	238.87	-16: 91
Ethanol	8.204	1642.8	230.3	-3: 96
2-Propanol	7.740	1359.5	197.52	0: 101
Ethyl Acetate	7.098	1238.7	217.00	-20: 150

انرژی آزاد گیبس اضافی مخلوط

انرژی آزاد گیبس ترکیبی از انرژی و آنتروپی ذرات است و نشان دهنده چگونگی رقابت دو کمیت ترمودینامیکی در تعیین وضعیت تعادل در یک فرایند شیمیایی می باشد.

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i \quad (6)$$

$$, \text{ at } T, P, \text{cte} \rightarrow d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i \rightarrow \mu_i = \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \quad (7), \quad \frac{\bar{G}^E}{RT} = \sum_{i=1}^n X_i \ln \frac{f_i}{X_i f_i^0}, \quad \gamma_i = \frac{f_i}{X_i f_i^0} \quad (8)$$

الگوریتم ژنتیک

در میان روشهای مختلف بهینه سازی با الهام از طبیعت الگوریتم ژنتیک از تکامل یافته ترین آنها به شمار می رود. این الگوریتم زیر-مجموعه ای از الگوریتم های موسوم به تکاملی اند که با استفاده از ایده های برگرفته شده از انتخاب طبیعی در طبیعت، به بهینه سازی فرایند مورد نظر می پردازند. الگوریتم ژنتیک به عنوان یک روش جستجوی موثر در بهینه سازی اولین بار در سال ۱۹۷۵ توسط جان هالند در تحقق طبیعت و سیستم مصنوعی معرفی گردید. سپس توسط همکاران و دانشجویانش در دانشگاه میشیگان گسترش یافت. هدف از بهینه سازی تنظیم یک سری پارامترهای سیستم است به نحوی که رفتار آن حداقل یا حداکثر گردد. مهمترین مزیت این الگوریتم عدم نیاز به وجود مشتق و شرایط مرزی می باشد و تنها معیار مورد استفاده در آن تابع هدف می باشد و می توان آنرا برای حل انواع مسائل غیرخطی و پیچیده و دارای نقاط بیشینه و کمینه محلی اعمال کرد. پارامترهایی که در الگوریتم ژنتیک از اهمیت بیشتری برخوردارند عبارتند از: اندازه جمعیت، تعداد تولید نسل، احتمال تقاطع، احتمال جهش و نحوه انتخاب.

توابع هدف

برای یک سیستم طرح های مختلفی میتوانند قابل قبول باشند که بعضی از آنها از بقیه بهترند معیار مقایسه این طرح ها باید یک تابع اسکالر باشد که مقدار عددی آن را بتوان با مشخص کردن متغیرهای طراحی محاسبه نمود. چنین معیاری برای یک مسئله طراحی، تابع هدف طراحی و قیود طراحی، عناصر اصلی هر مسئله بهینه سازی بوده و تعیین آنها جز اصلی مسئله می باشد. در مسائل مربوط به بهینه سازی و تخمین پارامترهای مدل های ترمودینامیکی از توابع هدف مختلف استفاده می شود که بیشتر مربوط به مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس می باشد. تابع هدف مورد استفاده در این تحقیق، حداقل کردن اختلاف بین داده های آزمایشگاهی و داده های حاصل از مدل های ترمودینامیکی می باشد که این اختلاف مربوط به فشار کل فاز بخار و انرژی آزاد اضافی گیبس فاز مایع و جزء مولی فاز بخار می باشد

تابع هدف مربوط به انرژی اضافی گیبس

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n X_i \ln \gamma_i \quad (10) \quad \text{ و } \Delta G^E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n abs((G_{i,exp}^E - G_{model}^E) / G_{i,exp}^E) \quad (9)$$

تابع هدف مربوط به جز مولی فاز بخار

$$P^t = \sum_{i=1}^n X_i \gamma_i P_i^{sat}, \sum_{i=1}^n Y_i = 1, \varphi_i = 1 \quad (12) \quad \Delta P^t = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n abs((P_{i,exp}^t - P_{model}^t) / P_{i,exp}^t) \quad (11)$$

تابع هدف مربوط به فشار کل فاز بخار

$$Y_i = \frac{X_i \gamma_i P_i^{sat}}{P^t}, \varphi_i = 1 \quad (14) \quad \Delta Y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n abs(Y_{i,exp} - Y_{i,model}) / Y_{i,exp} \quad (13)$$

مدل های ترمودینامیکی

ضرائب فعالیت توسط مدل های ترمودینامیکی زیر محاسبه می شوند.

