

داده‌های تعادلی و انرژی گیبس اضافی برای محلول آب و DMAZ در فشار ۴ کیلو پاسکال

شهرام قنبری پاکدهی^{۱*}، حسین روهنده^۲

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۹۰/۱۰/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۴/۲۸)

چکیده

دی متیل آمینو اتیل آزید (DMAZ) جایگزین مناسبی برای مشتقات هیدرازینی در صنایع هوا فضا به‌شمار می‌آید. حساسیت حرارتی DMAZ باعث می‌شود عملیات تقطیر در خلاء برای خالص‌سازی این ماده در اولویت قرار گیرد. نتایج آزمایشات نیز فشار ۴ کیلو پاسکال را شرایط مناسبی در انجام عملیات نشان داده است. در این مقاله رفتار تعادلی محلول دوتایی آب و DMAZ در فشار ثابت ۴ کیلو پاسکال به‌طور تجربی بررسی گردید و داده‌های تعادلی این دو ماده در فشار مذکور به‌دست آمد که با داده‌های نرم‌افزاری شامل معادلات حالات و ضرایب اکتیویته مختلف تعریف شده برای فاز مایع (نظیر NRTL، WILSON، UNIQUAC و...) برای تعیین بهترین معادله مورد استفاده در شبیه‌سازی مقایسه گردید. بررسی‌ها نشان داد که معادله UNIQUAC به‌طور مناسبی رفتار این محلول را پیش‌بینی می‌کند. داده‌های تعادلی مذکور، برای محاسبه انرژی گیبس اضافی محلول استفاده گردید. نتایج نشان داد که محلول انحراف مثبت از حالت ایده آل دارد. نتایج نشان داد که این دو جزء در فشار ۴ کیلو پاسکال در غلظت حدود ۹۶ درصد مولی از آب دارای آزوتروپ است.

کلید واژه‌ها: DMAZ، منحنی تعادلی بخار - مایع، انرژی گیبس اضافی.

۱- مقدمه

ظهور گذاشت که ضمن اینکه مثل سوخت‌های مایع قدیمی کارایی بالایی داشته اما غیر سرطان‌زا و دارای سمیت بسیار کمتر بوده است [۲ و ۳]. این ماده در فاز آلی تولید می‌شود که حاوی مقدار اندکی آب نیز می‌باشد. DMAZ برای مصارف فضایی باید دارای خلوص حداقل ۹۸ درصد

از سال ۱۹۴۹ هیدرازین و مشتقاتش به‌عنوان سوخت‌های پراورزی در صنایع هوا فضا استفاده شده‌اند. با وجود کارایی بالا، این سوخت‌ها سرطان‌زا هستند [۱]. با گذشت زمان و گسترش علم و تکنولوژی، سوخت مایع جدید دی متیل آمینو اتیل آزید^۲ (DMAZ) پا به عرصه

* E-mail: sh_ghanbari73@yahoo.com
3-Dimethyl Aminoethyl Azide

۱- استادیار
۲- کارشناس ارشد

باشد [۲]. حتی الامکان سعی می‌شود که غلظت آن تا ۹۹/۹٪ وزنی افزایش یابد. حساسیت این ماده و خطر تجزیه گروه آزیدی در دماهای بالا باعث می‌گردد تا فرایند خالص‌سازی در دمای نسبتاً پایینی انجام گردد. روش‌های متعددی مثل تقطیر، غشاء، جذب سطحی، کریستالیزاسیون و استخراج مایع-مایع برای خالص‌سازی پیشنهاد شده‌اند که سه روش اول با توجه به مراجع و نیز عملیات مشابه مناسب‌تر به نظر می‌رسند [۷-۴]. از طرفی در میان روش‌های مذکور نیز، تقطیر در خلأ یک روش تجاری مرسوم می‌باشد که مصرف انرژی پایینی دارد. نتایج آزمایشات نیز فشار ۴ کیلو پاسکال را شرایط مناسبی جهت انجام عملیات تقطیر نشان داده است [۸]. برای ارزیابی هرچه بیشتر و گسترش روش تقطیر در مقیاس صنعتی و نیز طراحی هرچه دقیق‌تر فرایند جداسازی، به دست آوردن داده‌های تعادلی این دو ماده (در فشار عملیاتی) امری ضروری به نظر می‌رسد.

حضور بعضی از گروه‌های خاص به خصوص گروه‌های قطبی (نظیر اکسیژن در آب یا نیتروژن در DMAZ) می‌تواند باعث تشکیل محلول غیر ایده‌آل گردد [۹ و ۱۰]. با استفاده از منحنی تعادلی (VLE) می‌توان ضرایب اکتیویته را برای اجزا به دست آورد و میزان انحراف محلول از حالت ایده‌آل را تعیین نمود [۱۱]. مدل‌های مختلفی برای تخمین داده‌های تعادلی سیستم‌های غیر ایده‌آل وجود دارد که برای سیستم‌های جدید ابتدا باید این داده‌ها از روش تجربی به دست آید. از داده‌های تعادلی مذکور می‌توان در تعیین رفتار محلول و محاسبه انرژی گیبس اضافی و نیز تخمین بهترین معادله حالت یا معادله ضریب اکتیویته مناسب در آینده بهره برد. در این مقاله رفتار ترمودینامیکی محلول دوتایی آب و DMAZ در فشار ۴ کیلو پاسکال به طور تجربی بررسی و داده‌های تعادلی این دو ماده در فشار مذکور به دست خواهد آمد و با داده‌های نرم‌افزاری شامل معادلات حالت و معادلات ضرایب اکتیویته مختلف تعریف شده برای فاز مایع (نظیر NRTL، WILSON، UNIQUAC و غیره)، برای تعیین بهترین معادله مورد استفاده در شبیه‌سازی مقایسه خواهد شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تجهیزات و روش کار

برای انجام آزمایشات از DMAZ با خلوص ۹۸/۹۸٪ (تهیه شده در دانشگاه صنعتی مالک اشتر) و آب مقطر استفاده شد. در محاسبات مربوط به آزمایشات تعادلی دانستن معادله مربوط به فشار بخار DMAZ امری ضروری به نظر می‌رسد. از آنجا که اطلاعات در رابطه با این ماده بسیار اندک می‌باشد، لازم است تا به طور تجربی، آزمایشی برای به دست آوردن فشار بخار DMAZ صورت گیرد. بدین منظور سیستم تقطیر ساده‌ای مهیا شد، که شامل ظرف خوراکی بود که توسط یک سه راهی از یک طرف به دماسنج و از طرفی دیگر به کندانسور متصل شده بود. انتهای کندانسور نیز به یک سه راهی خلاء

