The University Of Guilan
Rasht - Iran

دانشگاه گیلان

تخمین پارامترهای برهم‌کنش معادله UNIQUAC توسط نرم‌افزار MATLAB

گردآورنده

میلاد عسگرپور خانسری

دانشجوی مهمان (۹۱۱۱۳۵۱۶۵۳)

مهندسی شیمی–طراحی فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

استاد مربوطه

دکتر قنادزاده گیلانی

ارایه شده بعنوان پروژه درس جداسازی چند جزئی

نیم‌سال دوم ۹۲–۹۱

بسم الله الرحمن الرحیم

۱ مدل UNIQUAC

روابط معادله UNIQUAC بقرار زیر می‌باشند.

$$\frac{g^{\mathrm{E}}}{RT}=\frac{g_{\mathrm{comb}}}{RT}+\frac{g_{\mathrm{res}}}{RT}, \tag{۱}$$

$$\frac{g_{\mathrm{comb}}}{RT}=\sum_{i=1}^{n}x_i\ln\frac{\Phi_i}{x_i}+5\sum_{i=1}^{n}q_i x_i\ln\frac{\theta_i}{\Phi_i}, \tag{۲}$$

$$\frac{g_{\mathrm{res}}}{RT}=-\sum_{i=1}^{n}q_i x_i\ln\left(\sum_{j=1}^{n}\theta_j\tau_{ji}\right), \tag{۳}$$

$$\Phi_i=\frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{n}r_j x_j}, \tag{۴}$$

$$\theta_i=\frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{n}q_j x_j} \tag{۵}$$

$$\tau_{ij}=\exp\left(\frac{-A_{ij}}{RT}\right). \tag{۶}$$

$$l_i=\frac{z}{2}\left(r_i-q_i\right)\left(r_i-1\right) \tag{۷}$$

$$\begin{aligned}\ln\gamma_i=&\ln\frac{\Phi_i}{\Phi_j}+\frac{z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\Phi_i}+\Phi_j\left(l_i-\frac{r_i}{r_j}l_j\right)-q_i\ln\left(\theta_i+\theta_j\tau_{ji}\right)\\&+\theta_j q_i\left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i+\theta_j\tau_{ji}}-\frac{\tau_{ij}}{\theta_j+\theta_i\tau_{ij}}\right)\end{aligned} \tag{۸}$$

در این روابط r_i و q_i بترتیب نشانگر حجم (اندازه) نسبی و مساحت سطح (شکل) جزء i می‌باشند. Φ_i و θ_i نیز بترتیب نشانگر کسر حجم (اندازه) نسبی و کسر مساحت سطح (شکل) جزء i می‌باشند. A_{ij}ها هم توسط داده‌های تجربی تعیین می‌شوند. با یافتن A_{ij} مناسب برای یک سری از داده‌های معلوم می‌توان بااستفاده از این مقادیر، اقدام به تخمین نقاط مجهول نمود. برای اینکه A_{ij}های پیدا شده تمامی نقاط را پوشش دهند

باید یک تابع هدف (Objective Function) مناسب تعریف کرد. شرط تعادل را بصورت $\left(x_i\gamma_i\right)^I = \left(x_i\gamma_i\right)^{II}$ داریم. از همین شرط برای تعریف تابع هدف استفاده می‌کنیم.

$$OF = \left|\left(x_i\gamma_i\right)^I - \left(x_i\gamma_i\right)^{II}\right| < 10^{-3} \qquad (۹)$$

۲ برنامه MATLAB

برای یافتن پارامترهای دوتایی معادله UNIQUAC از الگوریتم ژنتیک بهره گرفته شده است. الگوریتم ژنتیک با توجه به تابع هدف تعریف شده سعی در پیدا نمودن پارامترهای خواسته شده می‌کند. در اینجا نحوه عملکرد کد نوشته شده برای یک سیستم ۳ تایی گزارش می‌گردد.

