

## ۱- مقدمه

تعیین دقیق رفتار فازی ترکیبات مختلف، از نظر اقتصادی تأثیر به سزایی در طراحی فرایندهای شیمیایی مانند جداسازی فازها دارد. این هدف با انتخاب مدل مناسب برای طراحی های مدنظر میسر می گردد.

ترمودینامیک تعادلات فازی مبحث بسیار مهمی در صنایع شیمیایی و پتروشیمی محسوب می شود. اطلاعات مربوط به خصوصیات تعادلات فازی (به ویژه دما، فشار و ترکیب درصد) برای طراحی فرایندهای جداسازی در صنایع فوق الذکر بسیار حائز اهمیت می باشد.

فرایندهای جداسازی معمولاً ۶۰-۸۰ درصد هزینه ثابت اولیه و هزینه جاری فرایندی را در این صنایع به خود اختصاص می دهند [۱]. خصوصیات تعادلات فازی علاوه بر فرایندهای جداسازی تأثیر زیادی در سرعت واکنش، انتقال جرم و انتخاب پذیری<sup>۱</sup> فرایندهای سنتزی دارند. بنابراین طراحی، عملیات و بهینه سازی مناسب خیلی از فرایندها وابستگی زیادی به اطلاعات و دانش ما در زمینه رفتار فازی مربوط به مخلوط های درگیر در این فرایندها دارد.

دانش ما درباره نقش نیروهای بین مولکولی در بروز خصوصیات ترمودینامیکی کامل نیست و اطلاعات محدودی فقط درباره مدل های ساده سیالات واقعی موجود است. اطلاعات کافی در زمینه ترمودینامیک و رفتار فازی مخلوط های نامتقارن (مولکول هایی که از نظر سایز یا شکل خیلی متفاوتند) اصل بسیار مهمی در فهم و مدل کردن بسیاری از فرایندهای مهم مانند مایع سازی زغال<sup>۲</sup>، افزایش برداشت نفت<sup>۳</sup> و استخراج فوق بحرانی است.

فاکتورهای زیادی در نامتقارن شدن یک مخلوط نقش دارند از جمله غیر ایده آل بودن اجزاء تشکیل دهنده که ناشی از تفاوت در شکل، اندازه و قطبیت مولکولی آن است.

در فرایند تبدیل زغال<sup>۴</sup>، معمولاً مخلوطی از گازهای سبک مانند  $CH_4$ ،  $CO$ ،  $CO_2$ ،  $C_2H_6$  و  $H_2$  در حلال هایی با وزن مولکولی زیاد مانند نرمال پارافین ها حل می شود. حضور اجزایی در ناحیه نزدیک نقطه بحرانی یا فوق بحرانی با گستره وسیعی از خواص فیزیکی مانند (کوانتوم، quadrupole و قطبیت سیال) توانایی ما را در تعمیم مدل های مختلف رفتار فازی محدود کرده است.

<sup>1</sup> selectivity

<sup>2</sup> coal liquefaction

<sup>3</sup> enhanced oil recovery

<sup>4</sup> coal processing

امروزه طراحی های فرایندی مدرن نیاز به مدل هایی دارند که قابلیت پیش بینی خصوصیات تعادلی را بدون استفاده قبلی از داده های آزمایشگاهی داشته باشند و همچنین در ناحیه زیر بحرانی و بحرانی نتایج خوبی داشته باشد.

تقریباً تمام مدل های مورد استفاده ، مانند معادله حالت یا مدل ضریب فعالیت حداقل دارای یک پارامتر برهم کنش دوتایی<sup>۵</sup> جهت تنظیم دقیق مدل می باشند. حضور این پارامترها تأثیر قابل ملاحظه ای در نتیجه محاسبات ما دارند [۲].

از آنجا که سیستم های ناشناخته زیادی وجود دارند که در مورد آنها داده های تجربی موجود نمی باشند مانند سیستم های نامتقارنی که شامل گازهای سبک حل شده در هیدروکربن های سنگین هستند و در بسیاری از فرایندهای مهم صنعتی مانند ازدیاد برداشت نفت، استخراج فوق بحرانی و سنتز فیشر-تروفش<sup>۶</sup> دخیل هستند، بنابراین تعمیم این پارامترهای برهم کنش برای سیستم های ناشناخته امری ضروری می باشد [۲].

مدل های متفاوتی برای تبیین رفتار کلی سیالاتی که در نتیجه استخراج نفت و گاز بازیابی می شوند، گسترش داده شده است. به علت دقت بالای مورد نیاز برای این مدل ها و حساسیت پارامترهای برهم کنش در محاسبات، بنابر این لازم است تا آنجا که ممکن باشد این پارامترها با دقت بیشتری محاسبه شوند [۳].

بهترین روش شناخته شده تا کنون برای بیان تعادلات فازی در طراحی و بهینه سازی فرایندها استفاده از معادلات حالت است. از میان معادلات حالت بیشماری که برای پیش بینی رفتار فازی سیستم های مختلف عنوان شده معادلات حالت مکعبی به علت سادگی و دقت آن بیشتر مورد استفاده و توجه واقع شده است.