وصل شد که این سه راهی از یک طرف به پمپ خلاء و از طرفی دیگر به ظرف جمع‌آوری محصول متصل بود (پمپ خلاء مورد نظر می‌تواند خلاءهای مختلفی تا حدود ۲۰ میلی بار ایجاد نماید). روش کار به این صورت بود که حدود ۵۰ میلی لیتر DMAZ خالص در بالنی که در حمام آب قرار داشت و به عنوان ظرف خوراک بود، ریخته شد. سپس هیتری که در قسمت زیرین حمام تعبیه شده بود روشن و کندانسور نیز راه‌اندازی گردید. بدین ترتیب که شیر آب ورودی به کندانسور باز و شیلنگ آب خروجی از آن وارد فاضلاب گردید. سپس پمپ خلاء روشن و روی یک خلاء معین تنظیم گردید (لازم به ذکر است، با توجه به اینکه سیستم تحت خلاء بود باید دقت نمود که برای ایجاد شرایط مناسب خلاء و نیز جلوگیری از هدر رفت گرما، قبل از شروع آزمایش، اتصالات و کل سیستم به خوبی آب بند شده باشند). وقتی اولین قطرات مایع مشاهده می‌شوند، دمای دماسنج نیز به‌طور آنی بالا می‌رود و پس از یک نوسان کوتاه دما ثابت خواهد ماند. در نهایت می‌توان این دما را به عنوان دمای جوش در فشار معین دانست. این آزمایش در فشارهای مختلف انجام گردید.

در واقع، در این آزمایشات وقتی در یک دمای معین، DMAZ شروع به بخار شدن می‌کند می‌توان گفت که در آن دما، فشار سیستم، برابر فشار بخار DMAZ شده است که مولکول‌های آن توانایی فرار از سطح مایع را پیدا کرده‌اند. در نتیجه با آزمایش مذکور می‌توان منحنی و در نهایت معادله فشار بخار DMAZ را به دست آورد [۱۲].

برای به دست آوردن منحنی تعادلی آب و DMAZ نیز دستگاهی مطابق شکل (۱) آماده شد که این دستگاه شامل یک ظرف خوراک (در حمام آب) می‌باشد که به یک رابط چهار دهانه متصل است. سه طرف باقیمانده این رابط از یک سو به دماسنج، از یک طرف به کندانسور و از طرف دیگر به محل نمونه‌گیری از فاز گاز متصل می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشخص است، کندانسور نیز به صورت عمودی در قسمت بالاسری ظرف نصب شده تا بخارها به محل نمونه‌گیری فاز بخار و در نهایت به ظرف خوراک باز گردد. انتهای کندانسور نیز به یک فشارسنج و در نهایت پمپ خلاء وصل می‌گردد. قبل از پمپ نیز تله می‌تواند نصب گردد، ضمن اینکه سیستم باید به خوبی آب بند باشد.

روش کار برای به دست آوردن منحنی‌های تعادلی بخار-مایع به این صورت است که در ابتدا ۳۵ میلی لیتر DMAZ خالص در ظرف خوراک (به حجم ۱۰۰ میلی لیتر) ریخته، کندانسور راه‌اندازی و بعد از برقراری فشار مطلوب در سیستم و ثابت ماندن آن، هیتری نیز روشن شد تا عمل تبخیر و در انتهای آن میعان انجام پذیرد. بخار مایع شده ابتدا وارد محل نمونه‌گیری گاز شده و بعد از پر شدن توسط شیبی که در انتهای آن محل وجود دارد وارد ظرف خوراک گردید.

این پر شدن و خالی شدن چندین بار (حداقل ۱۰ بار) و تا جایی انجام گرفت که از وجود شرایط پایدار در سیستم اطمینان حاصل گردد و

جدول ۱- مراحل افزودن آب و DMAZ در آزمایشات تعادل‌های بخار مایع در فشار ۴ کیلو پاسکال.

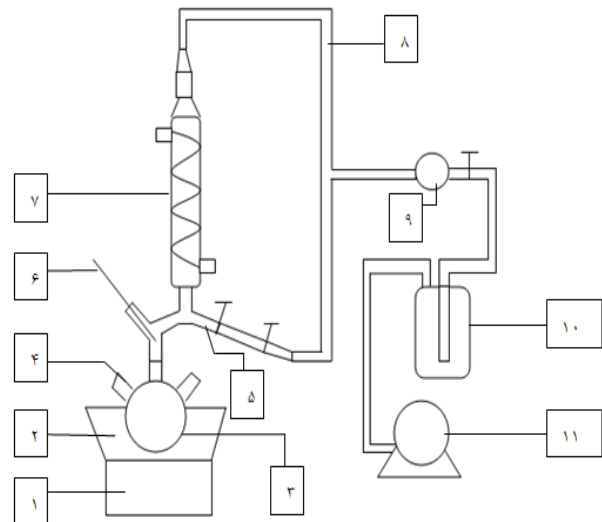
مرحله	حجم آب افزودنی به ۳۵ میلی لیتر DMAZ خالص (mL)	مرحله	حجم DMAZ افزودنی به ۳۵ میلی لیتر آب خالص (mL)
۱	۱	۱	۳
۲	۱	۲	۴
۳	۱	۳	۴
۴	۱	۴	۴
۵	۴	۵	۴
۶	۴	۶	۴
۷	۴	۷	۴
۸	۴	۸	۴
۹	۱۰	۹	۴

درنهایت از منحنی کالیبراسیون ضریب شکست برحسب غلظت‌های آب و DMAZ (که در شکل ۳) آورده شده است، درصد‌های وزنی و درنهایت مولی آب و DMAZ مشخص گردیدند. همچنین نرم‌افزار استفاده شده برای تحلیل داده‌های تعادلی HYSYS 3.2 بود.

۲-۲- روش آنالیز

همان‌طور که بیان شد از دستگاه انکسارسنج^۱ (مدل Optech با چهار رقم اعشار که با نور مرئی کار می‌کند و دارای دقت $\pm 0/001$ می‌باشد) برای تعیین میزان درصد‌های وزنی DMAZ و آب استفاده گردید. بنابراین قبل از انجام آزمایشات تعادلی، لازم است تا نمودار کالیبراسیون برای دستگاه انکسارسنج رسم گردد تا بتوان نمونه‌های تعادلی را آنالیز نمود. برای این کار، ابتدا محلول‌های استاندارد با ترکیب درصد‌های مشخص و دقیق از اجزای DMAZ و آب دیونیزه (با هدایت الکتریکی یک میکروزیمنس) تهیه شد. برای اینکه بتوان مقدار دقیق هر یک از اجزا در محلول را کنترل کرد، ترکیب درصدها به‌طور وزنی تهیه شدند. بدین صورت که از یک جزء خالص شروع نموده و بسته به ترکیب مورد نظر، مقدار لازم از جزء دیگر به آن اضافه شد. مثلاً زمانی که محلول برحسب درصد DMAZ تهیه می‌شود برای اینکه نمودار کالیبراسیون تمامی گستره ۰٪ تا ۱۰۰٪ DMAZ را پوشش دهد محلول اول را آب مقطر در نظر گرفته و برای محلول دوم وزن مشخصی از آب مقطر آماده و مقداری DMAZ به آن افزوده شد تا نسبت وزنی آن نزدیک مقدار مورد نظر گردد. بعد از افزودن DMAZ وزن کل یادداشت و نسبت وزنی به‌طور دقیق به‌دست آید.