نظریه مخلوط مایعات غیر تصادفی

$$Ln \gamma_i = \frac{\sum_j X_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k X_k G_{ki}} + \sum_j \left[\frac{X_j G_{ij}}{\sum_k X_k G_{kj}} [\tau_{ij} - \frac{\sum_m X_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k X_k G_{kj}}] \right] \quad (15)$$

$$G_{ij} = \exp(-\tau_{ij} \alpha_{ij}), \tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{RT} \quad (16), \quad A_{ij} = a_{ij} + b_{ij} T \quad (17)$$

نظریه شبه شیمیایی جامع

$$Ln \gamma_i = Ln \left(\frac{\varphi_i}{X_i} \right) + 0.5 Z q_i Ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + L_i - \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) \sum_{j=1}^n L_j X_j + q_i \left(1 - Ln \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (18)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{A_{ij}}{RT} \right), \theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum q_i X_i}, \varphi_i = \frac{r_i X_i}{\sum r_i X_i}, \quad L_j = 0.5 Z (r_j - q_j) - r_j + 1 \quad (19)$$

$$A_{ij} = a_{ij} + b_{ij} T \quad (20)$$

مدل های ضرائب فعالیت فوق غیر خطی و کاملاً پیچیده می باشند و برای محاسبه پارامترهای آنها از الگوریتم ژنتیک چند هدفی با توجه به توابع هدف استفاده شده است. پارامترهای ساختاری مدل نظریه شبه شیمیایی جامع در جدول ۴ آورده شده است. این پارامترها مربوط به ساختمان مولکولی جزء خالص بوده و به اندازه مولکولی و مساحت سطح خارجی آن بستگی دارند. برای تخمین پارامترهای برخورد آنها را به صورت تابعی از دما در نظر می گیریم

$$A_{21} = a_{21} + b_{21} T \quad (21) \quad A_{12} = a_{12} + b_{12} T \quad (22)$$

برای فرایند های فشار ثابت، با تغییر دما مقادیر پارامترهای برخورد تغییر می کنند. خطا توسط روشهای زیر محاسبه می گردد

الف. مجذور میانگین مربعات خطا

$$RMSE = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i,exp} - Y_{i,model})^2}{n} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

ب. ضریب همبستگی

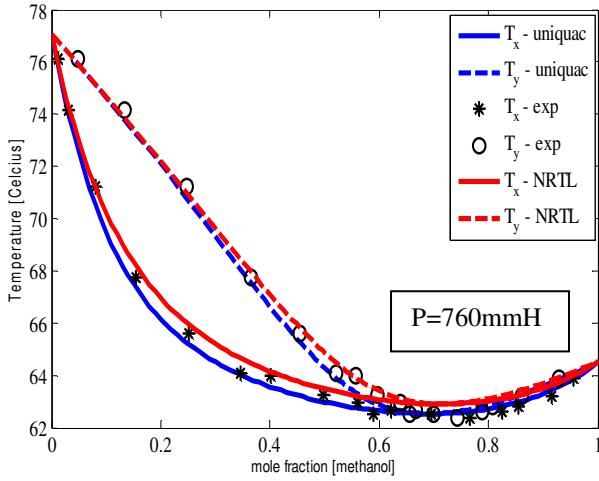
$$R^2 = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i,exp} - Y_{i,model})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{i,exp})^2} \right] \quad (24)$$

ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

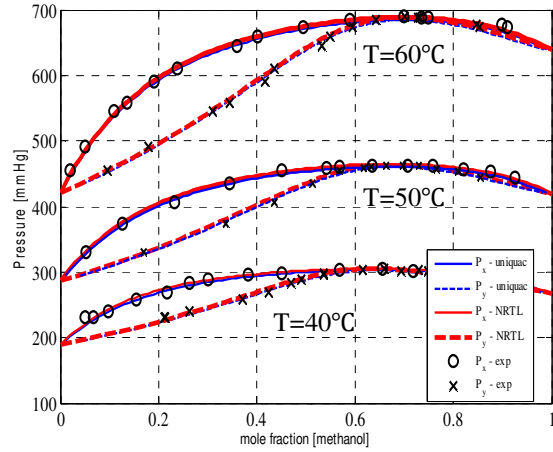
نتایج حاصل از مدل سازی و مقایسه آنها با داده های آزمایشگاهی در نمودارها و جداول مربوطه آورده شده است. پارامترهای برخورد مدل های ضرائب فعالیت به کمک الگوریتم ژنتیک چند هدفی محاسبه و در جداول آورده شده است. پارامترهای برخورد تابعیت دما دارند و در حالت فشار ثابت با تغییر دما مقادیر آنها نیز تغییر می کند. در حالت فشار ثابت ضرائب پارامترهای برخورد در جداول جداگانه آورده شده است. نمودارهای تعادلی توزیع دما بر حسب جزء مولى فاز مایع و بخار برای فرایند فشار ثابت و نمودارهای تعادلی توزیع فشار بر حسب جزء مولى فاز مایع و بخار برای فرایندهای دما ثابت برای سیستم های مختلف در نمودارهای جداگانه آورده شده است. به منظور فهم بهتر مساله نمودارهای لگاریتم ضرائب فعالیت و انرژی اضافی گیبس بر حسب جزء مولى فاز مایع رسم و با داده های تجربی مقایسه شدند.

