

P-V-T

رفتار

پیش بینی بهتر

مواد خالص به کمک مدل تصحیح شده SAFT

مهران مفخمی

چکیده

معادله حالت تئوری سیال آماری تجمعی بهبود یافته (Statistical Association Fluid Theory Improved (ISAFT)) برای ترکیبات تجمعی و غیرتجمعی گسترش یافته است. معادله حالت جدید تعداد یکسانی پارامترهای قابل تنظیم همانند معادله SAFT دارد. این معادله برای سیالات غیرتجمعی دارای سه پارامتر، تعداد قطعه، حجم قطعه و انرژی برخورد بین قطعه - قطعه است. برای سیالات تجمعی نیز علاوه بر پارامترهای فوق دو پارامتر اضافی انرژی تجمع و حجم تجمع بین هر جفت سایت را دارد. پارامترهای این معادله مفاهیمی فیزیکی دارند که قدرت پیوند و در نتیجه درجه تجمع را کنترل می کنند که پارامترهای این معادله ارتباطی خطی با جرم مولکولی دارند. در این معادله حالت بهبود یافته ترم جاذبه معادله SAFT با یک ترم جاذبه جدید (ترم پراکندگی) و ترم کره صلب معادله حالت SAFT با یک ترم کره صلب جدید جایگزین شده است. این معادله حالت جدید برای ترکیبات خالص در این پروژه به کار رفته است. این معادله حالت فشار بخار و حجم اشباع مایع موادقطبی و غیرقطبی و الکترولیت و غیرالکترولیت را با خطای کمتری نسبت به معادله SAFT اولیه تصحیح می کند و در نواحی نزدیک نقطه بحرانی فشار بخار و حجم اشباع مایع را با دقت خوبی نسبت به معادله اولیه

پیشگویی می کند.

کلمات کلیدی: ۱- معادله حالت تئوری آماری سیالات تجمعی (SAFT EOS) ۲- هیدروکربن (hydrocarbon) ۳- سیال غیرتجمعی (nonassociating fluid) ۴- تجمع (association) ۵- کره صلب (hard sphere)

۱- مقدمه

معادلات حالت ابزار نیرومندی برای خواص ترمودینامیکی تعادل فازی به حساب می آیند. اخیراً معادلات حالتی که اساس آنها روی تئوری آشفستگی بر مبنای مولکول تاکید دارد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نیروهای جاذبه قوی مثل پیوند هیدروژنی، خواص فیزیکی ترکیبات تجمع پذیر را تحت تاثیر قرار می دهند. به عنوان مثال نقطه جوش و بحرانی چنین ترکیباتی بالاتر از ترکیبات فاقد تجمع مولکولی با اندازه مشابه مولکولی هستند. همچنین ترکیبات دارای تجمع مولکولی به عنوان یک واکنش شیمیایی مورد توجه قرار می گیرند، که این تجمع توسط مقدار ثابت تعادل شیمیایی داده می شوند.

به عبارت دیگر در ترمودینامیک آماری، پیوندهای هیدروژنی به عنوان جاذبه متقابل قوی، جهت دار و با برد کم مورد لحاظ است. در نتیجه، کوشش های زیادی برای مدل کردن تجمع مولکولی روی تعادل فازی

۵- معادله حالت بهبودیافته:

معادله حالت بر حسب انرژی هلم هولتز باقیمانده به صورت زیر است:

$$a^{\text{res}} = a^{\text{seg}} + a^{\text{chain}} + a^{\text{assoc}} \quad (1-5)$$

اولین جمله، a^{seg} ، معرف اندرکنش قطعه با قطعه است که شامل دو ترم کره صلب و نیروهای پراکندگی با برد متوسط است. دومین جمله a^{chain} ، منتج از تشکیل پیوندهای کووالانس زنجیروار در میان قطعات است. سومین جمله، a^{assoc} ، افزایش a^{res} را که منتج از حضور اثرات خاص متقابل سایت به سایت میان قطعات است را ازای می دهد.