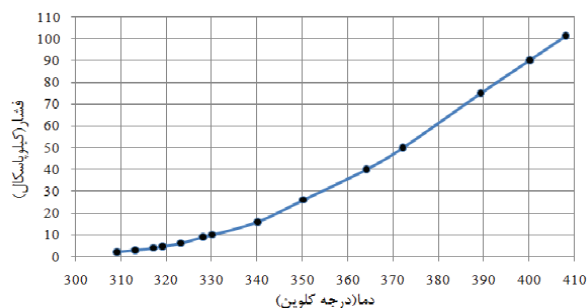
دما برای مدت طولانی ثابت ماند. بعد از مطمئن شدن از این شرایط، ضمن ثبت دمای مایع جمع شده در محل نمونه‌گیری بالایی (به‌عنوان فاز گاز) و ثبت دمای مایع ظرف خوراک (به‌عنوان فاز مایع) از این مایعات نمونه‌برداری و توسط انکسارسنج، درصد وزنی آب و DMAZ موجود در هر یک تعیین گردید. در مرحله بعد، مقداری آب (آب دیونیزه با هدایت الکتریکی یک میکروزیمنس) به خوراک اولیه افزوده شد و آزمایش مجدداً تکرار گردید.



شکل ۱- دستگاه مورد استفاده برای به‌دست آوردن داده‌های تعادلی-
 ۱: هیتر - ۲: حمام آب - ۳: ظرف خوراک - ۴: محل افزودن آب یا DMAZ با سرنگ (و نیز نمونه‌گیری از فاز مایع) - ۵: محل نمونه‌گیری از فاز گاز - ۶: دماسنج - ۷: کندانسور - ۸: شیلینگ رابط با پمپ خلاء - ۹: فشارسنج - ۱۰: ظرف تله یخ - ۱۱: پمپ خلاء.

لازم به‌ذکر است که در ظرف خوراک، در مرحله افزودن آب به خوراک DMAZ خالص و نیز بالعکس (افزودن DMAZ خالص به آب) از هر دو طرف باید تا ۵۰٪ مولی پیش رفت. از این‌رو به‌عنوان مثال اگر ابتدا آزمایشات با DMAZ خالص شروع شود، تا زمانی آب به ظرف خوراک اضافه می‌شود که غلظت نهایی آب ۵۰٪ مولی گردد. برای مقادیر بیشتر، ابتدا آب به ظرف خوراک افزوده و تا زمانی به آن DMAZ خالص اضافه می‌شود که غلظت نهایی DMAZ ۵۰٪ مولی شود. برای مثال در مرحله ۴، ۱ میلی لیتر آب به مجموع آب سه مرحله قبل که به ۳۵ میلی لیتر DMAZ اولیه اضافه شده بود افزوده گردید. با توجه به دانسیته آب (۱ g/cc) و DMAZ (۰/۹۳۳ g/cc) می‌توان درصد مولی را در این مرحله محاسبه نمود که در این حالت درصد مولی آب و DMAZ به ترتیب برابر ۴۳/۷٪ و ۵۶/۳٪ خواهد بود. این آزمایشات (افزودن آب به DAMZ خالص و بالعکس) در چندین مرحله مطابق جدول (۱) صورت گرفته و نتایج یادداشت شدند.

1- Refractometer



شکل ۲- نمودار تغییرات فشار بخار DMAZ با دما.

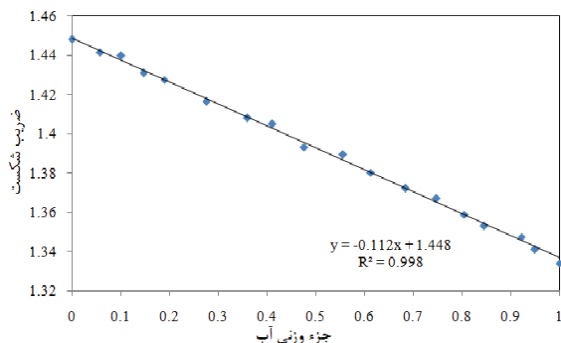
حال می‌توان نمودار بالا را توسط نرم‌افزار MATLAB با معادله آنتوان به صورت $LnP = A - \frac{B}{T(K)+C}$ مطابقت داد که در این صورت پارامترهای A، B و C به ترتیب عبارتند از ۷/۱، ۳۹۹/۴ و ۲۴۶/۸- . در نهایت معادله آنتوان برای فشار بخار DMAZ به صورت رابطه (۱) خواهد بود که در این صورت R2 مربوط به فیت کردن داده‌ها برابر ۰/۹۹۹ می‌باشد.

$$LnP = 7.1 - \frac{399.4}{T - 246.8} \quad (1)$$

لازم به ذکر است، در معادله فشار بخار DMAZ که توسط رابطه (۱) ارائه شده است، پارامتر فشار برحسب کیلو پاسکال و پارامتر دما برحسب کلوین می‌باشد. از معادله مذکور می‌توان در محاسبه فشار بخار DMAZ در دمای تعادل بهره برد.

۳-۲- منحنی کالیبراسیون انکسارسنج

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، قبل از انجام آزمایشات تعادلی، کالیبره کردن انکسارسنج ضروری می‌باشد. بنابراین محلول‌های استاندارد از آب و DMAZ تهیه و آزمایش کالیبره کردن انکسارسنج به روشی که قبلاً ذکر شد انجام پذیرفت. نتایج کالیبراسیون در جدول (۳) آمده است. همچنین نمودار تغییرات ضریب شکست با تغییر درصد وزنی آب در دمای آزمایشگاه در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳- نمودار تغییرات ضریب شکست با تغییر وزنی آب برای محلول آب- DMAZ در دمای ۲۵ °C.

این روند ادامه یافت تا در تمامی گستره ۰٪ تا ۱۰۰٪ محلول‌هایی موجود باشند. محلول نهایی تنها حاوی DMAZ بود. سپس ضریب شکست هر یک از محلول‌ها را توسط انکسارسنج خوانده و نمودار کالیبراسیون (در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) رسم گردید. در نهایت درصد‌های وزنی به‌دست آمده ناشی از ضریب شکست خوانده شده برای نمونه‌ها، به درصد‌های مولی تبدیل و از آن‌ها در رسم نمودارها استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

همان‌طور که بیان شد آزمایشات ابتدا برای به‌دست آوردن معادله فشار بخار DMAZ انجام پذیرفت. در مرحله بعدی برای فراهم کردن شرایط آنالیز، منحنی کالیبراسیون انکسارسنج نیز با کمک ضریب شکست خوانده شده توسط انکسارسنج، برای محلول‌های استاندارد رسم گردید. در نهایت نیز آزمایشات تعادلی برای به‌دست آوردن منحنی تعادلی بخار- مایع صورت پذیرفت و از ترکیب درصد‌های تعادلی به‌دست آمده توسط انکسارسنج در رسم منحنی تعادلی و انجام محاسبات برای تعیین انرژی گیبس اضافی محلول آب و DMAZ استفاده گردید.