الف : سیستم متانول (۱) / اتیل استات (۲)

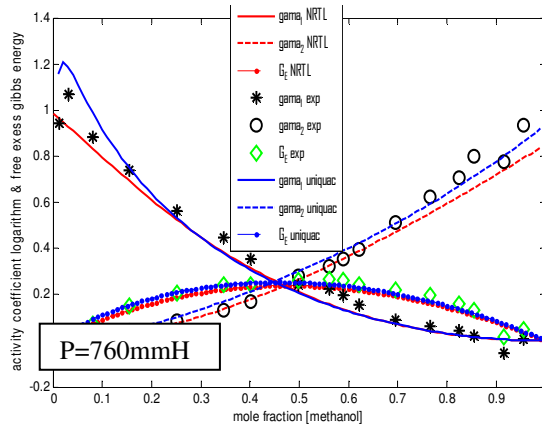
نمودارهای تعادلی مایع-بخار برای حالت دما ثابت و فشار ثابت در شکل های ۱-۱ و ۱-۲ و نمودارهای لگاریتم ضرائب فعالیت و انرژی گیبس اضافی در دو حالت دما ثابت و فشار ثابت در شکل های ۱-۳ و ۱-۴ آورده شده است. پارامترهای برخورد مربوط به مدل های ترمودینامیکی و خطای محاسبات در جدول ۱-۶ آورده شده است.



شکل ۱-۲ تعادل مایع - بخار سیستم متانول (۱) / اتیل- استات (۲) در ۷۶۰ میلیمتر جیوه



شکل ۱-۱ تعادل مایع - بخار سیستم متانول (۱) / اتیل- استات (۲) در ۴۰ و ۵۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱-۴ انرژی فزونی گیبس و ضرایب فعالیت متانول (۱) / اتیل استات (۲) در ۷۶۰ میلیمتر جیوه

جدول ۵: پارامترهای الگوریتم ژنتیک چند هدفی

The techniques common to multi objective genetic algorithm	
Population size	200
Number of iteration	100
Mutation	0.01
Cross over	0.95

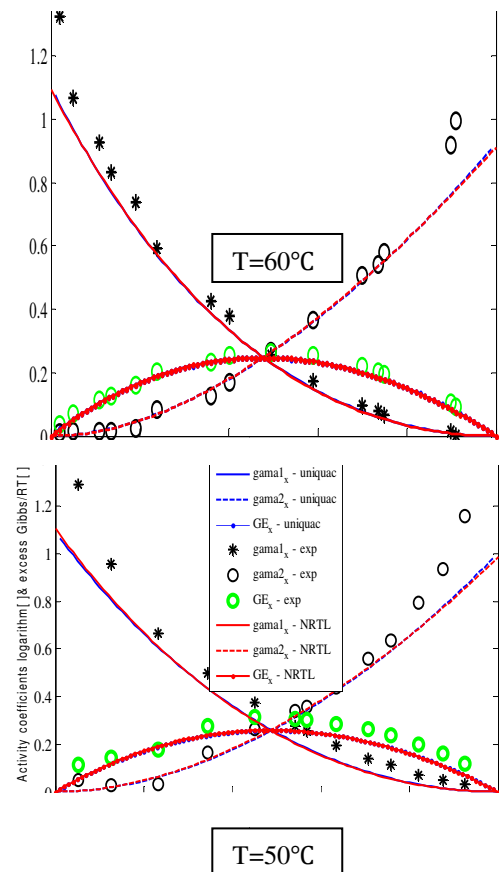
جدول ۴: پارامترهای ساختاری مدل ترمودینامیکی نظریه شبه شیمیایی جامع

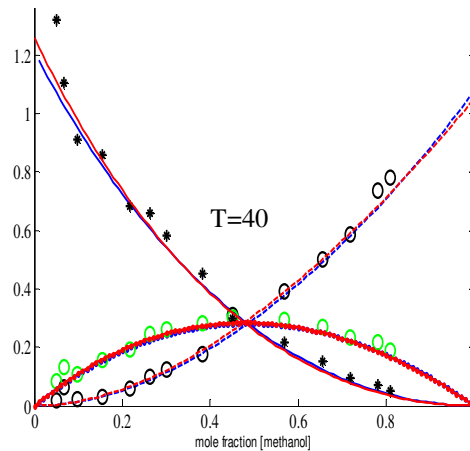
Structural parameters for UNIQUAC		
Chemicals	R	q
Methanol	1.9011	2.0480
Ethanol	2.5755	2.5880
2-Propanol	3.2491	3.1240
Ethyl Acetate	3.4786	3.116

جدول ۱-۶: پارامترهای برهم کنش مدل‌های ترمودینامیکی برای سیستم متانول (۱) / اتیل استات (۲) در دماهای ۴۰ و ۵۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد و فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه

	Interaction Parameters Methanol, ethyl ace			Error	
	A ₁₂ (cal mol ⁻¹)	A ₂₁ (cal mol ⁻¹)	α ₂	RMS E	R ²
Temperature (313.15 K)					
NRTL	205.07	597.64	0.3	1.27	0.9963
UNIQUAC	-230.56	555.86	-	1.331	0.9958
Temperature (323.15 K)					
NRTL	238.94	496.62	0.3	1.017	0.9862
UNIQUAC	-236.2	533.49	-	0.906	0.9862
Temperature (333.15 K)					
NRTL	158.55	577.84	0.3	1.49	0.9977
UNIQUAC	-291.85	626.58	-	1.41	0.9978
Pressure (760 mmHg)					
NRTL	18.34	119.54	0.3	0.139	0.9934
UNIQUAC	-29.07	45.35	-	1.018	0.8003
P=760mmHg, a _{ij} (cal/mol); b _{ij} (cal/mol K)					
Model	a ₁₂	b ₁₂	a ₂₁	b ₂₁	
NRTL	-37.06	0.866	103.42	0.252	
UNIQUAC	-64.9	0.554	72.25	-0.416	

T=40°C



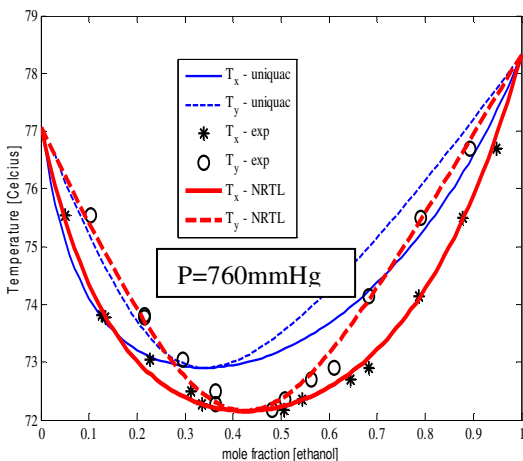


شکل ۱-۳ انرژی فزونی گیبس و ضرائب فعالیت سیستم
متانول (۱) / اتیل استات (۲) در ۴۰ و ۵۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد

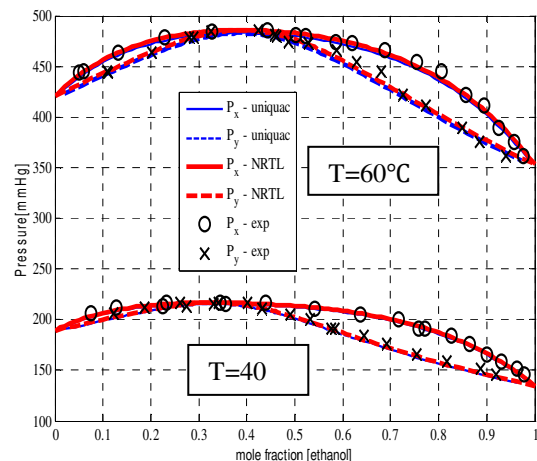
در مورد این سیستم با توجه به نمودار و جدول می توان دریافت که سیستم کاملا غیرایده ال و همراه با آزئوتروپ می باشد و با افزایش فشار سیستم میزان درصد ترکیب آزئوتروپ با توجه به فراریت متانول افزایش پیدا می کند و درجه غیر ایده ال بودن سیستم با مقادیر ضرائب فعالیت نشان داده می شود. انرژی اضافی گیبس نشان می دهد که دو جزء کاملا انحلال پذیر می باشند. داده های آزئوتروپ بدست آمده با گزارش های لیکات که در فشار اتمسفری محاسبه و منتشر شده است تطابق زیادی دارد [۲۹ و ۳۰].

ب : سیستم اتانول (۱) / اتیل استات (۲)

نمودارهای تعادل مایع - بخار برای حالت دما ثابت و فشار ثابت در شکلهای ۱-۲ و ۲-۲ و نمودارهای لگاریتم ضرائب فعالیت و انرژی گیبس اضافی در دو حالت دما ثابت و فشار ثابت در شکلهای ۳-۲ و ۴-۲ آورده شده است. پارامترهای برخورد مربوط به مدل های ترمودینامیکی و خطای محاسبات در جدول ۲-۷ آورده شده است.