انرژی هلم هولتز قطعه به ازای یک مول مولکول به صورت زیر تعریف می شود:

$$a^{\text{seg}} = m a_0^{\text{seg}} \quad (2-5)$$

که a^{seg} انرژی هلم هولتز قطعه به ازای یک مول مولکول و a_0^{seg} انرژی هلم هولتز قطعات کروی به ازای یک مول قطعه است.

و a_0^{seg} از دو ترم تشکیل شده است:

$$a_0^{\text{seg}} = a_0^{\text{hs}} + a_0^{\text{disp}} \quad (3-5)$$

ترم a_0^{hs} توسط کارناهان- استارلینگ به صورت زیر در معادله SAFT بیان شده است. [6,2,1]

$$\frac{a_0^{\text{hs}}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (4-5)$$

در معادله بهبودیافته جدید، ترم زیر جایگزین ترم فوق شده است. [6]

(۶-۵)

$$\frac{a_0^{\text{disp}}}{RT} = 36m \text{Ln} \left(\frac{1}{1+Y\xi} \right)$$

جایی که:

$$Y = \exp \left(\frac{u}{2kT} \right) - 1 \quad (7-5)$$

تغییرات انرژی هلم هولتز در نتیجه تشکیل زنجیر به صورت زیر است:

$$\frac{a^{\text{chain}}}{RT} = (1-m) \text{Ln} \frac{1 - \frac{1}{2}\eta}{(1-\eta)^3} \quad (8-5)$$

تغییرات انرژی هلم هولتز در نتیجه تجمع مولکولی به صورت زیر است:

$$\frac{a^{\text{assoc}}}{RT} = \sum_A \left[\text{Ln} X^A - \frac{X^A}{2} \right] + \frac{1}{2} M \quad (9-5)$$

جایی که M تعداد سایت های تجمعی روی هر مولکول، X^A جزء مولی مولکول هایی است که در سایت A پیوندی ندارند. و \sum مجموع تمام سایت های تجمعی روی مولکول است.

جزء مولی مولکول هایی که در سایت A پیوند ندارند به صورت زیر تعیین می شود: (۱۰-۵)

$$X^A = \left[1 + N_{AV} \sum_B \rho X^B \Delta^{AB} \right]^{-1}$$

Δ^{AB} در معادله فوق قدرت تجمع بوده و به صورت زیر تعریف می شود: (۱۱-۵)

$$\Delta^{AB} = d^3 g_{(d)}^{\text{seg}} k^{AB} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{AB}}{kT} \right) - 1 \right]$$

$$\frac{a_0^{\text{hs}}}{RT} = m \left(0.35\xi^8 + 0.4\xi^7 + 0.47\xi^6 + 0.56\xi^5 + 0.6\xi^4 + 0.452\xi^3 - 0.31\xi^2 - 3.14\xi - 6.1 \text{Ln} (1-\xi) \right)$$

جایی که $g_{(d)}^{\text{seg}}$ تابع توزیع شعاعی قطعه است ولی از آنجا که قطعات مانند کرات صلب تقریب زده می شود، پس $g_{(d)}^{\text{seg}}$ ، تابع توزیع کرات صلب است که توسط

ترم پراکندگی a^{disp} توسط Alder و همکارانش به صورت زیر در معادله SSAFT بیان شده است که در معادله بهبودیافته نیز از این ترم استفاده شده است: [2]

کارناهان- استارلینگ به صورت زیر بیان شده است:

$$g_{(d)}^{seg} \approx g_{(d)}^{hs} = \frac{1 - \frac{1}{2}\eta}{(1-\eta)^3} \quad (12-5)$$

۶- بیان معادله حالت بر حسب ضریب تراکم پذیری:

$$Z = 1 + Z^{hs} + Z^{disp} + Z^{chain} + Z^{assoc} \quad (1-6)$$

(۲-۶)