معادلات حالت مکعبی به طور گسترده ای در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی جهت محاسبه تعادلات فازی ترکیبات مهم صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند. زیرا این معادلات امکان محاسبه دقیق رفتارهای فازی برای مخلوط های حاوی ترکیبات مهم صنعتی را به ما می دهند. در این تحقیق از معادله حالت مکعبی برای بیان خصوصیات تعادلی و رفتار فازی سیستم ها استفاده شده است. هر چند که این معادلات ساده مکعبی به اندازه معادلاتی با پایه تئوری مانند (SPHCT (Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory) [۴] و (SAFT (Simplified-Statistical-Association-Fluid Theory) [۵] و یا معادله حالت (MPGR (Modified-Park-Gasem-Robinson) [۶] پیچیده نیستند اما سادگی این معادلات، جواب های نسبتاً دقیق و کاربرد گسترده آنها در صنعت، علت گسترش فزاینده آنها می باشد.

معادله حالتی که در آن حجم از درجه ۳ باشد و در آن معادله فشار برحسب حجم و دما عنوان شود، معادله حالت مکعبی نامیده می شود. این معادلات نسبت به سایر معادلات حالت

<sup>5</sup> binary interaction parameter

<sup>6</sup> Fisher-Tropsch

که ساده تر می باشند، نتایج بهتری می دهند [۷]. معادلات حالت زیادی از این نوع مطرح شدند، برخی از آنها مانند معادله واندروالس<sup>۷</sup> [۸]، ردلیک - کوانگ<sup>۸</sup> [۹]، ساوه - ردلیک - کوانگ<sup>۹</sup> [۱۰] و یا معادله پنگ - رابینسون<sup>۱۰</sup> [۱۱] می باشند.

معادله واندروالس اولین معادله مطرح شده بود که اصول کلی را برای سایر معادلات فراهم کرد. همه این معادلات حالت مکعبی دارای دو ثابت می باشند: پارامتر جذب  $a$  و پارامتر دفع  $b$ . بنابراین این معادلات، معادلات حالت دو ثابت نامیده می شوند. پارامتر  $b$ ، پارامتر هم حجم<sup>۱۱</sup> و گاهی اوقات حجم مولی مؤثر نیز نامیده می شود.

بسط معادله حالت به سیستم های چند جزئی از طریق قوانین اختلاط، تنها در صورتی امکان پذیر است که این معادلات برای هر کدام از اجزاء تشکیل دهنده به تنهایی جواب های خوبی بدهد. بنابراین قبل از هر تلاشی برای مخلوط ها، ابتدا باید معادله حالتی را انتخاب نماییم که برای پیش بینی تعادلات فازی بخار - مایع هر کدام از اجزاء خالص در مخلوط مناسب باشد.

معادله حالتی که در این تحقیق از آن استفاده شده است معادله Soave-Redlich-Kwong (SRK) [۱۰] می باشد که به شکل زیر عنوان می شود:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (1-1)$$

در نقطه بحرانی، فازهای بخار و مایع یکسان می شوند. با لحاظ کردن دو شرط مربوط به نقطه بحرانی در معادله (۱-۱):

$$a_c = 0.42747 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (1-2)$$

$$b_c = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-3)$$

$$Z_c = 0.333 \quad (1-4)$$

$Z_c$ ، تراکم پذیری در نقطه بحرانی می باشد.

<sup>7</sup> Van der waals

<sup>8</sup> Redlich-Kwong

<sup>9</sup> Soave-Redlich-Kwong

<sup>10</sup> Peng-Robinson

<sup>11</sup> co-volume

در دماهای غیر از دمای بحرانی :

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (1-5)$$

$$b(T) = b_c \quad (1-6)$$

که در این معادله،  $\alpha(T_r, \omega)$  تابع بدون بعدی از دمای کاهیده و ضریب بی مرکزی می باشد که در نقطه بحرانی، ۱ می باشد. رابطه بین  $T_r$  و  $\alpha$  به صورت زیر تعریف می شود:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \quad (1-7)$$

که  $m$  به وسیله رابطه زیر تعریف می شود:

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (1-8)$$

جهت استفاده از معادلات حالت برای مخلوط ها، نیاز به محاسبه پارامترهای  $a$  و  $b$  (در معادله ۱-۱) و در نتیجه استفاده از روابط قانون اختلاط داریم. در این راستا، قوانین اختلاط متعددی ابداع شدند که بسیاری از آنها معادلات پیچیده ای می باشند که بیشتر پایه تئوری دارند و محاسبه پارامترهای آن به سادگی امکان پذیر نیست. در این میان، قانون اختلاط یک سیاله<sup>۱۲</sup> هم ساده و هم دقیق می باشد. در بسیاری از کاربردها، معادلات حالت مکعبی با این قوانین اختلاط به کار برده می شوند و نتایج حاصل از این محاسبات تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی دارد. معمولاً استفاده از یک پارامتر بر هم کنش در این معادلات کافی است. همچنین پارامترهای بر هم کنش حاصل از این قوانین اختلاط، روند منظمی را با سایز حلال از خود نشان می دهند.