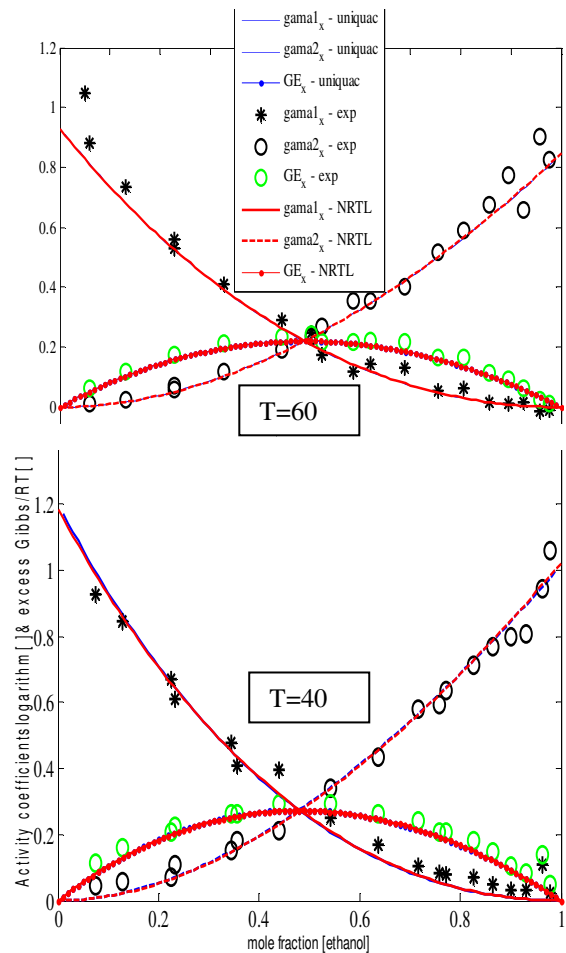
شکل ۲-۲ تعادل مایع - بخار سیستم اتانول (۱) / اتیل - استات (۲) در ۷۶۰ میلیمتر جیوه



شکل ۲-۱ تعادل مایع - بخار سیستم اتانول (۱) / اتیل - استات (۲) در ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد

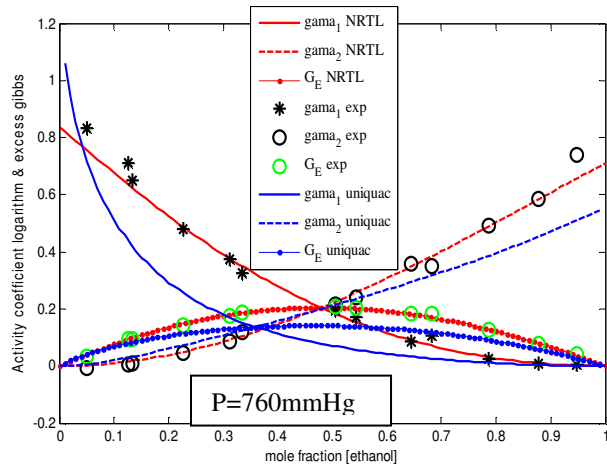
جدول ۲-۷: پارامترهای برخورد مدل‌های ضرائب فعالیت برای سیستم اتانول (۱) / اتیل استات (۲) در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد و فشار ۷۶۰ میلی‌متر جیوه

Model	Interaction Parameters Ethanol-ethyl acetate			Error	
	A_{12} (cal mol ⁻¹)	A_{21} (cal mol ⁻¹)	α_2	RMS E	R^2
Temperature (313.15 K)					
NRTL	221.12	538.5	0.3	0.59	0.9914
UNIQUAC	-91.46	377.2	-	0.59	0.9914
Temperature (333.15 K)					
NRTL	211.49	422.53	0.3	1.04	0.997
UNIQUAC	-87.60	321.19	-	1.05	0.9969
Pressure (760 mmHg)					
NRTL	25.06	104.88	0.3	0.04	0.999
UNIQUAC	-11.66	27.23	-	0.71	0.866



شکل ۲-۳ انرژی فزونی گیبس و ضرائب فعالیت سیستم اتانول (۱) / اتیل استات (۲) در ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد

P=760mmHg, a_{ij} (cal/mol); b_{ij} =(cal/mol K)				
model	.a12	.b12	.a21	.b21
NRTL	-49.12	0.948	137.52	-0.417
UNIQUAC	-80.77	0.889	34.46	-0.093



شکل ۲-۴ انرژی فزونی گیبس و ضرائب فعالیت سیستم اتانول (۱) / اتیل استات (۲) در ۷۶۰ میلیمتر جیوه

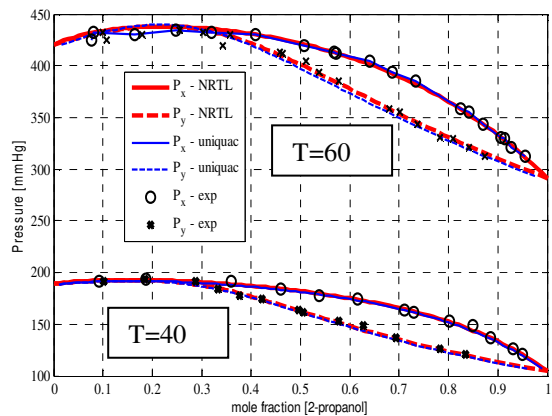
جدول ۳-۸: پارامترهای برخورد مدل های ضرائب فعالیت برای سیستم ۲- پروپانول (۱) / اتیل استات (۲) در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد و فشار ۷۶۰ میلیمتر جیوه

