فصلنامه تحقیقات مکانیک کاربردی
جلد ۳، شماره ۲، ص‌ص ۱۷ الی ۲۲، پائیز ۱۳۹۰
تاریخ دریافت: ۹۰/۰۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۲۲

اندازه‌گیری دمای اشتعال مخلوط‌های دوجزئی و مقایسه نتایج حاصل با مقادیر پیش‌بینی شده از مدل‌های Liaw و White

تورج خلیلی بروجنی- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس
عبدالصمد زرین قلم- دانشیار و هیئت علمی دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی.

E-mail: tooraj.khalili@yahoo.com

چکیده: در فرآیند های شیمیایی یکی از پارامتر های اساسی در آنالیز خطر وافزایش ایمنی صنعتی و محیط زیستی، دمای اشتعال سوخت ها و ترکیبات اشتعال پذیر می باشد. در این تحقیق با استفاده از دستگاه Tag Closed Cup با روش استاندارد ASTM D3941 دمای اشتعال سه مخلوط دو جزئی اندازه گیری گردید. دمای اشتعال مخلوط ها با فرض مخلوط ایده آل با استفاده از مدل White و نیز فرض مخلوط غیر ایده آل با استفاده از مدل Liaw محاسبه گردید. در مدل Liaw از مدل UNIFAC جهت محاسبه ضریب فعالیت استفاده شده است. با مقایسه نتایج حاصل از آزمایش و مقادیر محاسبه شده مشاهده گردید که مدل White، مدل مناسبی جهت محاسبه دمای اشتعال هیچ یک از مخلوط های دو جزئی نبوده است همچنین مدل Liaw جهت تعیین دمای اشتعال مخلوط های دو جزئی با حلالیت کامل مناسب می باشد اما برای مخلوط هایی که دارای حلالیت جزئی می باشند در تمامی دامنه غلظت مخلوط مناسب نمی باشند.

واژه های کلیدی: دمای اشتعال، ضریب فعالیت، مدل UNIFAC، مخلوط دو جزئی.

Determination the flash point of the binary mixtures and comparing results with data calculated by White and Liaw models

T .Khalili Boroujeny, M. S. Student, the Faculty of Chem. Eng., Trbiat Modares University
A. Zarringhalam, the Faculty of Chem. Eng., Trbiat Modares University

Abstract: Flash point of flammable compounds and fuels is one of the major characteristics for analyze the hazard and industrial and environmental safety in the chemical processes. In this study the flash point of three binary mixtures was measured by Tag Closed Cup apparatus using ASTM D3941. The flash point of the mixtures was calculated by ideal mixture assumption using the White model and non ideal mixture using Liaw model. In the Liaw model the UNIFAC model was applied to calculate the activity coefficient. Comparing the measured flash point with the calculated data shows that the White model is not the proper model to calculated the flash point of the mixtures also the Liaw model is proper of total miscible mixture and for mixtures with partial miscibility is not proper for the whole mole fraction range.

Key words: Flash Point, Activity coefficient, UNIFAC Model, Binary mixture..

۱- مقدمه

در فرآیندهای شیمیایی جهت بالا بردن ضریب ایمنی همواره نیازمند تعیین مشخصات اشتعال پذیری ترکیبات می باشیم. از جمله پارامترهای اشتعال پذیری به دمای اشتعال می توان اشاره نمود. دمای اشتعال حداقل دمایی است که در آن دما مقدار بخار تولید شده مخلوط با هوا حد پایین اشتعال پذیری را ایجاد کند[۱]. خواص اشتعال پذیری ترکیبات را به دو روش اندازه گیری به روش تجربی و یا استفاده از مدل‌های تئوری می توان بدست آورد. اندازه گیری دمای اشتعال به روش تجربی به دو روش کلی محفظه باز و محفظه بسته صورت می گیرد[۱].

مدل های متنوعی جهت محاسبه دمای اشتعال ترکیبات ارائه شده است. از جمله مدل های تئوری جهت محاسبه دمای اشتعال می توان به مدل های پیشنهادی Liaw [2] , White [۳] اشاره نمود. هر دو این مدل‌ها از قانون Le Chatelier [1] بدست آمده اند و تنها در فرضیات محاسبه متفاوت می باشند.