بخار بوده که توسط معادله حالت در دمای T_i^{exp} و فشار P_i^{exp} به دست آمده اند. تابع F حاصل جمع اختلاف مربعات حجم مایع اشباع پیشگویی شده توسط معادله حالت و تجربی و اختلاف مربعات پتانسیل شیمیایی مایع و بخار است که توسط معادله حالت به دست آمده است و باروش کمترین مربعات با نوشتن یک برنامه عمل

$$Z^{hs} = m \left(2.9619\xi + 5.4831\xi^2 + 7.4564\xi^3 + 8.4856\xi^4 + \frac{(8.9\xi^5 - 2.8\xi^8)}{1-\xi} \right)$$

بهنینه سازی پارامترها انجام شده که برای چندین

ماده در قسمت نتایج آورده شده است. [6,2,1]

درصد انحراف متوسط برای فشار بخار:

$$Z^{disp} = \frac{-36mY\xi}{1+Y\xi} \quad (3-6)$$

(۴-۶)

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(P_i^{calc} - P_i^{exp})}{P_i^{exp}} \right| * 100 \quad (2-7)$$

درصد انحراف متوسط برای حجم اشباع مایع:

$$Z^{chain} = (1-m) \frac{2.5\eta - \eta^2}{(1-\eta)(1-0.5\eta)} \quad (5-6)$$

(۵-۶)

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(V_i^{exp} - V_i^{calc})}{V_i^{exp}} \right| * 100 \quad (3-7)$$

جایی که N تعداد داده های آزمایشگاهی است.

$$Z^{assoc} = \rho \sum_A \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho}$$

درصد انحراف متوسط برای فشار بخار و حجم اشباع مایع برای مواد مختلف برای معادلات حالت SAFT, SSAFT و معادله حاضر در قسمت نتایج آورده شده است.

۷- روش محاسبات بهینه سازی پارامترهای معادله

حاضر:

پارامترهای معادله حاضر برای سیالات غیرتجمعی و تجمعی با استفاده از بهینه سازی پارامترها، مبنی بر این که اختلاف بین فشار بخار محاسبه شده و فشار بخار تجربی و همچنین اختلاف بین حجم مایع اشباع محاسبه شده و حجم مایع اشباع تجربی مینیمم شود، تابع هدف زیر را در نظر می گیریم:

۸- نتیجه گیری:

پارامترهای معادله حالت بهبود یافته برای چند نمونه

$$F = \sum_{i=1}^N \left\{ \left(V_{i,liq}^{calc} - V_{i,liq}^{exp} \left(P_i^{exp}, T_i^{exp} \right) \right)^2 + \left(\mu_{i,liq}^{calc} \left(P_i^{exp}, T_i^{exp} \right) - \mu_{i,vap}^{calc} \left(P_i^{exp}, T_i^{exp} \right) \right)^2 \right\}$$

سیالات تجمعی و غیرتجمعی در جدول آورده شده است.

که شرط تعادل در تابع هدف اعمال شده است.

درصد انحراف متوسط در فشار بخار و حجم اشباع مایع برای معادله حاضر همراه با معادلات حالت SAFT و SAFT ساده شده (SSAFT) در جدول آورده شده است. با توجه به این جدول مشاهده می کنیم که درصد انحراف متوسط در فشار بخار و حجم اشباع

جایی که N تعداد داده های آزمایشگاهی و i برای هر آزمایش بوده و T_i^{exp} و P_i^{exp} و V_i^{exp} به ترتیب دما و فشار بخار و حجم مایع اشباع متناظر آزمایش i است. حجم اشباع مایع که توسط معادله حالت در دمای T_i^{exp} و فشار P_i^{exp} به دست آمده است و $\mu_{i,liq}^{calc}$ و $\mu_{i,vap}^{calc}$ به ترتیب پتانسیل شیمیایی مایع و

آورده شده است که با توجه به این جدول مشاهده می‌کنیم که معادله حاضر در نواحی نزدیک نقطه بحرانی فشار بخار و حجم اشباع مایع را نسبت به معادله SAFT با دقت بهتری بیان می‌کند. □

مهران مخمی - کارشناس ارشد مهندس شیمی -
دانشگاه صنعتی شریف
تهران - خیابان طالقانی - ساختمان مرکزی اول وزارت
نفت - طبقه هفتم

مایع برای معادله حاضر برای هر دو نوع سیالات تجمعی و غیر تجمعی کمتر بوده و معادله حاضر دقت بیشتری دارد. در ضمن معادله حاضر در نواحی نقطه بحرانی فشار بخار و حجم اشباع مایع را بهتر از معادلات SAFT و SSAFT پیشگویی می‌کند.