ما نیز در این تحقیق از قانون اختلاط وان دروالس<sup>۱۳</sup> استفاده کردیم، هم به دلیل سادگی و سرعت رسیدن به پاسخ و هم به دلیل دقت قابل قبول نتایج به دست آمده. این معادله به شرح زیر می باشد:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1-9)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (1-10)$$

<sup>12</sup> One-fluid mixing rule

<sup>13</sup> Van der Waals mixing rule

که در رابطه فوق:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (1-11)$$

پارامتر  $k_{ij}$  در رابطه بالا ضریب برهم کنش دوتایی برای ترکیب دوتایی  $i$  و  $j$  می باشد که در واقع نشان دهنده تفاوت نیروی برهم کنش بین دو مولکول غیرمشابه  $i$  و  $j$  می باشد. این پارامترها تجربی بوده و اهمیت آنها در توانایی آنها جهت ایجاد مدل هایی برای پیش بینی رفتارهای فازی می باشد [۱۲].

برای استفاده از معادلات حالت مکعبی جهت مدل کردن فرآیندهای گازی و پتروشیمی نیاز به استفاده از این پارامترهای برهم کنش دوتایی می باشد. زیرا که پیش بینی تعادلات فازی به پارامترهای قانون اختلاط حساس می باشد. روش های متفاوتی جهت محاسبه این پارامترها در منابع علمی عنوان شده است.

متأسفانه ، به دست آوردن پارامترهای برهم کنش دوتایی بین هیدروکربن ها و یا بین هیدروکربن ها و ترکیبات مجازی<sup>۱۴</sup> و یا بین ترکیبات مجازی مشکل می باشد.

بدون استفاده از پارامترهای برهم کنش دوتایی ، معادلات حالت مکعبی قدرت خود را در پیش بینی رفتار فازی اینگونه سیستم ها از دست می دهند.

به طور معمول، پارامترهای برهم کنش از برازش<sup>۱۵</sup> داده های تجربی به دست می آیند و معمولاً نتایج حاصل از این برازش را به سیستم هایی که در مورد آنها داده های تجربی وجود ندارد تعمیم داده می شود که کار دقیقی نیست و باعث ایجاد انحراف در نتایج می شود. از آنجایی که ممکن است برای تمام سیستم ها اطلاعات تجربی موجود نباشد، بنابراین به دنبال روش های تعمیم یافته ای هستیم که بتوانیم آن را برای تمام سیستم ها بسط دهیم.

ما در این تحقیق روشی را پیشنهاد کرده ایم که پارامتر برهم کنش دوتایی را برای معادله حالت مکعبی SRK بدون استفاده از برازش داده های تجربی تعادلی بخار-مایع و به طور مستقیم بین هر دو ترکیب دلخواه محاسبه می کند.

در این تحقیق، یک روش جهت گسترش متد مشارکت گروهی<sup>۱۶</sup> برای قانون اختلاط وان در والس ارائه شده که با استفاده از آن می توان پارامتر برهم کنش دوتایی را برای هر دو جزء دلخواه با استفاده از معادله حالت مکعبی SRK محاسبه نمود.

برای به دست آوردن پارامتر برهم کنش دوتایی با استفاده از روش مشارکت گروهی، ما از کارهای قبلی (1991) Pénélox [۱۳] و (2004) Jaubert [۱۴-۱۷] استفاده کردیم. نکته مهم و مزیت این روش این است که پارامتر برهم کنش دوتایی بین دو جزء  $i$  و  $j$  تنها تابع دما و خصوصیات بحرانی دو جزء از قبیل دمای بحرانی  $(T_{ci}, T_{cj})$  ، فشار بحرانی  $(P_{ci}, P_{cj})$  و ضریب

<sup>14</sup> pseudo-component

<sup>15</sup> fitting

<sup>16</sup> Group Contribution Method

بی مرکزی  $(\omega_i, \omega_j)$  است. این بدان معناست که به هیچ خصوصیت اضافی بیش از آنچه در معادلات حالت استفاده می شود  $(T_c, P_c, \omega)$  جهت محاسبه  $k_{ij}$  نیاز نیست.

Jaubert و همکارانش طی سال های ۲۰۰۴-۲۰۰۸، این روش را برای معادله حالت Peng-Robinson پیاده کردند و مدل به دست آمده را PPR78 نامیدند. از آنجا که آنها در مدل خود از معادله حالت پنگ -رابینسون ۷۸ استفاده کرده بودند و افزودن  $k_{ij}$  با استفاده از روش مشارکت گروهی باعث ایجاد قابلیت پیش بینی کردن برای این معادله شده بود، بنابراین آنها مدل خود را PPR78 ( پنگ -رابینسون ۷۸ پیش بینی کننده) نامیدند.

با توجه به اینکه SRK، معادله حالت مناسب تری برای گازها می باشد بنابراین ، درصدد برآمدیم تا با استفاده از روش مشارکت گروهی و معرفی نه گروه  $CH_4$  ، C ، CH ،  $CH_2$  ،  $CH_3$  (متان)،  $C_2H_6$  (اتان)،  $CO_2$  (دی اکسیدکربن)،  $N_2$  (نیتروژن) و  $H_2S$  (سولفید هیدروژن) ، مدل مناسبی را برای محاسبه پارامترهای برهم کنش دوتایی وابسته به دما برای معادله حالت SRK پیشنهاد نماییم.