۲- تئوری محاسبه

بر اساس قانون Le Chatelier دمای اشتعال مخلوط دمایی می باشد که رابطه زیر برقرار گردد [۱]:

$$\sum_i \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \qquad (۱)$$

در رابطه بالا y_i غلظت جزء i در فاز بخار در دمای سیستم می باشد و LFL_i بیانگر حد پایین اشتعال پذیری جزء i می باشد. بنابراین دمایی که در رابطه (۱) صدق کند را می توان به عنوان دمای اشتعال مخلوط ماده اشتعال پذیر در نظر گرفت.

بر اساس تعریف حد اشتعال پذیری، حد پائین اشتعال پذیری ماده خالص با فرض تعادل بخار و مایع با فشار بخار جزء i در دمای اشتعال متناسب است[۳].

$$LFL_i = \frac{p_{i,fp}^{sat}}{p} \qquad (۲)$$

که p در این رابطه فشار محیط و $p_{i,fp}^{sat}$ فشار بخار جزء i در دمای اشتعال می باشد

White و همکارانش در سال۱۹۹۷ با فرض عدم تأثیر دما بر حدود اشتعال پذیری و فرض مخلوط ایده آل مدل خود را به صورت زیر پیشنهاد دادند [۲]:

$$\sum_i \frac{x_i p_i^{sat}}{p_{i,fp}^{sat}} = 1 \qquad (۳)$$

Liaw و همکارانش در سال ۲۰۰۳ با فرض عدم تأثیر دما بر حدود اشتعال پذیری و برقراری تعادل بین فازهای مایع و بخار در دما و فشار سیستم و در نظر گرفتن رفتار غیر ایده آل در فاز مایع مدلی را جهت پیش بینی دمای اشتعال مخلوط به صورت زیر پیشنهاد کردند[۳].

$$\sum_i \frac{x_i \gamma_i p_i^{sat}}{p_{i,fp}^{sat}} = 1 \qquad (٤)$$

معادله (٤) را برای مخلوط دو جزئی اشتعال پذیر به صورت زیر می توان در نظر گرفت:

$$\frac{x_1 \gamma_1 p_1^{sat}}{p_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 p_2^{sat}}{p_{2,fp}^{sat}} = 1 \qquad (٥)$$

در صورتی که مخلوط مایع دارای رفتار ایده آل باشد ضریب فعالیت برای هر فاز برابر یک می باشد و لذا رابطه (٥) به صورت زیر نوشته می شود.

$$\frac{x_1 p_1^{sat}}{p_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 p_2^{sat}}{p_{2,fp}^{sat}} = 1 \qquad (٦)$$

رابطه (٦) مشابه مدل پیشنهادی White برای محاسبه دمای اشتعال مخلوط دوجزئی ایده آل با دو جز اشتعال پذیر می باشد.

رابطه (٤) برای مخلوط دو جزئی دارای تنها یک جز اشتعال پذیر را به صورت می باشد[٤].

$$\frac{x_2 \gamma_2 p_2^{sat}}{p_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (۷)$$

که در رابطه (۷) زیر نویس دو مربوط به جزء اشتعال پذیر می باشد.

در روابط بالا فشار بخار جز خالص را می توان از معادله آنتوان محاسبه نمود و ضریب فعالیت با استفاده از مدل‌های محاسبه ضریب فعالیت استفاده نمود که در این تحقیق از مدل UNIFAC [۵] استفاده شده است.

۳- روش انجام آزمایش

در این تحقیق از دستگاه اندازه گیری Tag closed cup با روش استاندارد ASTM D3941 [٦] موسوم به روش محفظه بسته تعادلی جهت اندازه گیری دمای اشتعال مخلوط های مورد مطالعه استفاده شده است.