جدول ۲- دمای جوش DMAZ در فشارهای مختلف.

فشار (kPa)	دمای تبخیر (K)
۲	۳۰۹/۱۵
۳	۳۱۳/۱۵
۴	۳۱۷/۱۵
۴/۶	۳۱۹/۱۵
۶/۳	۳۲۳/۱۵
۹	۳۲۸/۱۵
۱۰	۳۳۰/۱۵
۱۶	۳۴۰/۱۵
۲۶	۳۵۰/۱۵
۴۰	۳۶۳/۱۵
۵۰	۳۷۱/۱۵
۷۵	۳۹۰/۳۷
۹۰	۴۰۰/۱۵
۱۰۱/۳	۴۰۸/۱۵

۳-۱- معادله فشار بخار DMAZ

بعد از آماده‌سازی و شروع به‌کار کردن سیستم برای مقادیر مختلف فشار، دمای جوش DMAZ به روشی که قبلاً ذکر شد ثبت گردید. نتایج در جدول (۲) آورده شده‌اند. شکل (۲)، نمودار تغییرات فشار بخار DMAZ را با دما نشان می‌دهد.

رسم نمود.

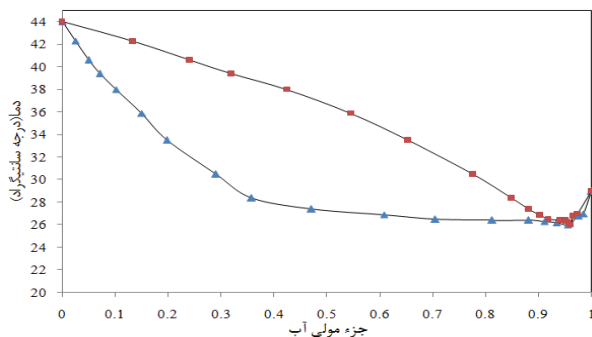
همان‌طور که در شکل بالا مشخص است فاصله زیاد منحنی تعادلی با خط $y = x$ می‌تواند گویای فراریت نسبی بالای این دو ماده باشد. ضمن اینکه این شکل نشان می‌دهد که خالص‌سازی DMAZ (تا نقطه آزنوتروپ) به‌روش تقطیر در فشار ۴ kPa نیاز به مراحل جداسازی بالایی ندارد و چندان دشوار به‌نظر نمی‌رسد.

۳-۴- ضریب فراریت نسبی میانگین

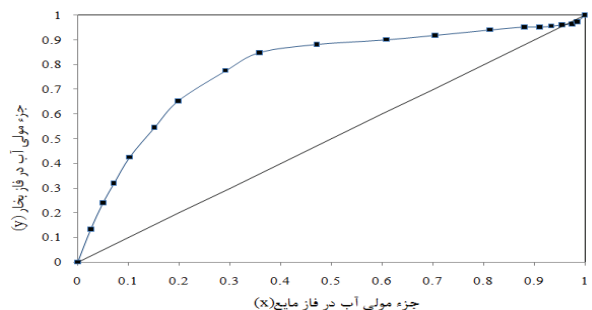
به‌کمک داده‌های تعادلی شکل (۵) و رابطه فراریت به‌صورت

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / x_A}{y_B / x_B} \quad (\text{آب} = \text{DMAZ}, A = \text{آب})$$

نقطه (در محدوده مبنای خلوص مطلوب DMAZ و نقطه آزنوتروپ) مطابق جدول (۵) به‌دست خواهد آمد.



شکل ۴- منحنی‌های حباب و شبنم برای مخلوط آب و DMAZ در فشار ۴ kPa (■- منحنی شبنم، ▲- منحنی حباب).



شکل ۵- منحنی تعادلی بخار-مایع برای مخلوط آب و DMAZ در فشار ۴ kPa.

با استفاده از ضرایب فراریت که در فشار چهار کیلو پاسکال به‌دست آمده‌اند، ضریب فراریت میانگین نیز تقریباً برابر ۵/۳۷ خواهد بود که می‌تواند بر مناسب بودن روش تقطیر برای جداسازی آن‌ها تأکید نماید و گویای جداسازی آسان دو ماده در فشار مذکور باشد. همچنین در صورت استفاده از این روش، منحنی تعادلی به‌دست آمده، خالص‌سازی بیش از ۹۶ درصد مولی DMAZ آب (نقطه آزنوتروپ) را در بالای برج امکان‌پذیر نمی‌داند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با توجه به اینکه ضریب شکست یک خاصیت فیزیکی می‌باشد، نمودار روندی خطی خواهد داشت. در هر حال با در دست داشتن این نمودار، در صورتی که محلولی با ترکیب درصد مجهول وجود داشته باشد، می‌توان ضریب شکست محلول مجهول را خوانده و توسط درون‌یابی از روی نمودار کالیبراسیون، ترکیب درصد (وزنی) آن را مشخص نمود.

جدول ۳- ضریب شکست برای درصدهای وزنی مختلف DMAZ در دمای ۲۵ °C.

DMAZ درصد وزنی	آب درصد وزنی	ضریب شکست (n _D)
۰	۱۰۰	۱/۳۳۴۰
۴/۹۸۶۳	۹۵/۰۳۱۷	۱/۳۴۱۱
۷/۷۹۲۴	۹۲/۲۰۷۶	۱/۳۴۵۵
۱۵/۴۴۰۴	۸۴/۵۵۹۶	۱/۳۵۳۰
۱۹/۴۹۱۶	۸۰/۵۰۸۴	۱/۳۵۹۰
۲۵/۲۲۳۱	۷۴/۷۷۶۹	۱/۳۷۳۲
۳۱/۵۴۶۳	۶۸/۴۵۳۷	۱/۳۷۹۵
۳۸/۷۱۲۹	۶۱/۲۸۷۱	۱/۳۸۶۷
۴۴/۳۷۶۵	۵۵/۶۲۳۵	۱/۳۹۲۳
۵۲/۳۳۴۳	۴۷/۶۶۵۷	۱/۴۰۰۳
۵۸/۸۹۵۴	۴۱/۱۰۴۶	۱/۴۰۶۸
۶۳/۹۸۷۶	۳۶/۰۱۲۴	۱/۴۱۱۹
۷۲/۴۳۹۰	۲۷/۵۶۱۰	۱/۴۲۰۴
۸۰/۹۸۷۰	۱۹/۰۱۳۰	۱/۴۲۸۹
۸۵/۲۶۸۶	۱۴/۷۳۱۴	۱/۴۳۱۰
۸۹/۸۷۷۷	۱۰/۱۲۲۳	۱/۴۳۶۷
۹۴/۵۴۶۱	۵/۷۹۹۱	۱/۴۴۰۵
۱۰۰	۰	۱/۴۴۸۰

۳-۳- منحنی‌های حباب و شبنم و رسم منحنی تعادلی

به‌طوری که آورده شد، در حالت تعادل بین فازهای مایع و بخار مخلوط آب-DMAZ در فشار ۴ کیلو پاسکال، می‌توان از فاز بخار و مایع نمونه‌برداری کرد و ضریب شکست آن‌را توسط دستگاه انکسارسنج خواند. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون می‌توان درصد وزنی آب و DMAZ موجود در هر دو فاز را به‌دست آورد.