علت انتخاب معادله SRK ، به عنوان معادله حالت در این تحقیق، همانطور که گفته شد جواب های مناسب این معادله برای ترکیبات سبک مانند گازها است، علاوه بر آن، معادله مذکور، ساده می باشد ( تنها شامل دو پارامتر می باشد) و در مهندسی گاز نیز بسیار مورد استفاده قرار می گیرد.

## ۲- مروری بر تحقیقات انجام شده

### ۲-۱- معادلات حالت

معادلات حالت نقش مهمی را در طراحی های مهندسی شیمی و گسترش مطالعات تعادلات فازی سیالات ایفا می کنند. در ابتدا معادلات حالت تنها برای اجزاء خالص استفاده می شدند. اولین بار که از این معادلات برای مخلوطها استفاده شد، برای ترکیبات غیر قطبی (Peng-Robinson [۱۱]، Soave [۱۰]) و پس از آن ترکیبات کمی قطبی بود (Huron [۱۸]، Asselineanu [۱۹]، Graboski and Daubert [۲۰]).

پس از آن معادلات حالت به سرعت برای محاسبه تعادلات فازی در مخلوطهای قطبی و غیر قطبی گسترش یافتند. مزیت استفاده از روش معادلات حالت، در کاربرد گسترده آن در محدوده وسیعی از دما و فشار برای مخلوطی از اجزاء مختلف از گازهای سبک تا مایعات سنگین است. این معادلات برای بررسی تعادلات فازی سیستمهای بخار- مایع، مایع- مایع و سیالات فوق بحرانی به کار برده می شوند. همچنین برای فازهای گاز، مایع و حالت فوق بحرانی بدون هیچ مشکلی به کار برده می شوند [۲۱].

معادلات حالت زیادی با پایه تجربی، شبه تجربی و تئوری در منابع علمی عنوان شده است. مروری بر این معادلات را می توان در کارهای Gubbins [۲۲] و Economou and Donohue [۲۳] یافت.

معادله واندروالس [۸] اولین معادله ای بود که تعادل فازهای بخار- مایع را پیش بینی می کرد. پس از آن معادله حالت، در سال ۱۹۴۹ ردلیک- کوانگ [۹]، با مطرح کردن پارامتر جذب وابسته به دما برای معادله حالت خودشان، دقت معادله واندروالس را بهبود بخشیدند. Soave و Peng and Robinson اصلاحات بیشتری را برای معادله ردلیک- کوانگ عنوان کردند تا این معادله بتواند فشار بخار، دانسیته مایع و نسبت تعادلی را بهتر پیش بینی کند. برای روشن شدن موضوع، شرح مختصری از معادلات فوق در بخش بعدی توضیح داده خواهد شد.

Boublik [۲۴]، Guggenheim [۲۵]، Carnahan و Starling [۲۶] عبارت دفع معادله حالت واندروالس را اصلاح کردند و عبارت دقیقی را برای سیالات کروی سخت<sup>۱۷</sup> پیشنهاد کردند.

---

<sup>17</sup> hard sphere

در سال ۱۹۸۶، Christoforakos و Franck [۲۷] هر دو عبارت جذب و دفع<sup>۱۸</sup> معادله حالت واندروالس را اصلاح کردند.

علاوه بر مدل کردن مولکول های کوچک، تلاش های زیادی در جهت مدل کردن مولکول هایی با زنجیره های بلند صورت گرفت. بر اساس تئوریهای Beret and Prausnitz [۲۸] و Donohue and Prausnitz [۲۹]، Florry و همکاران [۳۰] معادله هایی را برای مولکولهایی که به صورت زنجیری بودند به نام Perturbed-Hard-Chain Theory ابداع کردند. برای غلبه بر ریاضیات پیچیده این تئوری، Kim و همکاران [۴] در سال ۱۹۸۶ نسخه ساده ای از معادله PHCT را با جایگزین کردن عبارت ساده ای به جای عبارت پیچیده عبارت جذب معادله PHCT به نام SPHCT به دست آوردند.

برای اینکه افزایش نیروهای بین مولکولی بخاطر وجود قطبیت در مولکول ها در فرمول لحاظ شود، Donohue و Vimalchand [۳۱] در سال ۱۹۸۵ با بکار بردن تئوری Perturbed Anisotropic Chain Theory (PACT) نتایج نسبتاً دقیقی را برای ترکیبات قطبی به دست آوردند. Donohue و Ikonomou [۳۲] در سال ۱۹۸۶ با گسترش تئوری PHCT معادله حالتی را به دست آوردند که به نام Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory (APACT) شناخته می شود و وجود پیوندهای هیدروژنی را در نظر می گیرد.