در انجام این تحقیق از نرمال آمیل الکل محصول شرکت مرک با خلوص ۹۸ درصد و سیکلو هگزانون محصول شرکت مرک با خلوص ۹۹ درصد استفاده شده است. آب مورد استفاده در این تحقیق از دستگاه خالص سازی مدل D4742 ساخت شرکت Barnsteed تهیه شده است. براساس استاندارد ASTM D3941 حجم نمونه مورد آزمایش ۵۰ میلی لیتر می باشد که با استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقت چهار رقمی، جرم مورد نظر هر یک از اجزا، متناسب با نسبت مولی مورد نظر در حجم ۵۰ میلی لیتر اندازه گیری شد.

٤- بحث و نتایج:

٤-۱- مخلوط دو جزئی آب + نرمال آمیل الکل

این مخلوط دارای یک جزء اشتعال پذیر و یک جزء غیر قابل اشتعال می باشد. دمای اشتعال نرمال آمیل الکل ٤۹ درجه سانتیگراد می باشد. مقادیر تجربی دمای اشتعال در مقایسه با مقادیر محاسبه شده با استفاده از مدل های تئوری در شکل (۱) و مقادیر خطا در جدول (۱) نشان داده شده است.

همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است با اضافه نمودن آب به مخلوط تا غلظت ۰/٦ درصد مولی نرمال آمیل الکل، دمای اشتعال مخلوط افزایش می یابد و سپس دمای اشتعال مقدار ثابتی می گردد و با افزایش بیشتر آب به مخلوط دیگر دمای اشتعال افزایش نمی یابد. ترکیب درصدی که دمای اشتعال ثابت می گردد ترکیب درصدی می باشد که مخلوط آب و نرمال آمیل الکل تشکیل مخلوط دوفازی مایع (آلی – آبی) می دهند و لذا با افزایش بیشتر آب به مخلوط، ترکیب درصد فاز آلی دیگر تغییر نمی کند و همواره مقدار ثابتی و برابر با غلظت اشباع می ماند. در ناحیه دو فازی رابطه زیر بر قرار می باشد:

$$\frac{(1-X)_1 * Mw_1}{X_1 * Mw_1 + (1-X)_1 * Mw_2} * 100 = cte(w\%) \quad (۸)$$

در رابطه بالا X_1 ترکیب درصد حلال (نرمال آمیل الکل) و cte غلظت جرمی اشباع فاز حل شونده (آب) در فاز آلی می باشد.

با توجه شکل (۱) و جدول (۲) مشخص است که در محاسبه دمای اشتعال مخلوط دو جزئی مورد نظر با استفاده از مدلWhite فرض محلول ایده آل، فرض مناسبی جهت محاسبه دمای اشتعال مخلوط نمی باشد، مدل Liaw با استفاده از مدل UNIFAC نیز تنها در ناحیه تک فازی قادر به پیش بینی دمای اشتعال مخلوط می باشد و در ناحیه دو فازی مقادیر قابل قبولی را ارائه نمی دهد.

٤-۲- مخلوط دو جزئی سیکلوهگزانون + نرمال آمیل الکل

این مخلوط دارای دو جزء اشتعال پذیر می باشد. دمای اشتعال سیکلو هگزانون ٤۳ درجه سانتیگراد و دمای اشتعال نرمال آمیل الکل ٤۹ درجه سانتیگراد می باشد. مقادیر تجربی دمای اشتعال در مقایسه با مقادیر محاسبه شده با استفاده از مدل

های تئوری در شکل (۲) و مقادیر خطا در جدول (۲) نشان داده شده است.

همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است ترکیب مورد آزمایش در ترکیب درصد ۰/۷ سیکلو هگزانون دارای حداقل دمای اشتعال می باشد. در فرایند های صنعتی ترکیب درصد هایی که دارای مینیموم دمای اشتعال هستند بسیار حائز اهمیت می باشند. تغییرات دمای اشتعال با تغییر ترکیب درصد نشان می دهد که دو ماده سیکلو هگزانون و نرمال آمیل الکل به صورت کامل در یکدیگر انحلال پذیر می باشند و تشکیل ناحیه دو فازی نمی دهند. با توجه به جدول (۲) مشخص است که محاسبه ی دمای اشتعال با استفاده از مدل White از دقت مناسبی برخوردار نمی باشد در حالی که مدل Liaw با استفاده از مدل UNIFAC از دقت مناسبی برخوردار می باشند.