Model	Interaction Parameters 2-2- propanol, ethyl acetate			Error	
	A_{12} (cal mol ⁻¹)	A_{21} (cal mol ⁻¹)	α_1 α_2	RMSE	R^2
Temperature (313.15 K)					
NRTL	324.73	249.57	0.3 3	0.526	0.99 88
UNIQUAC	91.63	79.65	-	0.533	0.99 89
Temperature (333.15 K)					
NRTL	10.41	481.35	0.3 3	0.94	0.99 70
UNIQUAC	-181.75	383.22	-	1.63	0.99 60
Pressure (760 mmHg)					
NRTL	-54.34	163.62	0.3 3	0.045	0.99 86
UNIQUAC	-52.49	80.05	-	0.26	0.94
P=760mmHg					
Model	.a12	.b12	.a21	.b21	
NRTL	-101.3	0.575	130.81	0.4	
UNIQUAC	-95.9	0.543	70.78	0.116	

رفتار این سیستم شبیه رفتار سیستم متانول-اتیل استات می باشد و سیستم غیر ایده ال و دارای آزئوتروپ می باشد. نتایج تطابق بالایی با تحقیقات مریمان که در فشار اتمسفری انجام شده، دارد [۲۹ و ۳۱].

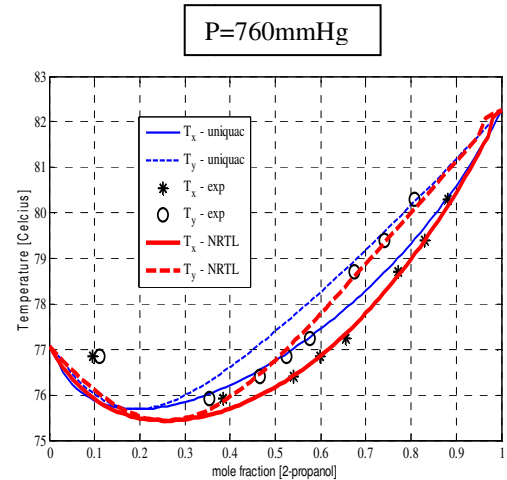
ج: سیستم ۲- پروپانول (۱) / اتیل استات (۲)

نمودارهای تعادل مایع - بخار برای حالت دما ثابت و فشار ثابت در شکلهای ۱-۳ و ۲-۳ و نمودارهای لگاریتم ضرائب فعالیت و انرژی گیبس اضافی در دو حالت دما ثابت و فشار ثابت در شکلهای ۳-۳ و ۳-۴ آورده شده است. پارامترهای برخورد مربوط به مدل های ضرائب فعالیت و خطای محاسبات در جدول ۳-۸ آورده شده است.

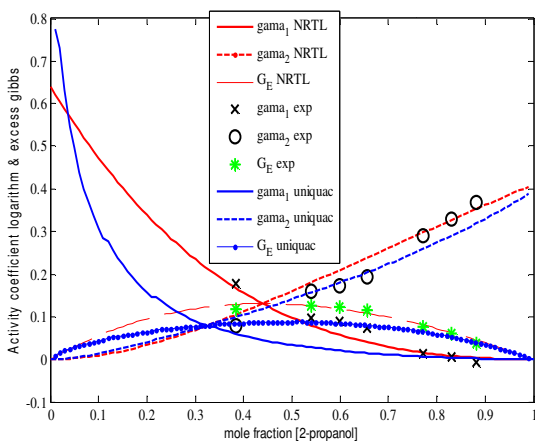


شکل ۳-۱ تعادل مایع - بخار سیستم ۲- پروپانول (۱) / اتیل استات (۲) در ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد

رفتار این سیستم مانند سیستم متانول - اتیل استات می باشد.
سیستم غیرایده ال و همراه با آزنوتروپ می باشد

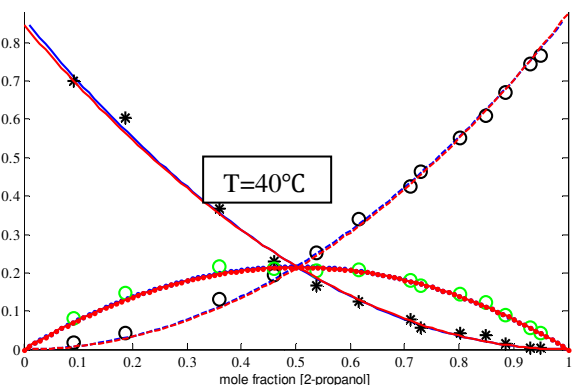
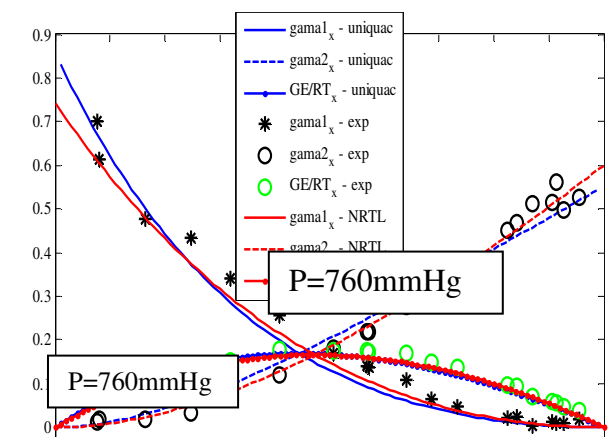