درنهایت نیز می‌توان درصدها را با توجه به جرم مولکولی دو ماده به درصد مولی تبدیل نمود که نتایج در جدول (۴) نشان داده شده است. شکل (۴) منحنی‌های مربوط به شبنم و حباب را برای مخلوط آب و DMAZ در فشار ۴ kPa نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل (۴) مشخص است، نمودار بالایی منحنی شبنم و نمودار پایینی منحنی حباب را نشان می‌دهد که می‌توان با کمک آن‌ها منحنی تعادلی بخار و مایع آب و DMAZ را به‌صورت شکل (۵)

جدول ۴- داده‌های تجربی تعادلی بخار-مایع برای آب و DMAZ در فشار ۴ کیلو پاسکال.

دما (°C)	ضریب شکست برای فاز مایع	درصد وزنی آب در فاز مایع	درصد مولی آب در فاز مایع (x)	ضریب شکست برای فاز گاز	درصد وزنی آب در فاز گاز	درصد مولی آب در فاز گاز (y)
۴۴/۰	۱/۴۴۸۰	۰	۰	۱/۴۴۸۰	۰	۰
۴۲/۳	۱/۴۴۷۵	$۴/۰.۳۲۲ \times 10^{-3}$	۰/۰۲۵	۱/۴۴۵۳	۰/۰۲۳۸	۰/۱۳۴
۴۰/۶	۱/۴۴۷۱	$۸/۳۳۳ \times 10^{-3}$	۰/۰۵	۱/۴۴۲۶	۰/۰۴۷۷	۰/۲۴۱
۳۹/۴	۱/۴۴۶۷	۰/۰۱۱۹	۰/۰۷۱	۱/۴۴۰۳	۰/۰۶۸۸	۰/۳۱۹
۳۸	۱/۴۴۶۰	۰/۰۱۷۶	۰/۱۰۲	۱/۴۳۶۳	۰/۱۰۴۰	۰/۴۲۵
۳۵/۹	۱/۴۴۴۹	۰/۰۲۷۳	۰/۱۵۱	۱/۴۳۰۱	۰/۱۵۹۵	۰/۵۴۶
۳۳/۵	۱/۴۴۳۸	۰/۰۳۷۵	۰/۱۹۸	۱/۴۲۲۳	۰/۲۲۹۰	۰/۶۵۳
۳۰/۵	۱/۴۴۱۱	۰/۰۶۰۸	۰/۲۹۱	۱/۴۰۸۴	۰/۳۵۳۵	۰/۷۷۶
۲۸/۴	۱/۴۳۹	۰/۰۸۰۹	۰/۳۵۸	۱/۳۹۵۳	۰/۴۷۰۲	۰/۸۴۹
۲۷/۴	۰/۴۳۴۲	۰/۱۲۳۲	۰/۴۷۱	۱/۳۸۷۶	۰/۵۳۸۹	۰/۸۸۱
۲۶/۹	۱/۴۲۵۹	۰/۱۹۶۷	۰/۶۰۸	۱/۳۸۱۶	۰/۵۹۲۳	۰/۹۰۲
۲۶/۵	۱/۴۱۷۳	۰/۲۷۳۹	۰/۷۰۵	۱/۳۷۶۱	۰/۶۴۱۷	۰/۹۱۹
۲۶/۴	۱/۴۰۲۵	۰/۴۰۵۴	۰/۸۱۲	۱/۳۶۷۸	۰/۷۱۵۷	۰/۹۴۱
۲۶/۴	۱/۳۸۷۶	۰/۵۳۸۹	۰/۸۸۱	۱/۳۶۳۵	۰/۷۵۳۹	۰/۹۵۱
۲۶/۳	۱/۳۷۸۸	۰/۶۱۷۷	۰/۹۱۱	۱/۳۶۳۱	۰/۷۵۷۹	۰/۹۵۲
۲۶/۲	۱/۳۷۰۶	۰/۶۹۰۸	۰/۹۳۴	۱/۳۶۰۸	۰/۷۷۸۴	۰/۹۵۷
۲۶	۱/۳۶۱۷	۰/۷۷۰۱	۰/۹۵۵	۱/۳۵۳۸۹	۰/۷۹۵۵	۰/۹۶۱
۲۶/۸	۱/۳۵۱۶	۰/۸۶۰۲	۰/۹۷۵	۱/۳۵۱۶۹	۰/۸۱۳۲	۰/۹۶۵
۲۷	۱/۳۴۵۹	۰/۹۱۲۰	۰/۹۸۵	۱/۳۵۲۱	۰/۸۵۵۴	۰/۹۷۴
۲۹	۱/۳۳۶۰	۱	۱	۱/۳۳۶۰	۱	۱

۳-۵- مقایسه داده‌های تعادلی تجربی با داده‌های نرم‌افزاری

برای اینکه از داده‌های به‌دست آمده در آزمایشات و نیز منحنی تعادلی مربوطه، بتوان تا حدی مشخص نمود بهترین معادله حالتی که محلول دو جزیی مذکور از آن تبعیت کند چیست، ابتدا DMAZ در نرم‌افزار HYSYS تعریف و فرایندی شبیه‌سازی شد تا به کمک آن منحنی شبنم و حباب و در نهایت y و x منحنی تعادلی به‌دست آید تا با منحنی تعادلی به‌دست آمده از طریق تجربی مقایسه گردد. نتایج برای بعضی معادلات حالت و مدل‌های ضریب اکتیویته، در شکل‌های (۸-۶) آمده است که می‌توان آنها را با نتایج تجربی مقایسه نمود. همان‌طور که در شکل‌های (۸-۶) نمایان است به‌نظر می‌رسد از بین معادلات حالت و نیز مدل‌های ضرایب اکتیویته مختلف، مدل ضریب اکتیویته UNIQUAC برای محلول تا حدی بهتر از سایر مدل‌ها بوده و هم‌خوانی بیشتری دارد.

جدول ۵- ضرایب فراریت نسبی محلول آب و DMAZ در فشار ۴ kPa.