پیشرفت های صورت گرفته در زمینه مکانیک آماری و افزایش توان کامپیوترها امکان گسترش معادلات حالت بر اساس اصول مولکولی را فراهم کرد که برای سیالات واقعی و مخلوط ها دقیق می باشد. با استفاده از تئوری Wertheim و همکاران [۳۳-۳۸]، Chapman [۵] و Huang و Radosz [۳۹] تئوری Statistical-Association-Fluid-Theory را که برای سیالات واقعی و مخلوطها به خوبی جواب می دهد را به وجود آوردند. در حالت کلی معادلات حالت را میتوان به سه دسته زیر تقسیم کرد:

معادلات حالت برای مولکولهای ساده

معادلات حالت برای مولکولهای زنجیری

معادلات حالت برای سیالات تجمعی<sup>۱۹</sup>

<sup>18</sup> Attractive and repulsive parameter

<sup>19</sup> Associating



## ۲-۱-۱- مروری بر چند معادله حالت کاربردی

از آنجا که معادله حالت استفاده شده در این تحقیق، معادله SRK [۱۰] می باشد و همچنین با توجه به اینکه در کارهای Jaubert [۱۴-۱۷] که مقدمه ای برای شروع این تحقیق بوده است از معادله حالت پنگ-رابینسون استفاده شده، بنابراین تاریخچه مختصری از پیدایش این معادلات در این قسمت شرح داده خواهد شد. یک معادله حالت، عبارتی تحلیلی است که فشار (P) را به دما (T) و حجم (v) ربط می دهد. مشهورترین و در عین حال ساده ترین مثال از یک معادله حالت، معادله حالت گاز ایده آل است. این معادله با عبارت ریاضی زیر نشان داده می شود:

$$P = \frac{RT}{v} \quad (۲-۱)$$

که در رابطه فوق، v حجم یک مول گاز می باشد. رابطه فوق که رابطه ای تجربی است فقط برای تشریح رفتار حجمی گازهای هیدروکربنی حقیقی در فشارهایی نزدیک به فشار اتمسفری به کار می رود. محدودیت بسیار زیاد در کاربرد معادله (۲-۱) باعث شد تا تلاش های فراوانی جهت دست یابی به معادله حالت مناسبی که بتوان آن را در گستره وسیعی از دما و فشار برای تشریح رفتار سیالات حقیقی به کاربرد، انجام گیرد.

## ۲-۱-۱-۱- Van der Waals معادله حالت

در رسیدن به معادله حالت گاز ایده آل (معادله ۲-۱) دو فرض صورت گرفته است: فرض اول: حجم مولکول های گاز در مقابل حجم ظرف حاوی گاز و فاصله بین مولکول ها، قابل صرف نظر کردن است. فرض دوم: هیچ گونه نیروی جاذبه و یا دافعه ای بین مولکول ها و بین مولکول ها با دیواره ظرف حاوی گاز وجود ندارد. واندروالس [۸] کوشید با حذف این دو فرض، به یک معادله حالت تجربی برای گازهای حقیقی دست یابد. به منظور حذف اولین فرض، وی خاطر نشان ساخت که مولکول های گاز در فشارهای بالا قسمت قابل توجهی از حجم را اشغال می کنند و پیشنهاد کرد حجم مولکول ها که پارامتر b نامیده می شود از حجم مولی حقیقی (v) در معادله (۲-۱) کسر شود:

$$P = \frac{RT}{v-b} \quad (2-2)$$

پارامتر  $b$  به عنوان حجم همراه شناخته شده و بیانگر حجم مولکول ها است. برای حذف دومین فرض، واندروالس عبارت  $a/v^2$  را که بیانگر نیروهای جاذبه بین مولکولی است از معادله (2-2) کم نمود. معادله زیر، شکل ریاضی معادله Van der Waals را نشان می دهد:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-3)$$

پارامترهای  $a$  و  $b$ ، ثابت های ویژه مربوط به خواص مولکولی هر جزء می باشند. نماد  $a$  معیاری از نیروهای جاذبه بین مولکولی است. ویژگی های مهم معادله (2-3) عبارتند از:  
الف- در فشارهای کم و حجم های زیاد، می توان از پارامتر  $b$  در مقابل  $v$  صرف نظر کرد و همچنین عبارت  $a/v^2$  بسیار کوچک می شود. بنابراین معادله واندروالس به معادله حالت گاز ایده آل (معادله 2-1) کاهش می یابد.  
ب- در فشارهای بالا، حجم بسیار کوچک شده و به سمت  $b$  که نشان دهنده حجم حقیقی مولکول ها است، میل می کند.

معادله حالت واندروالس یا هر معادله حالت دیگر را می توان به شکل عمومی تر زیر نوشت:

$$P = P_{repulsive} + P_{attractive} \quad (2-4)$$

عبارت فشار دافع ( $P_{repulsive}$ ) نشان دهنده عبارت  $RT/(v-b)$  بوده و عبارت فشار جاذب ( $P_{attractive}$ ) توسط  $a/v^2$  نشان داده می شود. واندروالس هنگام تعیین ثابت های  $a$  و  $b$  برای مواد خالص مشاهده نمود که خط همدمای بحرانی در نقطه بحرانی دارای شیب افقی و نقطه عطف می باشد که این مشاهده با زبان ریاضی این گونه بیان می شود:

$$\left[ \frac{\partial P}{\partial v} \right]_{T_c} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right]_{T_c} = 0 \quad (2-5)$$

با مشتق گیری از معادله (2-3) نسبت به حجم بحرانی، نتیجه زیر حاصل می گردد:

$$\left[ \frac{\partial P}{\partial v} \right]_{T_c} = \frac{-RT}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (2-6)$$

$$\left[ \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right]_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (2-7)$$

با انجام محاسبات فوق، عبارات زیر برای محاسبه  $a$  و  $b$  به دست می آید:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2-8)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-9)$$

که  $\Omega_b = 0.125$  و  $\Omega_a = 0.421875$  می باشد.