در **MainGA.m** پارامترهای اصلی مربوط به الگوریتم ژنتیک، توالی مراحل تکامل الگوریتم ژنتیک و دستورات لازم برای نمایش خروجی‌ها مشخص شده‌اند. لازم بذکر است که در هرچه تعداد ذرات (popsize) عدد بزرگتری باشد الگوریتم سریعتر به پاسخ نهایی همگرا خواهد شد. پارامتر pm احتمال بالغ شدن برای کروموزوم‌هاست که بصورت پیش‌فرض ۰٫۰۱ برای دقت بالاتر در برازش مقادیر انتخاب شده است. تعداد متغییرهایی که درصدد تعیین آنها هستیم را با پارامتر dimension به برنامه اعلام می‌کنیم. در اینجا برای یک سیستم ۳ تایی ۹ ضریب دوتایی وجود دارد که فقط ۶ تای آنها غیر صفر هستند و باید تعیین شوند.

```
clc;
clear all;
popsize=200;       % Default value of random population
dimension=6;       % equal to number of variable you seek for
stringlength=8;    % Type of chromosomes – DO NOT CHANGE THIS VALUE
% Set the upper and lower bound of variables
x_bound=[-1000,1000;-1000,1000;-1000,1000;-1000,1000;-1000,1000;1000,1000];
pm=0.01; % Set Accuracy Here(%)
GA starts to find the solution [according to OF defined in ObjFun.m]
pop=encoding(popsize,stringlength,dimension);
pop=decoding(pop,stringlength,dimension,x_bound);
[choice_number,choice_k]=max(pop(:,stringlength*dimension+1));
choice=pop(choice_k,:);
for i=1:2000
    new_pop=cross_over(pop,popsize,stringlength,dimension);
    pop=mutation(new_pop,stringlength,dimension,pm);
    pop=decoding(pop,stringlength,dimension,x_bound);
    [number,k]=max(pop(:,stringlength*dimension+1));
    if choice_number<number
        choice_number=number;
        choice_k=k;
        choice=pop(choice_k,:);
    end
    pop=selection(pop,popsize,stringlength,dimension);
    [number,m]=min(pop(:,stringlength*dimension+1));
    pop(m,:)=choice;
end
% Retrieving the obtained solution from GA internal kernel.
[value,x]=result(pop,stringlength,dimension,x_bound);
R=1.98721;
T=DATA();% Get operating Temperature from nested m-file.
T12=exp(-x(1)./(R*T’));            % Binary mixture 1-2
T21=exp(-x(2)./(R*T’));            % Binary mixture 1-2
T13=exp(-x(3)./(R*T'));            % Binary mixture 1-3
```

```
T31=exp(-x(4)./(R*T'));            % Binary mixture 1-3
T23=exp(-x(5)./(R*T'));            % Binary mixture 2-3
T32=exp(-x(6)./(R*T'));            % Binary mixture 2-3
% Set display
disp(['A12 is Found to Be = ' num2str(x(1)) ' and T12 = ' num2str(T12)]);
disp(['A21 is Found to Be = ' num2str(x(2)) ' and T21 = ' num2str(T21)]);
disp(['A13 is Found to Be = ' num2str(x(3)) ' and T13 = ' num2str(T13)]);
disp(['A31 is Found to Be = ' num2str(x(4)) ' and T31 = ' num2str(T31)]);
disp(['A23 is Found to Be = ' num2str(x(5)) ' and T23 = ' num2str(T23)]);
disp(['A32 is Found to Be = ' num2str(x(6)) ' and T32 = ' num2str(T32)]);
```