٤-۳- مخلوط دو جزئی آب + سیکلوهگزانون

این مخلوط دارای یک جزء اشتعال پذیر و یک جزء غیر قابل اشتعال می باشد. دمای اشتعال سیکلو هگزانون ٤۳ درجه سانتیگراد می باشد. مقادیر تجربی دمای اشتعال در مقایسه با مقادیر محاسبه شده با استفاده از مدل های تئوری در شکل (۲) و مقادیر خطا در جدول (۲) نشان داده شده است:

همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است روند تغیرات دمای اشتعال سیکلو هگزانون و آب مشابه نرمال آمیل الکل و آب می باشد، بدین صورت که ابتدا با افزایش ترکیب درصد آب دمای اشتعال افزایش می یابد و سپس از ترکیب درصد ۰/۷ سیکلو هگزانون به بعد دمای اشتعال ثابت می ماند. علت این پدیده انحلال جزئی آب در سیکلو هگزانون و تشکیل محلول دو فازی (آلی – آبی) می باشد.

با توجه جدول ۳ مشخص است که در محاسبه دمای اشتعال مخلوط دو جزئی مورد نظر با استفاده از مدل White فرض مناسبی جهت محاسبه دمای اشتعال مخلوط نمی باشد، مدل Liaw با استفاده از UNIFAC نیز تنها در ناحیه تک فازی قادر به پیش بینی دمای اشتعال مخلوط می باشد و در ناحیه دو فازی مقادیر قابل قبولی را ارائه نمی دهد.

۵-نتیجه‌گیری

ا انجام این تحقیق نتایجی به صورت زیر حاصل گردید:

۱- با استفاده از دمای اشتعال مخلوط دو جزئی و تغییرات آن با جزء مولی می توان امکان تشکیل محلول دوفازی را بررسی نمود و ترکیب درصد مواد در ناحیه تشکیل محلول دوفازی را تعیین نمود.

۲- مدل White با فرض مخلوط ایده آل، مدل مناسبی جهت محاسبه دمای اشتعال مخلوط های دو جزئی نمی باشد.

۳- مدل Liaw با استفاده از مدل UNIFAC برای مخلوط های دو جزئی با حلالیت کامل مناسب می باشد ولی جهت محاسبه دمای اشتعال مخلوط‌های دو جزئی با حلالیت جزئی تنها در ناحیه تک فازی مناسب می باشد.

۵- تشکر و قدردانی

در پایان از شرکت ملی پخش و پالایش به دلیل حمایت از این تحقیق کمال تشکر و قدردانی به عمل آورده می شود.

٦- مراجع

[1] Frank p. Lees “loss prevention in the process industries” Vol.2, 2th Edition, Butterworth-Heinemann, 1996.

[2] White, D., Beyler, C.L., Fulper, C., Leonard, J. “Flame spread on aviation fuels” Fire Safety Journal, 28, 1–31, 1997.

[3] Horng-Jang Liaw , Yi-Huah Lee, Chia-Ling Tang, Hua-Hsuan Hsu, Jia-Huey Liu, “A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions”, Journal of Loss

Prevention in the Process Industries, Vol. 15, 429–438, 2002.

[4] Horng-Jang Liaw, Chien-Tsun Chen, Vincent Gerbaudb, “Flash-point prediction for binary partially miscible aqueous–organic mixtures”, Chemical Engineering Science, Vol.63, 4543-4554, 2008.

[5]

[6] John M.Prausnitz, Rudiger N.Lichtenthaler, Edmundo Gomes de Azevedo, “Molecular Thermodynamics of Fluid – Phase Equilibria, Third Edition”, Prentice Hall Inc, 1999.

[7] ASTM D 3941 – 90, “Standard test method for flash point by the equilibrium method with a closed-cup apparatus”, West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.