همچنین می توان معادله (2-3) را نسبت به حجم ( $v$ ) از درجه سوم نوشت:

$$v^3 - \left( b + \frac{RT}{P} \right) v^2 + \left( \frac{a}{P} \right) v - \left( \frac{ab}{P} \right) = 0 \quad (2-10)$$

معادله (2-10) معمولاً معادله حالت دو پارامتری درجه سوم واندروالس نامیده می شود. منظور از عبارت دو پارامتری، پارامترهای  $a$  و  $b$  هستند. عبارت معادله حالت درجه سوم، این مطلب را می رساند که این معادله اگر بر حسب حجم بسط پیدا کند، شامل عبارت هایی با توان های اول، دوم و سوم است.

معادله (2-10) را با استفاده از ضریب تراکم پذیری می توان به شکل زیر نوشت:

$$Z^3 - (1 + B')Z^2 + A'Z - A'B' = 0 \quad (2-11)$$

$$A' = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2-12)$$

$$B' = \frac{bP}{RT} \quad (2-13)$$

معادله حالت واندروالس علی رغم ساده بودنش، حداقل از نظر کیفی رفتار فازی مواد در حالت های گاز و مایع را به خوبی پیش بینی می کند. با این حال برای مقاصد طراحی، به حد کافی دقیق نیست.

با پیشرفت سریع کامپیوترها، معادله های حالت به صورت ابزار قدرتمندی برای محاسبه خواص فیزیکی و تعادل فازی درآمده و کوشش زیادی صرف تهیه معادله های حالت جدیدتر و دقیق تر می شود. بسیاری از معادله های حالت، معادله حالت واندروالس تغییر یافته هستند که درجه پیچیدگی آنها، از یک عبارت ساده با دو یا سه پارامتر، تا معادله ای با بیش از پنجاه پارامتر، تغییر می کند. با این که پیچیدگی هر کدام از معادله های حالت مشکلی در محاسبه ایجاد نمی کند، اغلب محققین ترجیح می دهند که سادگی معادله درجه سه واندروالس را حفظ نموده و در عین حال از طریق تغییراتی، دقت معادله را افزایش دهند [۴۰].

همه معادله های حالت، عموماً در ابتدا برای سیالات خالص تهیه شده است سپس با کمک قانون های اختلاط برای مخلوط ها به کار رفته اند. این قانون های اختلاط، در واقع راه های محاسبه پارامترهای مخلوط، معادل آنچه برای مواد ساده محاسبه می شوند هستند.

## ۲-۱-۱-۲- معادله حالت Redlich-Kwong

Redlich و Kwong [۹] نشان دادند که با یک تغییر ساده در عبارت فشار جاذب ( $a/V^2$ ) مربوط به معادله واندروالس، می توان پیش بینی رفتارهای حجمی و فازی فاز بخار را به نحو چشمگیری بهبود بخشید. این محققین عبارت فشار جاذب را با یک عبارت تعمیم یافته وابسته به دما جایگزین نمودند. معادله آنها به شکل زیر است:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{0.5}} \quad (2-14)$$

Redlich و Kwong معادله خود را بر اساس این مشاهده به دست آوردند که اگر فشار سیستم به سمت بینهایت میل کند، بدون توجه به دما، حجم مولی ماده ( $V$ ) به  $0.26$  حجم بحرانی خود کاهش پیدا می کند. از این رو معادله (۲-۱۴) را به نحوی ارائه نمودند که شرط زیر صادق باشد:

$$b = 0.26v_c \quad (2-15)$$

با استفاده از شرایط نقطه بحرانی،  $a$  و  $b$  به شکل زیر به دست می آیند:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_C^{2.5}}{P_C} \quad (2-16)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C} \quad (2-17)$$

در معادله های بالا:

$$\Omega_a = 0.42747$$

$$\Omega_b = 0.08664$$

با استفاده از معادله های (2-15) و (2-17)، ضریب تراکم پذیری بحرانی ( $Z_C$ ) محاسبه شده با استفاده از معادله ردلیک-کوانگ، برای تمام مواد 0/333 به دست می آید. معادله ردلیک-کوانگ بر حسب ضریب تراکم پذیری به شکل زیر می باشد:

$$Z^3 - Z^2 + (A' - B' - B'^2)Z - A'B' = 0 \quad (2-18)$$

پارامترهای  $A'$  و  $B'$  عبارتند از:

$$A' = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}} \quad (2-19)$$

$$B' = \frac{bP}{RT} \quad (2-20)$$

### 2-1-1-3- معادله حالت Soave-Redlich-Kwong [10]

یکی از مهم ترین نقاط عطف در گسترش معادله های حالت از درجه سوم، انتشار مقاله Soave در مورد تغییراتی در محاسبه پارامتر  $a$  در عبارت فشار جاذب معادله حالت ردلیک-کوانگ بود. Soave عبارت ( $a/T^{0.5}$ ) معادله مذکور را با عبارت وابسته به دمای ( $a\alpha$ ) جایگزین نمود.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (2-21)$$