No	x_A	y_A	α_{AB}
۱	۰/۰۱۰	۰/۰۴۰	۴/۱۲۵
۲	۰/۰۲۵	۰/۱۳۴	۶/۰۳۴
۳	۰/۰۵	۰/۲۴۱	۶/۰۳۳
۴	۰/۰۷۱	۰/۳۱۹	۶/۱۲۹
۵	۰/۱۰۲	۰/۴۲۵	۶/۵۰۷
۶	۰/۱۵۱	۰/۵۴۶	۶/۷۶۱
۷	۰/۱۹۸	۰/۶۵۳	۷/۶۲۲
۸	۰/۲۹۱	۰/۷۷۶	۷/۹۷۵
۹	۰/۳۵۸	۰/۸۴۹	۱۰/۰۸۰
۱۰	۰/۴۷۱	۰/۸۸۱	۸/۳۱۵
۱۱	۰/۶۰۸	۰/۹۰۲	۵/۹۳۴
۱۲	۰/۷۰۵	۰/۹۱۹	۴/۷۴۷
۱۳	۰/۸۱۲	۰/۹۴۱	۳/۶۹۲
۱۴	۰/۸۸۱	۰/۹۵۱	۲/۶۲۱
۱۵	۰/۹۱۱	۰/۹۵۲	۱/۹۳۷
۱۶	۰/۹۳۴	۰/۹۵۷	۱/۵۷۲
۱۷	۰/۹۵۵	۰/۹۶۱	۱/۱۶۱

۳-۶- تعیین ضرایب اکتیویته و انرژی گیبس اضافی به کمک داده‌های منحنی تعادلی

۳-۶-۱- ضرایب اکتیویته

برای یک مخلوط دو جزئی در حالت تعادل و برابری فوگاسیته‌های هر جزء در دو فاز می‌توان نوشت [۱۳]:

$$\hat{F}_i^l = \hat{F}_i^v \rightarrow x_i f_i \gamma_i = y_i \phi_i^v P \quad (2)$$

برای فوگاسیته مایعات (با حجم ویژه ثابت) نیز می‌توان نوشت:

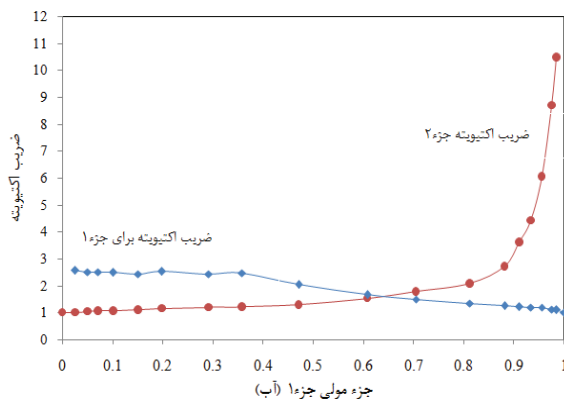
$$f_i = f_i^{sat} \exp\left(\frac{(P - p_i^{sat})V}{RT}\right) = p_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left(\frac{(P - p_i^{sat})V}{RT}\right) \quad (3)$$

با توجه به اینکه فشار عملیاتی کل (P) بسیار پایین می‌باشد، می‌توان فاز بخار را ایده‌آل و ضریب فوگاسیته در فاز بخار (ϕ_i^v) را در رابطه (۲) برابر یک و از ترم $\exp\left(\frac{(P - p_i^{sat})V}{RT}\right)$ (ضریب پوینتینگ^۱) نیز در رابطه (۳) صرف نظر کرد. از طرفی با توجه به کوچک بودن فشار اشباع می‌توان ضریب فوگاسیته اشباع در فاز مایع (ϕ_i^{sat}) را نیز برابر یک فرض نمود [۱۴]. بنابراین با توضیحات مذکور از رابطه (۲ و ۳) می‌توان نوشت:

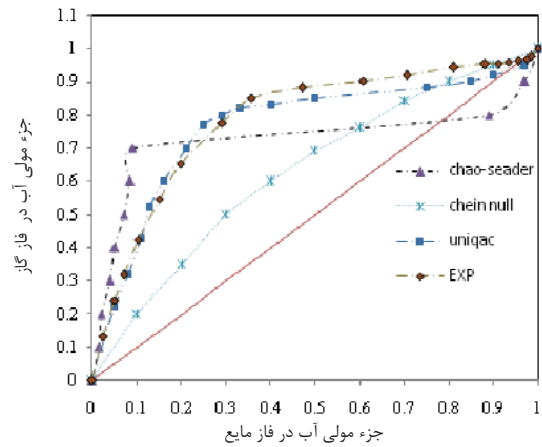
$$y_i P = x_i \gamma_i p_i^{sat} \rightarrow \gamma_i = \frac{y_i P}{x_i p_i^{sat}} \quad (4)$$

در نهایت با توجه به رابطه (۴) و داده‌های فشار بخار برای آب در جدول بخار [۱۵] و DMAZ از رابطه (۱)، داده‌های ضرایب اکتیویته مطابق جدول (۶) به دست خواهند آمد.

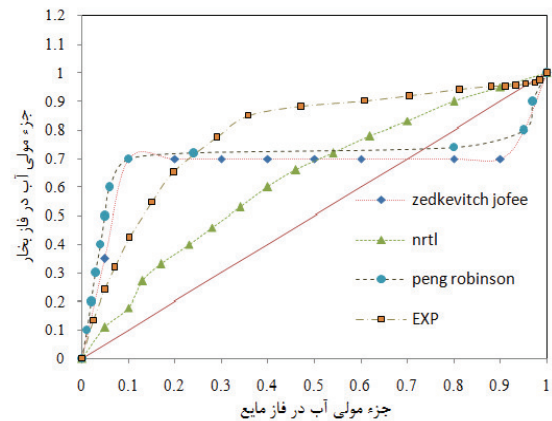
با کمک جدول (۶) می‌توان ضرایب اکتیویته اجزاء را برحسب جزء مولی آب (جزء ۱) مطابق شکل (۹) رسم کرد که می‌تواند گویای انحراف مثبت محلول از حالت ایده‌آل نیز باشد.



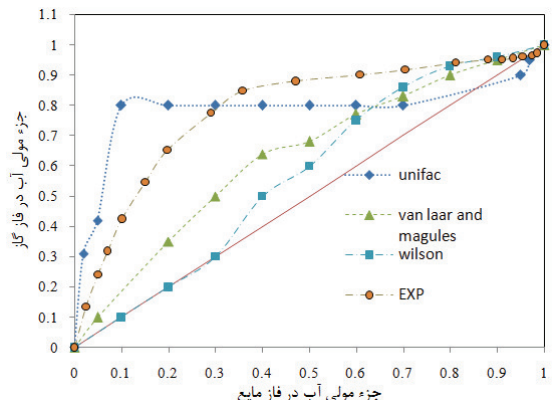
شکل ۹- داده‌های تجربی برای ضرایب اکتیویته محلول دوجزیی آب و DMAZ.