در جدول ۳ مقایسه درصد انحراف متوسط در فشار بخار و حجم اشباع مایع برای معادله حاضر و معادله SAFT در نواحی نزدیک نقطه بحرانی برای چند سیال

جدول ۱ - پارامترهای معادله حالت بهبود یافته برای چند نمونه سیالات تجمعی و غیر تجمعی

1000k	$\frac{\epsilon}{k}$	$\frac{u^0}{k}$	V_{∞}	m	جرم مولکولی	ترکیبات
		۱۰۲/۳۴	۲۳/۳۴	۰/۹۷	۳۰/۰۷	اتان
		۱۰۶/۵۵	۲۱/۱۱	۱/۹۵	۴۴/۰۹۶	پروپان
		۱۰۴/۲۱	۲۰/۲۱	۲/۸۲	۵۸/۱۲۴	بوتان
		۱۰۳/۹۴	۱۹/۸۰	۳/۵۷	۷۲/۱۵	پنتان
		۱۰۱/۶۱	۱۹/۳۱	۴/۴۱	۸۶/۱۲	هگزان
		۹۹/۹۴	۱۸/۷۷	۵/۲۶	۱۰۰/۳۰	هپتان
		۱۳۱/۷۶	۱۸/۶۰	۲/۹۸	۷۸/۱۱	بنزن
		۱۱۴/۶۳	۱۳/۰۱	۳/۶۲	۵۸/۰۸	استن
۲۱/۳۱	۶۱۱۲	۱۱۹/۲۰	۱۷/۱۱	۲/۱۵	۶۰/۰۵	اسید استیک
۱۵/۶۲	۵۵۵۳/۱۴	۱۱۲/۹۵	۱۷/۴۱	۲/۶۳	۷۴/۰۸	اسید پروپانویک
۲۰/۱۷	۴۸۶۱/۲۵	۱۱۱/۱۰	۱۶/۸۷	۳/۲۲	۸۸/۱۱	اسید بوتانویک
۱۰۹/۲۰	۳۱۲۲/۲۰	۹۵/۱۰	۱۵/۱۱	۱/۷۰	۳۲/۰۴	متانول
۵۱/۲۳	۳۲۱۱/۴۵	۱۰۰/۰۲	۱۷/۶۰	۲/۳۳	۴۶/۰۷	اتانول
۴۰۸/۸۷	۲۹۷۸/۶۴	۱۱۲/۴۰	۱۷/۶۰	۳/۱۱	۶۰/۰۹	پروپانول
۴۲/۱۲	۲۸۹۵/۴۱	۱۱۱/۹۵	۱۷/۶۰	۳/۷۴	۷۴/۱۲	بوتانول
۱۰۸/۸۷	۸۹۱/۷۳	۱۹۶/۵۸	۷/۷۴	۱/۷۸	۱۸/۰۱	آب