برای هر مجموعه از داده‌های تجربی کد **UNIQUAC.m** در هر حدس (x) توسط الگوریتم ژنتیک برای تعیین ضریب اکتیویته فراخوانی می‌شود. ضرایب اکتیویته فازها به **ObjFun.m** فرستاده می‌شوند تا در تابع هدف قرار داده شوند. اگر تابع هدف با این مقادیر ارضا شوند، الگوریتم این حدس‌ها را به خروجی و نمایش در **Command Window** ارسال می‌کند و در غیر اینصورت روال یاد شده را برای حدسی دیگر اجرا می‌کند.

```
function GAMMA=UNIQUAC(xA,xB,T,A12,A21,A13,A31,A23,A32)
%*************************************************************************
% Ternary system
%                (1): Material 1
%                (2): Material 2
%                (3): Material 3
%*************************************************************************
% UNIQUAC parameters
[R1 R2 R3 Q1 Q2 Q3]=paraUNIQUAC();
% Binary interaction parameters Aij for UNIQUAC equation
% Obtained From GA, except:
%A11=0;                        % Pure component 1 (cal/mol)
%A22=0;                        % Pure component 2 (cal/mol)
%A33=0;                        % Pure component 3 (cal/mol)
%*************************************************************************
% Gas constant
R=1.98721;     % cal/mol K
% Coordination number
z=10;
%
L1=z/2*(R1-Q1)-(R1-1);
L2=z/2*(R2-Q2)-(R2-1);
L3=z/2*(R3-Q3)-(R3-1);
% Area fraction of pure components
theta1=Q1*xA./(Q1*xA + Q2*xB + (1-xA-xB)*Q3);
theta2=Q2*xB./(Q1*xA + Q2*xB + (1-xA-xB)*Q3);
theta3=Q3*(1-xA-xB)./(Q1*xA + Q2*xB + (1-xA-xB)*Q3);
% Volume fraction of pure components
phi1=R1*xA./(R1*xA + R2.*xB + (1-xA-xB)*R3);
phi2=R2*xB./(R1*xA + R2*xB + (1-xA-xB)*R3);
phi3=R3*(1-xA-xB)./(R1*xA + R2*xB + (1-xA-xB)*R3);
% Binary interaction parameters for UNIQUAC equation
T11=exp (-A11./(R*T'));           % Pure component 1
```

```
T22=exp (-A22./(R*T'));           % Pure component 2
T33=exp (-A33./(R*T'));           % Pure component 3
T12=exp (-A12./(R*T'));           % Binary mixture 1-2
T21=exp (-A21./(R*T'));           % Binary mixture 1-2
T13=exp (-A13./(R*T'));           % Binary mixture 1-3
T31=exp (-A31. /(R*T'));          % Binary mixture 1-3
T23=exp (-A23. /(R*T'));          % Binary mixture 2-3
T32=exp (-A32. /(R*T'));          % Binary mixture 2-3
% Activity coefficients (combinatorial part) by UNIQUAC equation
G1c=log (phi1/xA) + z/2*Q1*log (theta1. /phi1) + L1...
      - (phi1. /xA).*(xA.*L1+xB.*L2+ (1-xA-xB).*L3);
G2c=log (phi2. /xB) + z/2*Q2*log (theta2. /phi2) + L2...
      - (phi2. /xB).*(xA.*L1+xB.*L2+ (1-xA-xB).*L3);
G3c=log (phi3. / (1-xA-xB)) + z/2*Q3*log (theta3. /phi3) + L3...
      - (phi3. / (1-xA-xB)).*(xA.*L1+xB.*L2+ (1-xA-xB).*L3);
% Activity coefficients (residual part) by UNIQUAC equation
G1r = Q1.*(1-log (theta1.*T11+theta2.*T21+theta3.*T31)...
          - theta1.*T11./ (theta1.*T11+theta2.*T21+theta3.*T31)...
          - theta2.*T12./ (theta1.*T12+theta2.*T22+theta3.*T32)...
          - theta3.*T13./ (theta1.*T13+theta2.*T23+theta3.*T33));
      % Component 1
G2r = Q2.*(1-log (theta1.*T12+theta2.*T22+theta3.*T32)...
          - theta1.*T21./ (theta1.*T11+theta2.*T21+theta3.*T31)...
          - theta2.*T22./ (theta1.*T12+theta2.*T22+theta3.*T32)...
          - theta3.*T23./ (theta1.*T13+theta2.*T23+theta3.*T33));
      % Component 2
G3r = Q3.*(1-log (theta1.*T13+theta2.*T23+theta3.*T33)...
          - theta1.*T31./ (theta1.*T11+theta2.*T21+theta3.*T31)...
          - theta2.*T32./ (theta1.*T12+theta2.*T22+theta3.*T32)...
          - theta3.*T33./ (theta1.*T13+theta2.*T23+theta3.*T33));
      % Component 3
% Activity coefficients by UNIQUAC equation
G1=exp (G1c+G1r);                        % Component 1
G2=exp (G2c+G2r);                        % Component 2
G3=exp (G3c+G3r);                        % Component 3
% Exporting to GA
GAMMA= [G1 G2 G3];
```