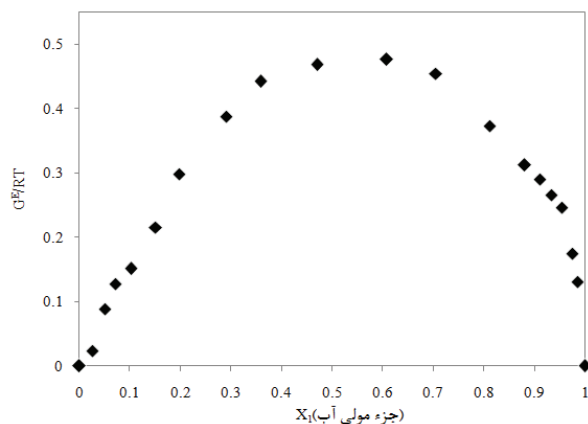
شکل ۶- مقایسه نتایج داده‌های تعادلی تجربی با داده‌های نرم‌افزار HYSIS در فشار ۰.۴ kPa.



شکل ۷- مقایسه نتایج داده‌های تعادلی تجربی با داده‌های نرم‌افزار HYSIS در فشار ۰.۴ kPa.



شکل ۸- مقایسه نتایج داده‌های تعادلی تجربی با داده‌های نرم‌افزار HYSIS در فشار ۰.۴ kPa.



شکل ۱۰- داده‌های تجربی انرژی گیبس اضافی برای محلول دو جزئی آب و DMAZ در فشار ۴ kPa.

شکل بالا گویای انحراف مثبت محلول از حالت ایده آل می‌باشد و نشان می‌دهد در حدود ترکیب درصد معینی نیروی جاذبه بین مولکول‌های مختلف دو جزء سازنده ضعیف‌تر از نیروی جاذبه بین مولکول‌های مشابه یک جزء است. لازم به ذکر است از داده‌ها و نمودار بالا نیز می‌توان در آینده برای تشخیص معادله ضریب اکتیویته مناسب برای محلول مذکور بهره برد.

از طرفی اگر M مقدار خاصیت برای یک مول از محلول باشد برای خواص فزونی رابطه به صورت زیر خواهد بود:

$$M^E = M^{Real} - M^{ideal} \quad (5)$$

بنابراین برای انرژی گیبس اضافی می‌توان نوشت:

$$g^E = \Delta g_{real} - \Delta g_{ideal} \quad (6)$$

از طرفی برای Δg_{real} و Δg_{ideal} مخلوط می‌توان نوشت:

$$\Delta g_{real}/RT = \sum x_i \ln a_i \quad (7)$$

$$\Delta g_{ideal}/RT = \sum x_i \ln x_i \quad (8)$$

در رابطه (۷)، a_i اکتیویته جزئی برای جزء i است که اگر بر درصد مولی آن جزء تقسیم گردد همان ضریب اکتیویته را خواهد داد. با توضیح مذکور و با استفاده از روابط (۸-۶) رابطه زیر به دست می‌آید:

$$g^{E/RT} = \sum x_i \ln(a_i/x_i) = \sum x_i \ln(\gamma_i) \quad (9)$$

در انتها با کمک رابطه (۹) و جدول (۶) می‌توان انرژی گیبس اضافی ($g^{E/RT}$) را محاسبه نمود که نتایج در جدول (۷) آمده است. با کمک جدول (۷) می‌توان $g^{E/RT}$ را برحسب درصد مولی آب در فاز مایع مطابق شکل (۱۰) رسم نمود.

جدول ۶- داده‌های تجربی برای ضرایب اکتیویته آب و DMAZ در فشار ۴ kPa.

دما (°C)	فشار بخار آب (kPa)	فشار بخار DMAZ (kPa)	درصد مولی آب در فاز مایع (x_1)	درصد مولی آب در فاز گاز (y_1)	ضریب اکتیویته برای جزء ۱	ضریب اکتیویته برای جزء ۲
۴۴	۹/۱۵۲	۴/۰۸۵	۰	۰	-	۱
۴۲/۳	۸/۳۷۷	۳/۵۴۷	۰/۰۲۵	۰/۱۳۴	۲/۵۵۹	۱/۰۰۱
۴۰/۶	۷/۶۶	۳/۰۵۷	۰/۰۵	۰/۲۴۱	۲/۵۱۶	۱/۰۴۵
۳۹/۴	۷/۱۸۵	۲/۷۴	۰/۰۷۱	۰/۳۱۹	۲/۵۰۱	۱/۰۷
۳۸	۶/۶۶۵	۲/۳۹۹	۰/۱۰۲	۰/۴۲۵	۲/۵	۱/۰۶۷
۳۵/۹	۵/۹۴۴	۱/۹۴۳	۰/۱۵۱	۰/۵۴۶	۲/۴۳۳	۱/۱
۳۳/۵	۵/۲۰۵	۱/۵	۰/۱۹۸	۰/۶۵۳	۲/۵۳۴	۱/۱۵۳
۳۰/۵	۴/۳۹۴	۱/۰۵۲	۰/۲۹۱	۰/۷۷۶	۲/۴۲۷	۱/۲۰۱
۲۸/۴	۳/۸۴۸	۰/۷۸۱	۰/۳۵۸	۰/۸۴۹	۲/۴۶۵	۱/۲۰۴
۲۷/۴	۳/۶۷۳	۰/۶۹۹	۰/۴۷۱	۰/۸۸۱	۲/۰۳۷	۱/۲۸۷
۲۶/۹	۳/۵۶۷	۰/۶۵۲	۰/۶۰۸	۰/۹۰۲	۱/۶۶۳	۱/۵۳۳
۲۶/۵	۳/۴۸۴	۰/۶۱۶	۰/۷۰۵	۰/۹۱۹	۱/۴۹۶	۱/۷۸۲
۲۶/۴	۳/۴۶۳	۰/۶۰۷	۰/۸۱۲	۰/۹۴۱	۱/۳۳۸	۲/۰۶۸
۲۶/۴	۳/۴۶۳	۰/۶۰۷	۰/۸۸۱	۰/۹۵۱	۱/۳۴۶	۲/۷۱۳
۲۶/۳	۳/۴۴۳	۰/۵۹۸	۰/۹۱۱	۰/۹۵۲	۱/۲۱۴	۳/۶۰۷
۲۶/۲	۳/۴۲۳	۰/۵۸۹	۰/۹۳۴	۰/۹۵۷	۱/۱۹۷	۴/۴۲۴
۲۶	۳/۳۸۳	۰/۵۷۲	۰/۹۵۵	۰/۹۶۱	۱/۱۸۹	۶/۰۶
۲۶/۸	۳/۵۲۵	۰/۶۴۴	۰/۹۷۵	۰/۹۶۵	۱/۱۲۳	۸/۶۹۵
۲۷	۳/۵۸۸	۰/۶۶۱	۰/۹۸۵	۰/۹۷۴	۱/۱۰۲	۱۰/۴۸
۲۹	۴/۰۳۱	۰/۸۶۸	۱	۱	۱	-

جدول ۷- انرژی گیبس اضافی برای محلول آب و DMAZ در فشار ۴ kPa.