شکل ۳-۲ تعادل مایع - بخار سیستم ۲- پروپانول
(۱) / اتیل استات (۲) در ۷۶۰ میلیمتر جیوه



شکل ۳-۴ انرژی فزونی گیبس و ضرائب فعالیت سیستم
۲- پروپانول (۱) / اتیل استات (۲) در ۷۶۰ میلیمتر جیوه

در الگوریتم ژنتیک چند هدفی داده‌های تجربی به دو قسمت آموزش و تست به نسبت هفتاد به سی تقسیم بندی می شوند. که این نسبت می تواند با توجه به شرایط مساله و تعداد داده های تجربی تغییر کند. در این روش خطای حاصل از داده های آموزش و تست به طور همزمان محاسبه می شوند. و پارامترهای مساله مورد نظر به گونه ای که کمترین خطا را داشته باشیم محاسبه می گردند. که این منظور با توجه به توابع هدف تعریف شده برای مساله امکان پذیر می باشد.



شکل ۳-۳ انرژی فزونی گیبس و ضرائب فعالیت سیستم ۲- پروپانول (۱) / اتیل استات (۲) در ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد

جمع بندی

الگوریتم ژنتیک بدلیل سادگی و دقت بسیار بالا و با کمترین میزان خطا یک روش بسیار مناسب برای محاسبه پارامترهای مدل های ضرائب فعالیت می باشد. نحوه انتخاب پارامترها و همچنین تعداد آنها در محاسبه پارامترها موثر است و انتخاب صحیح آنها به ما برای یافتن پاسخ های صحیح کمک شایانی می کند. مدل های ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفته شده در این تحقیق به منظور بررسی تعادلات مایع - بخار برای سیستم های دوجزئی مناسب می باشند و در مجموع مدل NRTL کارایی بهتری نسبت به مدل UNIQUAC دارد

علائم اختصاری و نمادها

f_i^v : فوگاسیته اجزا در فاز بخار

f_i^l : فوگاسیته اجزا در فاز مایع

Y_i : جزء مولی اجزا در فاز بخار

X_i : جزء مولی اجزا در فاز مایع

φ_i^v : ضریب فوگاسیته اجزا در فاز بخار

P^t : فشار کل سیستم

γ_i^l : ضریب فعالیت اجزا در فاز مایع

φ_i^{sat} : ضریب فوگاسیته اشباع اجزا در فاز مایع

P_i^{sat} : فشار اشباع اجزا در فاز مایع

V_i^l : حجم مولی اجزا در حالت خالص

R : ثابت جهانی گازها

T : دمای سیستم

n : تعداد مول های سیستم

A, B, C: ثوابت آنتوان

G^E : انرژی گیبس اضافی مخلوط

V^E : حجم مولی اضافی

H^E : آنتالپی اضافی

\overline{G}_i^E : انرژی اضافی گیبس اجزا در حالت مخلوط

μ_i : انرژی پتانسیل شیمیایی اجزا

exp : داده‌های تجربی

$model$: داده‌های حاصل از مدل

A_{ij} : پارامترهای برهم‌کنشی

q_i, r_i : پارامترهای ساختاری مدل ترمودینامیکی نظریه شبه شیمیایی جامع

α_{ij} : پارامتر مدل ترمودینامیکی نظریه مخلوط دو مایع غیر تصادفی که معرف نظم در مخلوط می‌باشد

