

الخلاصة

إن عملية الحصول على قيم دقيقة لخواص إنتران بخار - سائل تعتبر ضرورية جداً لأغراض تتعلق بحسابات تصميم معدات الفصل المختلفة وبعض التطبيقات الصناعية في الهندسة الكيميائية. لذلك تولد السعي لغرض قياس هذه الخواص من معادلات الحالة ومعادلات معامل الفعالية مع العلم إن هذه المعادلات ذات درجة عالية من اللاخطية وكذلك قد نعطي نتائج غير صحيحة عند تطبيقها على الأنظمة الغير مثالية أو القطبية. ولغرض التغلب على هذه المشكلة توجهت الجهود نحو تطوير معادلة الحالة وقوانين الخلط التابعة لها إضافة إلى تطوير طرق التي من شأنها تطوير الحسابات لجعل هذه المعادلة أكثر دقة لتنبؤ خواص إنتران بخار - سائل.

في هذا البحث تمت دراسة إنتران بخار - سائل لمضافات الكازولين تحت ظروف ضغط جوي ثابت لثلاثة من الأنظمة الثلاثية وهي: "2-ميثوكسي-2-مethyl بروبان + إيثانول+2-ميثيل-2-بروبانول"، "إيثانول+2-ميثوكسي-2-مethyl بروبان + اوكتان" و "2-ميثوكسي-2-مethyl بروبان + إيثانول + اوكتان" تم قياسهم في ضغط 101,3 كيلو باسكال . وثلاثة من الأنظمة الثنائية وهي: "إيثانول+2-ميثيل-2-بروبانول"، "2-ميثوكسي-2-مethyl بروبان + إيثانول" و "2-ميثوكسي-2-مethyl بروبان + اوكتان" تم قياسهم في ضغط 101,3 كيلو باسكال. النظام الثنائي "2-ميثوكسي-2-مethyl بروبان + إيثانول" يكون ظاهرة الإيزوتروب (minimum azeotrope) نقاط الإيزوتروب هي $x_1(AZ) = 0.955$ جزء مولي و $T(AZ) = 327.94$ أما الأنظمة الثلاثية والأنظمة الثنائية الباقية لا تكون ظاهرة الإيزوتروب.

كل النقاط اجتازت بنجاح اختبار الدقة والصحة من الناحية الترموديناميكية (thermodynamic consistency) باستخدام طريقة الاختبار لـ (McDermott-Ellis method).

تمت في هذه الدراسة الحسابات لثابت الإنتران (K-values) لإنتران بخار - سائل (VLE) بواسطة ثلاثة طرق: الطريقة الأولى بواسطة معادلة الحالة لـ (modified Soave Redlich and)

(Kwong (SRK) المطورة و معادلة الحالة لـ (modified Peng and Robinson (PR) المطورة

(Redlich and Kwong (SRK) المطورة للطور البخاري مع نماذج معامل الفعالية لـ (NRTL, UNIQUAC and UNIFAC) للطور السائل ومعادلة الحالة لـ (modified Peng and Robinson (PR) المطورة للطور البخاري مع نماذج معامل الفعالية لـ (NRTL, UNIQUAC and UNIFAC) للطور السائل. الطريقة الثالثة استخدمت معادلة الحالة PRSV مع قاعدة خلط جديدة لـ (Wong-Sandler) لكلا الطورين البخاري والسائل. قاعدة الخلط هذه اشتقت من معادلة

Gibbs للطاقة الحرة الذي يعتمد على نموذجي معامل الفعالية لـ NRTL and UNIQUAC. الخواص اللامثالية لكل الطورين البخار والسائل للأنظمة الثنائية والثلاثية قد أخذت بالاعتبار عند أعداد برنامج الحاسبة للتنبؤ بثابت الإثزان (K -values) باستخدام طريقة ($maximum$ likelihood principle) لتقدير أفضل قيم للمعاملات وإن هذه الطريقة تعطي ضماناً من الناحية الرياضية والحسابية لحساب أفضل قيم للمعاملات.

الطريقة الثالثة التي تعتمد على قاعدة الخلط لـ (Wong-Sandler) ومعادلة الحالة لـ (PRSV) مبنية على معادلة الطاقة الحرة الزائدة (G^E) لمعادلة معامل الفعالية لـ (NRTL) أعطت نتائج أكثر دقة للتنبؤ بقيم ثابت (K -values) من الطرق الأخرى للأنظمة الثنائية والثلاثية والتي تحتوي على مركبات لامتثال وقطبية.