برای آنکه بتوان از این کدها برای هر سیستم (۳ تایی) دیگری بسادگی استفاده نمود، پارامترهای مدل UNIQUAC و همچنین داده‌های تجربی مورد نیاز در m-file های جداگانه‌ای بترتیب بصورت زیر تعرف می‌شوند.

```
function [R1 R2 R3 Q1 Q2 Q3]=paraUNIQUAC()
% UNIQUAC parameters
% Volume parameters of pure components
R1=000000;     % Component 1 (cm^3/mol)
R2=000000;     % Component 2 (cm^3/mol)
R3=000000;     % Component 3 (cm^3/mol)

% Area parameters of pure components
Q1=000000;     % Component 1 (cm^3/mol)
Q2=000000;     % Component 2 (cm^3/mol)
Q3=000000;     % Component 3 (cm^3/mol)
```

```
function [xA xB T P]=DATA()
% Define experimental data
xA=[0.00 0.00 0.00 0.00 0.00];
xB=[0.00 0.00 0.00 0.00 0.00];
T=0000;
P=0000;
end
```

۳ نتایج

برای محک کد نوشته شده داده‌های مربوط به تعادلات مایع-مایع سیستم ۳تایی از مراجع جمع‌آوری شده‌اند.

جدول ۱. پارامترهای مدل UNIQUAC

	پنتان	اتانول	آب
r	3.825	4.078	6.056
q	3.316	3.990	4.760

جدول ۲. داده‌های تجربی و محاسباتی سیستم سه تایی اتانول(۱)-آب(۲)-پنتان(۳) [فاز آلی]

فاز آلی					
x_1^{Exp}	x_1^{Cal}	x_2^{Exp}	x_2^{Cal}	x_3^{Exp}	x_3^{Cal}
293.15 K					
0.0333	0.0448	0.0018	0.0094	0.9649	0.977
0.0447	0.0562	0.0032	0.0108	0.9521	0.9642
0.0577	0.0692	0.0042	0.0118	0.938	0.9501
0.0697	0.0812	0.0051	0.0127	0.9252	0.9373
0.0873	0.0988	0.0076	0.0152	0.9051	0.9172
0.1047	0.1162	0.0093	0.0169	0.8861	0.8982
0.1654	0.1769	0.0156	0.0232	0.819	0.8311
0.151	0.1625	0.0165	0.0241	0.8325	0.8446
0.2255	0.237	0.0292	0.0368	0.7453	0.7574
0.2416	0.2531	0.0324	0.04	0.726	0.7381
303.15 K					
0.0339	0.0454	0.0024	0.01	0.9637	0.9758
0.0401	0.0516	0.0033	0.0109	0.9566	0.9687
0.0536	0.0651	0.0042	0.0118	0.9421	0.9542
0.071	0.0825	0.0057	0.0133	0.9233	0.9354
0.0827	0.0942	0.0076	0.0152	0.9098	0.9219
0.1074	0.1189	0.0108	0.0184	0.8818	0.8939
0.1376	0.1491	0.016	0.0236	0.8463	0.8584
0.2094	0.2209	0.0294	0.037	0.7613	0.7734
0.2614	0.2729	0.0412	0.0488	0.6973	0.7094
308.15 K					
0.3032	0.3147	0.0551	0.0627	0.6417	0.6538
0.2116	0.2231	0.0336	0.0412	0.7549	0.767
0.1382	0.1497	0.0165	0.0241	0.8454	0.8575
0.1089	0.1204	0.0118	0.0194	0.8793	0.8914
0.0881	0.0996	0.0108	0.0184	0.9011	0.9132