منابع

- [1] W.R. Esposito, C.A. Floudas; "Global Optimization in Parameter Estimation of Nonlinear Algebraic Models via the Error-in-Variables Approach", Ind. Eng. Chem. Res, 37 (1998), pp. 1841-1858.
- [2] P. Englezos, N. Kalogerakis; "Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers", Marcel-Dekker, New York (2001).
- [3] P. Englezos, N. Calogerakis, P.R. Bishnoi; "Simultaneous regression of binary VLE and VLLE data", Fluid Phase Equilibria, 61 (1990), pp. 1-15
- [4] A. Bonilla-Petriciolet et al; "THE PERFORMANCE OF SIMULATED ANNEALING IN PARAMETER ESTIMATION FOR VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM MODELING", Braz. J. Chem. Eng, 24 (2007), pp. 151-162.
- [5] M. Kundu, A. Chitturi; "Prediction of equilibrium solubility of CO₂ in aqueous alkanolamines through differential evolution algorithm", Canadian Journal of Chemical Engineering, 86 (2008), pp. 117-126.
- [6] G. M. Bollas, P. I. Barton, A. Mitsos; "Bi level Optimization Formulation for Parameter Estimation in Vapor-Liquid(-Liquid) Phase Equilibrium Problems", Chemical Engineering Science, 64 (2009), pp. 1768-1783.
- [7] A. L. H. Costa, F. P. T. Da. Silva, F. L. P. Pessoa; "Parameter estimation of thermodynamic models for high-pressure systems employing a stochastic method of global optimization", Braz. J. Chem. Eng., 17 (2000), pp. 349-353
- [8] F. Steyer, K. Sundmacher; "VLE and LLE Data for the System Cyclohexane + Cyclohexene + Water + Cyclohexanol", J. Chem. Eng. Data, 49 (2004), pp. 1675-1681.
- [9] G. Maria; "Adaptive random search and short-cut techniques for process model identification and monitoring", In Proceedings of the FOCAPO98 International Conference on Found, Computer Aided Process Operations, (1998)
- [10] F. Schoen; "Stochastic techniques for global optimization: A survey of recent advances", Journal of Global Optimization, 1(1991), pp. 207-228
- [11] V. Hanagandi, M. Nikolaou; "A hybrid approach to global optimization using a clustering algorithm in a genetic search framework", computers and chemical Engineering, 22 (1998), pp. 1913-1925
- [12] J. H. Holland; "Genetic Algorithms", Research and Science, (1992), pp 38-45
- [13] D. E. Goldberg; "Genetic algorithms in search", optimization and machine learning, Massachusetts Addison-Wesley, (1989).
- [14] J. H. Holland; "Adaption in Natural and Artificial Systems", MIT Press, (1975)
- [15] B. Rahul, K. Gupta; "Multi-Objective Optimization of an Industrial Fluidized-Bed Catalytic Cracking Unit (FCCU) Using Genetic Algorithm (GA) with the Jumping Genes Operator", Computer Chem. Eng., 27 (2003), p. 1785
- [16] C. M. Silva, Biscaia E. C. Jr, "Genetic Algorithm Development for Multi-Objective Optimization of Batch Free-Radical Polymerization Reactors", Computer Chem. Eng, 27(2003), p. 1329
- [17] H. Geyer, P. Ulbig, S. Schulz; "Use of Evolutionary Algorithms for the Calculation of Group Contribution Parameters in Order to Predict thermodynamic Properties: Part 2: Encapsulated Evolution Strategies", Computers & Chemical Engineering, 23 (1999), p. 955

- [18] D. Beasley, D. R. Bull, R. R. Martin; "an Overview of Genetic Algorithms: Part 1, Fundamentals", University Computing, 15 (1993), p. 58
- [19] D. Beasley, D. R. Bull, R. R. Martin; "An Overview of Genetic Algorithms: Part 2 Research topics", J. Univ. Computing, 15 (1993), p. 170
- [20] V.H. Alvarez, R. Larico, Y. Ianos; "Parameter estimation for VLE calculation by global minimization: genetic algorithm", Brazilian Journal of Chemical engineering, 25 (2008), pp. 409-418.
- [21] E. Neau, A. Peneloux, " Estimation of model parameters. Comparison of methods based on the maximum likelihood principle", Fluid Phase Equilibrium, 6 (1981), pp. 1-19.
- [22] G. P. Rangaiah; "Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems", Fluid Phase Equilibrium, 187 (2001), Pp. 83-109.
- [23] J. Wisniak, E. Fishman, R. Shaulitch, "Phase Equilibrium in the Systems Oxolane + Octane and Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether + Hex-1-ene", J. Chem. Eng., 43 (1998), pp. 304-306
- [24] C. Baudilio; "Prediction of Phase Equilibrium for Binary and ternary Mixtures Involving tert-Butyl Methyl Ether and tert-Amyl Methyl Ether", Ind. Eng. Chem. Res, 39 (2000), pp. 767-774
- [25] F. Steyer, K. Sundmacher, "VLE and LLE Data for the System Cyclohexane Plus Cyclohexene Plus Water Plus Cyclohexanol", J. Chem. Eng., 49 (2004), pp. 1675-1681
- [26] H. Renon, J.M. Prausnitz; "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures", AIChE J, 14 (1968), pp. 135-144
- [27] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz; "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", AIChE J., 21 (1975), pp. 116-128.
- [28] H. Ghanadzadeh et al; "Isobaric vapor-liquid phase equilibrium for the binary systems", Fluid Phase Equilibrium, 233 (2005), pp. 123-128
- [29] P. S. MURTI, M. V. WINKLE; " Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Methanol, Ethyl Alcohol, 1-Propanol, 2-Propanol with Ethyl Acetate and 1-Propanol-Water", Industrial and chem. eng., 3 (1958), pp. 72-81
- [30] M. Lecat; Rec. trav. Chem., 45 (1926), p. 620
- [31] R. W. Merriman; J. Chem. SOC, 103 (1913), pp 1790- 1801