۳۰
روزنامه
شهرپور
۱۳۸۳

جدول ۲- مقایسه درصد انحراف متوسط در فشار بخار و حجم اشباع مایع برای معادلات حالت

AAD%						جرم مولکولی	ترکیبات
Present equation		SSAFT		SAFT			
V^{liq}	P^{sat}	V^{liq}	P^{sat}	V^{liq}	P^{sat}		
(۱۰)۱/۳۲	(۱۰)۱/۷۱	۱/۶۶	۲/۵۶	۲/۷۱	۲/۲۵	۳۰/۰۷	اتان
(۱۰)۲/۳۴	(۱۰)۲/۴۶	۲/۵۰	۲/۶۳	۲/۸۱	۲/۹۰	۴۴/۰۹	پروپان
(۱۰)۲/۱۶	(۱۰)۲/۲۶	۲/۱۵	۲/۳۵	۲/۴۲	۲/۵۶	۵۸/۱۲	بوتان
(۱۰)۲/۳۶	(۱۰)۲/۴۳	۲/۹۷	۲/۹۳	۳/۰۲	۳/۲۲	۷۲/۱۵	پنتان
(۱۰)۰/۸۹	(۱۰)۲/۳۷	۰/۹۶	۲/۷۵	۱/۶۲	۲/۸۸	۷۸/۱۱	هگزان
(۱۰)۱/۱۱	(۱۰)۲/۵۳	۱/۲۴	۲/۶۵	۱/۴۴	۳/۰۱	۵۸/۰۸	استن
(۱۰)۱/۰۶	(۱۰)۲/۷۱	۱/۰۷	۲/۹۴	۲/۱۱	۳/۴۴	۶۰/۰۵	اسید استیک
(۱۰)۱/۱۲	(۱۰)۰/۸۱	۱/۲۰	۰/۸۹	۱/۳۲	۱/۲۰	۷۴/۰۸	اسید پروپانویک
(۱۰)۱/۱۳	(۱۰)۰/۹۵	۱/۱۴	۰/۹۴	۳/۱۲	۲/۱۰	۸۸/۱۰	اسید بوتانویک
(۱۰)۱/۰۵	(۱۰)۱/۶۸	۱/۲۱	۱/۷۱	۲/۰۸	۱/۹۴	۳۲/۰۴	متانول
(۱۰)۱/۳۱	(۱۰)۱/۴۶	۱/۳۷	۱/۵۴	۲/۵۱	۱/۸۶	۴۶/۰۷	اتانول

جدول ۳- مقایسه معادله حاضر با معادله SAFT در نواحی نزدیک نقطه بحرانی

Present Equation		SAFT		جرم مولکولی	ترکیبات
V^{liq}	P^{sat}	V^{liq}	P^{sat}		
(۳)۱/۳۲	(۳)۱/۷۱	۲/۷۱	۲/۲۵	۳۰/۰۷	اتان
(۳)۲/۳۴	(۳)۲/۴۶	۲/۸۱	۲/۹۰	۴۴/۰۹	پروپان
(۳)۲/۱۶	(۳)۲/۲۶	۲/۴۲	۲/۵۶	۳۲/۰۴	متانول
(۳)۲/۳۶	(۳)۲/۴۳	۳/۰۲	۳/۲۲	۴۶/۰۷	اتانول
(۳)۰/۷۶	(۳)۳/۶۳	۱/۳۳	۴/۰۷	۶۰/۰۵	اسید استیک

- [1]Haung, S.H. ;Radosz, M., Equation of state for Small, Large, Polydisperse, and Association Molecules. Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29, 2284-2294
- [2]Fu, Y.H. ;Sandler, S.I., A Simplified SAFT Equation of State For Associating compounds and Mixtures, Ind. Eng. Chem. Res. 1897, 34, 1897- 1909.
- [3] Kraska, T. ;Gubbins, K.E., Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equilibria of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and water, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 4724- 4734.
- [4]Wei, Y.S., ;Sadus, R.J., Equation of State for the Calculation of Fluid- Phase Equilibria. AIChE. J.2000, 46, 169.
- [5] Feng, W; Wen, H; Xu, Z; Wang, W: Comparison of Perturbed Hard- Sphere- Chain Theory with Statistical Associating Fluid Theory for Square- Well Fluids. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 2559-2567
- [6] Ghotbi, C.; Vera, J.H. Extension to Mixtures of Two Robust Hard- Sphere Equation of state Satisfying the ordered Close- Packed Limit. at Press.

شماره ۱۲۵ - شهریور ۱۳۸۳