جدول (۱): مقادیر خطای دمای اشتعال مخلوط جزئی آب + نرمال آمیل الکل

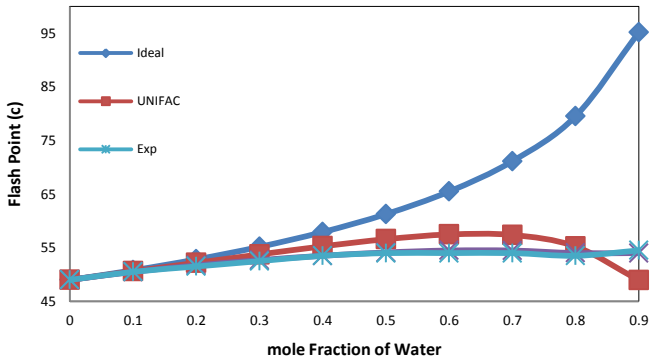
White		Liaw		Error
ºC	%	ºC	%	
۱۲/۲۶	۲۲/۹۱	۲/۲۸	٤/۲٤	A.A.D
٤۰/٦۷	۷٦/٦۲	۵/۵۵	۱۰/۱۹	A.M.D

جدول (۲): مقادیر خطای دمای اشتعال مخلوط دوجزئی سیکلو هگزانون + نرمال آمیل الکل

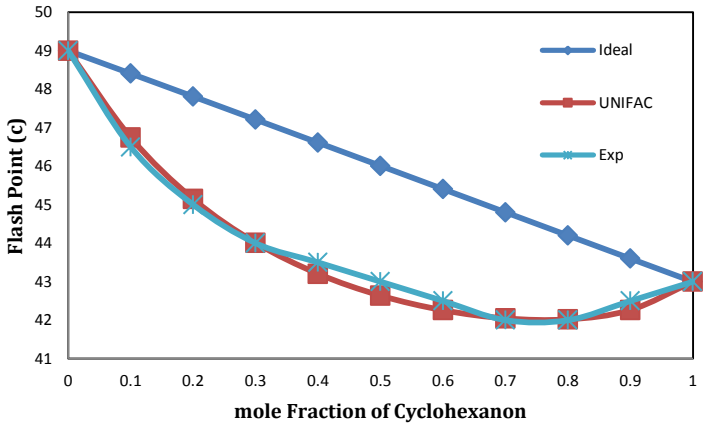
White		Liaw		Error
ºC	%	ºC	%	
۲/۵	۵/۷۸	۰/۱۸	۰/٤۱	A.A.D
۳/۲۱	۷/۳۰	۰/۳٦	۰/۸٤	A.M.D

جدول (۳): مقادیر خطای دمای اشتعال مخلوط دو جزئی آب + سیکلوهگزانون

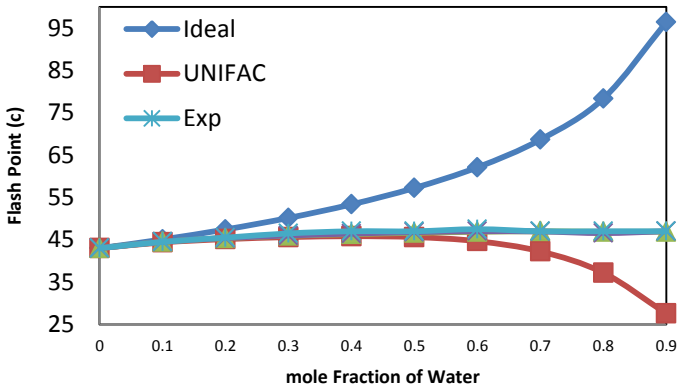
White		Liaw		Error
ºC	%	ºC	%	
۱۵/۵۸	۳۳/۲۲	٤/٤۹	۹/۵۳	A.A.D
٤۹/۳۹	۱۰۵/۰۸	۱۹/٤۳	٤۱/۳۵	A.M.D



شکل (۱): مقادیر دمای اشتعال تجربی و محاسبه شده مخلوط دوجزئی آب + نرمال آمیل الکل



شکل (۲): مقادیر دمای اشتعال تجربی و محاسبه شده مخلوط دوجزئی سیکلو هگزانون + نرمال آمیل الکل



شکل (۳): مقادیر دمای اشتعال تجربی و محاسبه شده مخلوط دو جزئی آب + سیکلوهگزانون