دما(°C)	درصد مولی آب در فاز مایع(X ₁)	ضریب اکتیویته برای جزء ۱	ضریب اکتیویته برای جزء ۲	$g^{E/RT}$
۴۴/۰	۰	-	۱	۰
۴۲/۳	۰/۰۲۵	۲/۵۵۹	۱/۰۰۱	۰/۰۲۴
۴۰/۶	۰/۰۵	۲/۵۱۶	۱/۰۴۵	۰/۰۸۷۹
۳۹/۴	۰/۰۷۱	۲/۵۰۱	۱/۰۷	۰/۱۲۷
۳۸	۰/۱۰۲	۲/۵	۱/۰۶۷	۰/۱۵۱
۳۵/۹	۰/۱۵۱	۲/۴۳۳	۱/۱	۰/۲۱۵
۳۳/۵	۰/۱۹۸	۲/۵۳۴	۱/۱۵۳	۰/۲۹۸
۳۰/۵	۰/۲۹۱	۲/۴۲۷	۱/۲۰۱	۰/۳۸۷
۲۸/۴	۰/۳۵۸	۲/۴۶۵	۱/۲۰۴	۰/۴۴۲
۲۷/۴	۰/۴۷۱	۲/۰۳۷	۱/۳۸۷	۰/۴۶۸
۲۶/۹	۰/۶۰۸	۱/۶۶۳	۱/۵۳۳	۰/۴۷۶
۲۶/۵	۰/۷۰۵	۱/۴۹۶	۱/۷۸۲	۰/۴۵۴
۲۶/۴	۰/۸۱۲	۱/۳۳۸	۲/۰۶۸	۰/۳۷۳
۲۶/۴	۰/۸۸۱	۱/۲۴۶	۲/۷۱۳	۰/۳۱۲
۲۶/۳	۰/۹۱۱	۱/۲۱۴	۳/۶۰۷	۰/۲۹
۲۶/۲	۰/۹۳۴	۱/۱۹۷	۴/۴۲۴	۰/۲۶۶
۲۶	۰/۹۵۵	۱/۱۸۹	۶/۰۶	۰/۲۴۶
۲۶/۸	۰/۹۷۵	۱/۱۲۳	۸/۶۹۵	۰/۱۷۴
۲۷	۰/۹۸۵	۱/۱۰۲	۱۰/۴۸	۰/۱۳۱
۲۹	۱	۱	-	۰

۴- نتیجه گیری

خالص سازی DMAZ از محلول آبی آن با روش تقطیر در فشار ۴ کیلو پاسکال انجام شد. نتایج آزمایشات انجام شده در پیش بینی رفتار تعادلی این محلول نشان داد که این دو جزء در فشار مذکور در غلظت حدود ۹۶ درصد مولی آب دارای آزوتروپ می باشد. از طرفی فاصله زیاد منحنی تعادلی از خط $y=x$ گویای فراریت بالای محلول بوده که (در بازه ۰ تا ۹۶ درصد مولی آب) برابر ۵/۳۷ اندازه گیری شده است. ضمن اینکه مقایسه داده های تعادلی با داده های تعادلی نرم افزار HYSYS نشان داد در صورت شبیه سازی این فرایند با نرم افزار، انتخاب معادله ضریب اکتیویته UNIQUAC نسبت به معادلات دیگر مثل NRTL، WILSON و غیره برای فاز مایع در اولویت قرار می گیرد. در نهایت از داده های تعادلی و نیز معادله فشار بخار به دست آمده در محاسبه ضرایب اکتیویته و انرژی گیبس اضافی استفاده گردید که نتایج گویای انحراف مثبت محلول از حالت ایده آل و حاکی از آن است که در حدود ترکیب درصد معینی نیروی جاذبه بین مولکول های مختلف دو جزء سازنده ضعیف تر از نیروی جاذبه بین مولکول های مشابه یک جزء خواهد بود.

مراجع

- [1] Mellor, B. "A Preliminary Technical Review of DMAZ: A Low-Toxicity Hypergolic Fuel."; Proc. 2nd Int. Conference on Green Propellants for Space Propulsion, Cagliari, Sardinia, Italy, 2004.
- [2] Green, B.; McClure, M. B.; Johnson, H. T. "Destruction or Decomposition of Hypergolic Chemicals in a Liquid Propellant Testing Laboratory."; Chemical Health & Safety, 2004, 7-12.
- [3] Lau, A.; Crittenden, B. D.; Field, R. W. "Enhancement of Liquid Phase Adsorption Column Performance by Means of Oscillatory Flow and Experimental Study."; Separation and Purification Technology 2004, 35, 113-124.
- [4] Lalik, E. R.; Rakoczy, J.; Groszek, A. "Micro Calorimetric Study of Sorption of Water and Ethanol in Zeolites 3A and 5A."; Catal. Today 2006, 114, 242-247.
- [5] Qiu, W.; Kosuri, M.; Zhou, F.; Koros, W. J. "Dehydration of Ethanol-Water Mixtures Using Asymmetric Hollow Fiber Membranes from Commercial Polyimides."; J. Membr. Sci. 2009, 327, 96-103.
- [6] Satyanarayana, S. V.; Bhattacharya, P. K. "Pervaporation of Hydrazine Hydrate: Separation Characteristics of Membranes with Hydrophilic to Hydrophobic Behavior."; J. Membr. Sci. 2004, 238, 103-115.
- [7] روهنده، حسین؛ قنبری پاکدهی، شهرام؛ صنایعی، حمیدرضا؛ خدائی، معصومه "شرایط بهینه برای خالص سازی DMAZ به روش تقطیر در خلأ در مقیاس آزمایشگاهی"، مجله علمی- ترویجی مواد پراثری، سال هفتم، شماره ۳، پیاپی ۱۵، ص ۴۴-۳۷، زمستان ۱۳۹۰.
- [8] Kraemer, K.; Kossack, S.; Marquardt, W. "Efficient Optimization-Based Design of Distillation Processes for Homogeneous Azeotropic Mixtures."; Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 6749-6764.
- [9] Pereiro, A. B.; Rodriguez, A. "Separation of Ethanol-Heptane
- [1] Klapotk, T. M. "Chemistry of High-Energy Materials.", De Gruyter. 2011, 49.

- [13] Smith, J. M.; Van Ness, H. C. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics."; 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [14] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria."; 3th ed, Prentic-Hall, 1998.
- [15] Smith, J. M.; Van Ness, H. C. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics."; McGraw-Hill Book Company: New York, 1987.
- Azeotropic Mixtures by Solvent Extraction with an Ionic Liquid."; Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 1579–1585.
- [11] Simoni, L. D. ; Ficke, L. E.; Lambert, C. A.; Stadtherr, M. A.; Rennecke, J. F. "Measurement and Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquid Systems."; Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 3893–3901.
- [12] Krell, E. "Handbook of Laboratory Distillation."; 2th ed, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1982.