أ. النتائج المستحصلة لثلاثة أنظمة ثنائية والتي تحتوي على 71 نقطة لثابت الإثزان (K -values) باستخدام الطريقة الثالثة التي تعتمد على قاعدة الخلط لـ (Wong-Sandler) ومعادلة الحالة لـ (PRSV) مبنية على معادلة الطاقة الحرة الزائدة (G^E) لمعادلة معامل الفعالية لـ (NRTL) تعطي قيم للانحرافات المطلقة المتوسطة الإجمالية (overall average absolute deviations (AAD) والنسبة المئوية لمعدل الانحرافات الإجمالية (overall percentage mean deviations) وهي 0.0232 و 0.8387 على التوالي.

ب. النتائج المستحصلة لثلاثة من الأنظمة الثلاثية والتي تحتوي على 298 نقطة لثابت الإثزان (K -values) من معاملات تم الحصول عليها من الأنظمة الثلاثية باستخدام الطريقة الثالثة التي تعتمد على قاعدة الخلط لـ (Wong-Sandler) ومعادلة الحالة لـ (PRSV) مبنية على معادلة الطاقة الحرة الزائدة (G^E) لمعادلة معامل الفعالية لـ (NRTL) تعطي قيم للانحرافات المطلقة المتوسطة الإجمالية (overall average absolute deviations (AAD) والنسبة المئوية لمعدل الانحرافات الإجمالية (overall percentage mean deviations) وهي 0.011 و 1.387 على التوالي.

ABSTRACT

Obtaining accurate values for vapor-liquid equilibrium (VLE) is very important in the design of separation equipment and some industrial applications in chemical engineering. So in order to obtain accurate properties of VLE attention has been turned to calculate them from equations of state (EOS) and activity coefficient models, noting that those equations of state are strongly nonlinear as well as inaccurate results may be obtained when they are applied to nonideal and polar systems. To overcome these problems efforts were directed to modify or improve EOS and their mixing and combining rules.

In this study, isobaric vapor-liquid equilibrium of gasoline additives for three ternary systems: "*MTBE + Ethanol + 2-Methyl-2-propanol*", "*Ethanol + 2-Methyl-2-propanol + Octane*", and "*MTBE + Ethanol + Octane*" at 101.3 kPa are studied. Furthermore three binary systems: "*ethanol + 2-Methyl-2-propanol*", "*MTBE + Ethanol*", and "*MTBE + Octane*" at 101.3 kPa have been studied.

The binary system "*MTBE + ethanol*" forms minimum boiling azeotrope. The azeotrope data are $x_1(AZ) = 0.955$ mole fraction and $T(AZ) = 327.94$ K. The other ternary systems and the other binary systems do not form azeotrope.

All the data used from [3] and [69] passed successfully the test for thermodynamic consistency using McDermott-Ellis test method.

In this study the calculation of VLE K-values is done by using three methods. The first method uses modified Soave Redlich and Kwong (SRK), modified Peng and Robinson (PR) equations of state for two phases. The second method uses SRK-EOS for vapor phase with (NRTL, UNIQUAC and UNIFAC activity coefficient models for liquid phase) and using PR-EOS for vapor phase with (NRTL, UNIQUAC and UNIFAC activity coefficient models for liquid phase). The third method uses the Wong- Sandler mixing rules and the PRSV-EOS based on G^E of (NRTL and UNIQUAC activity coefficient models).

The non ideality of both vapor and liquid phases for the literature data for the ternary and binary systems have been accounted for in developing of the computer program for predicting VLE K-values using the *maximum likelihood principle* for parameter estimation which provides a mathematical and computational guarantee of global optimality in parameters estimation.

The Wong- Sandler mixing rules and the PRSV- EOS based on excess Gibbs free energy G^E of NRTL activity coefficient model give more accurate results for correlation and prediction of the K-values than other methods for the ternary and binary systems which contain asymmetric and polar compounds.

- a) For the three binary systems of 71 data points the results obtained for VLE K-values use the Wong- Sandler mixing rules and the PRSV- EOS based on G^E of NRTL activity coefficient models, the overall average absolute deviations (AAD) and overall percentage mean deviations are 0.0232 and 0.8387 respectively.
- b) For the three ternary systems of 298 data points the results for VLE K-values use the Wong- Sandler mixing rules and the PRSV- EOS based on G^E of NRTL activity coefficient models, the overall average absolute deviations (AAD) and overall percentage mean deviations are 0.011 and 1.387 respectively.