$\alpha$  یک ضریب بدون بعد است و در  $T=T_C$ ، مقدار آن برابر یک می گردد. در دماهایی غیر از دمای بحرانی، پارامتر  $\alpha$  توسط عبارت زیر تعریف می شود:

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2-22)$$

با معادله زیر می توان پارامتر  $m$  را به ضریب بی مرکزی ربط داد :

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2-23)$$

برای هر ماده خالص، ثابت های  $a$  و  $b$  معادله (2-21) توسط اعمال شرایط کلاسیک نقطه بحرانی و اندروالس به دست می آیند:

$$a = \Omega_a \frac{(RT_C)^2}{P_C} \quad (2-24)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C} \quad (2-25)$$

$\Omega_a$  و  $\Omega_b$  پارامترهای بدون بعد معادله Soave-Redlich-Kwong (SRK) برای ماده خالص هستند و دارای مقادیر زیر می باشند:

$$\Omega_a = 0.42747$$

$$\Omega_b = 0.08664$$

با استفاده از ضریب تراکم پذیری، معادله حالت SRK به شکل زیر نوشته می شود:

$$Z^3 - Z^2 + (A' - B' - B'^2)Z - A'B' = 0 \quad (2-26)$$

پارامترهای  $A'$  و  $B'$  عبارتند از:

$$A' = \frac{(a\alpha)P}{(RT)^2} \quad (2-27)$$

$$B' = \frac{bP}{RT} \quad (2-28)$$

به منظور استفاده از معادله (2-26) برای مخلوط ها جهت تعیین پارامترهای  $a$  و  $b$  مخلوط، نیاز به قوانین اختلاط می باشد. قوانین اختلاط پذیرفته شده توسط معادله Soave عبارتند از:

$$(a\alpha)_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (k_{ij} - 1) \quad (2-29)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2-30)$$

پارامتر  $k_{ij}$  یک ضریب تصحیح است که به طور تجربی تعیین شده و پارامتر برهم کنش دوتایی نامیده می شود. این پارامتر، تأثیر متقابل دو جزء  $i$  و  $j$  بر یکدیگر را در مخلوط بیان می کند.

همانطور که توسط معادله (2-29) نشان داده شد، از پارامترهای برهم کنش دوتایی برای تصحیح تجربی عبارت  $(aa)_m$  استفاده می شود. این ضریب ها وابسته به اختلاف اندازه مولکول های اجزاء در یک سیستم دوتایی بوده و همان طور که Slot-Petersen [41] نشان داده اند با خواص زیر مشخص می شوند [40]:

پارامتر برهم کنش دوتایی بین اجزای هیدروکربنی با افزایش اختلاف نسبی جرم های مولکولیشان، افزایش می یابد. اجزای هیدروکربنی با وزن مولکولی یکسان، دارای پارامتر برهم کنش دوتایی صفر هستند. ( $k_{ii}=0$ )

ماتریس پارامتر برهم کنش دوتایی، متقارن است. ( $k_{ij}=k_{ji}$ )

Slot-Petersen [41] و Vidal-Daubert [42] زمینه نظری مفهوم پارامتر برهم کنش دوتایی و همچنین روش هایی برای تعیین مقادیر آنها ارائه کردند. بنا به پیشنهاد Groboski و Daubert [20]، برای سیستم های هیدروکربنی، نیازی به استفاده از پارامترهای برهم کنش دوتایی نیست. البته در صورت حضور اجزای غیر هیدروکربنی، پارامترهای برهم کنش دوتایی می توانند به نحو مؤثری پیش بینی رفتار حجمی و رفتار فازی مخلوط ها توسط معادله حالت SRK را بهبود ببخشند.

## 2-1-1-4- معادله حالت Peng-Robinson [11]

Peng و Robinson مطالعه جامعی به منظور ارزیابی استفاده از معادله حالت SRK برای پیش بینی رفتار سیستم های هیدروکربنی طبیعی انجام دادند. آنها نشان دادند که توانایی این معادله حالت در پیش بینی جرم ویژه مایع و دیگر خواص سیال مخصوصاً در حوالی ناحیه بحرانی باید بهبود یابد. Peng و Robinson (PR) رابطه زیر را به عنوان معادله حالت پیشنهاد کردند:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2-31)$$

با اعمال شرایط کلاسیک نقطه بحرانی در معادله فوق و حل آن برای پارامترهای  $a$  و  $b$ ، نتیجه می‌گردد:

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (2-32)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-33)$$

که در این معادله:

$$\Omega_a = 0.45724$$

$$\Omega_b = 0.07780$$

Peng و Robinson روش Soave را برای محاسبه پارامتر  $\alpha$  پذیرفتند:

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2-34)$$

$$m = 0.3746 + 1.5423\omega - 0.2699\omega^2$$

این رابطه بعداً توسط برخی محققین دیگر در سال ۱۹۷۸ به صورت زیر بسط داده شد:

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3 \quad (2-35)$$

معادله حالت PR بر حسب ضریب تراکم پذیری به صورت زیر می‌باشد:

$$Z^3 + (B' - 1)Z^2 + (A' - 3B'^2 - 2B')Z - (A'B' - B'^2 - B'^3) = 0 \quad (2-36)$$

که  $A'$  و  $B'$  برای مواد خالص توسط معادله های (۲-۲۷) و (۲-۲۸) محاسبه می‌شوند و برای مخلوط‌ها نیز همانند توضیحات ارائه شده درباره معادله SRK، از قوانین اختلاط مذکور استفاده می‌شود.