0.0709	0.0824	0.0104	0.018	0.9188	0.9309
0.0517	0.0632	0.006	0.0136	0.9424	0.9545
0.0346	0.0461	0.0031	0.0107	0.9622	0.9743
0.0235	0.035	0.0022	0.0098	0.9743	0.9864
0.0168	0.0283	0.0018	0.0094	0.9814	0.9935

جدول ۳. داده‌های تجربی و محاسباتی سیستم سه تایی اتانول(۱)-آب(۲)-پنتان(۳) [فاز آبی]

فاز آبی					
x_1^{Exp}	x_1^{Cal}	x_2^{Exp}	x_2^{Cal}	x_3^{Exp}	x_3^{Cal}
293.15 K					
0.3186	0.3301	0.678	0.6856	0.0034	0.0155
0.396	0.4075	0.5941	0.6017	0.01	0.0221
0.459	0.4705	0.5221	0.5297	0.0189	0.031
0.5031	0.5146	0.4674	0.475	0.0294	0.0415
0.5539	0.5654	0.3978	0.4054	0.0483	0.0604
0.5855	0.597	0.3466	0.3542	0.0679	0.08
0.5986	0.6101	0.3203	0.3279	0.0811	0.0932
0.6179	0.6294	0.2653	0.2729	0.1168	0.1289
0.6104	0.6219	0.1898	0.1974	0.1998	0.2119
0.6036	0.6151	0.1785	0.1861	0.2179	0.23
303.15 K					
0.2825	0.294	0.7151	0.7227	0.0023	0.0144
0.317	0.3285	0.6788	0.6864	0.0042	0.0163
0.3942	0.4057	0.5945	0.6021	0.0113	0.0234
0.4629	0.4744	0.5145	0.5221	0.0226	0.0347
0.4996	0.5111	0.4722	0.4798	0.0282	0.0403
0.5521	0.5636	0.3962	0.4038	0.0518	0.0639
0.5846	0.5961	0.3361	0.3437	0.0794	0.0915
0.6067	0.6182	0.2451	0.2527	0.1482	0.1603
0.601	0.6125	0.2079	0.2155	0.1911	0.2032
308.15 K					
0.5894	0.6009	0.1967	0.2043	0.2138	0.2259
0.6007	0.6122	0.2583	0.2659	0.141	0.1531
0.5739	0.5854	0.3451	0.3527	0.081	0.0931
0.5399	0.5514	0.4063	0.4139	0.0538	0.0659
0.4876	0.4991	0.4811	0.4887	0.0313	0.0434
0.4297	0.4412	0.5523	0.5599	0.018	0.0301
0.35	0.3615	0.6429	0.6505	0.007	0.0191
0.2547	0.2662	0.7437	0.7513	0.0016	0.0137
0.1896	0.2011	0.81	0.8176	0.0004	0.0125
0.1495	0.161	0.8503	0.8579	0.0001	0.0122

جدول ۴. ضرایب دوتایی UNIQUAC محاسبه شده

جفت‌های دوگانه	A_{ji}	A_{ij}
اتانول-آب	-167.38	-185.3
اتانول-پنتان	338.474	-57.876
آب-پنتان	1340.7	607.99