## ۲-۲- قانون اختلاط

برای تعمیم معادلات حالت به ترکیبات چند جزئی، قوانین اختلاط مناسب مورد نیاز است و دقت نتایج به دست آمده به شدت وابسته به قوانین اختلاط به کار برده شده و سیستم مورد مطالعه است. بدین منظور، قوانین اختلاط متعددی عنوان شدند.

تئوری یک سیاله<sup>۲۰</sup> ساده ترین راه برای گسترش معادلات حالت مکعبی برای مخلوط ها می باشد. اساس این تئوری این است که مخلوط مورد نظر می تواند به عنوان یک سیال فرضی در نظر گرفته شود که خاصیت های رفتاری آن میانگین خاصیت های اعضای تشکیل دهنده میباشد [۴۳].

متداول ترین قانون اختلاط، قانون وان در والس یک سیاله<sup>۲۱</sup> می باشد، که نسبت به جزء مولی به صورت چهارگانه<sup>۲۲</sup> می باشد و به صورت زیر عنوان می شود:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (۲-۳۷)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (۲-۳۸)$$

به علاوه، قوانین ترکیب<sup>۲۳</sup> برای محاسبه حجم همراه و انرژی ضربدری<sup>۲۴</sup> لازم می باشد. قوانین ترکیب متداول عبارت اند از:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - C_{ij}) \quad (۲-۳۹)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 + D_{ij}) \quad (۲-۴۰)$$

که در رابطه فوق،  $C_{ij}$  و  $D_{ij}$  پارامترهای بر هم کنش دوتایی می باشند که از طریق برازش نتایج حاصل از پیش بینی معادلات حالت با داده های تجربی به دست می آید.

<sup>20</sup> One-fluid

<sup>21</sup> van der waals one -fluid mixing rule

<sup>22</sup> quadratic

<sup>23</sup> Combining rules

<sup>24</sup> Cross energy

برای استفاده از معادلات حالات مکعبی برای مدل کردن رفتارهای پیچیده مخلوط های بسیار غیر ایده آل، قوانین اختلاط دیگری علاوه بر قوانین اختلاط واندروالس مورد نیاز می باشند. محققین زیادی از جمله Panagiotopoulos و Reid [۴۴]، Sugie و Adachi [۴۵]، Sandoval و همکاران [۴۶]، Schwartzentruber و Renon [۴۷]، انواع اصلاح شده ای از قانون اختلاط وان در والس را مطرح کردند که در تمام این معادلات مطرح شده، پارامترهای برهم کنش دوتایی وابسته به غلظت بودند.

با وجود اینکه کاربرد این قوانین اختلاط تجربی برای بسیاری از مخلوط های غیر ایده آل موفقیت آمیز بود، اما این معادلات به صورت معمول قابل استفاده نبودند. چون در محدوده چگالی های پایین، نتایج حاصل از آنها با نتایج مکانیک آماری که طبق آن ضریب دوم ویرال باید تابع چهارگانه ای از درصد ترکیب باشد مطابقت نداشت. به علاوه، کاربرد این قوانین برای مخلوط های ساده رضایت بخش نبود [۴۸].

برای اصلاح این مشکل، تلاش های بسیاری توسط برخی از محققین از جمله Luedecke و Prausnitz [۴۹]، Panagiotopoulos و Reid [۵۰] برای به دست آوردن قوانین اختلاط وابسته به چگالی انجام شد تا این قوانین برای محدوده پایین چگالی نیز قابل استفاده باشد. متأسفانه کاربرد این معادلات ابداع شده منحصر به موارد خاص می شد و همچنین ماهیت مکعبی معادلات حالت را هنگام استفاده برای مخلوط ها حفظ نمی کرد. علاوه بر آن، همان طور که Michelsen و Kistenmacher [۵۱] اشاره کردند بعضی از این قوانین اختلاط، هنگامی که یک جزء از اجزای تشکیل دهنده ترکیب به دویا بیشتر جزء مشابه تقسیم می شود نتایج خوبی نمی دهد (برای مثال، مخلوطی شامل ۵۰٪ جزء A و ۵۰٪ جزء B، باید جواب های مشابه با مخلوطی شامل ۵۰٪ جزء A، ۲۵٪ جزء B و ۲۵٪ جزء B داشته باشد).

تلاش های بسیاری توسط Schwartzentruber و Renon [۵۲] برای بر طرف کردن این نقصان انجام شد که چندان موفقیت آمیز نبود [۵۳].

تعدادی از قوانین اختلاط برای معادلات حالات مکعبی در جدول ۱ نشان داده شده است.

## جدول ۱. چند نمونه از قوانین اختلاط معادلات حالت مکعبی

پارامترهای برهم کنش دوتایی وابسته به دما

$$\text{Panagiotopoulos - Reid [۴۴]} \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})) \quad (۲-۴۱)$$

$$\text{Stryjek-Vera [۵۴]} \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad (۲-۴۲)$$

$$\text{Stryjek-Vera [۵۴]} \quad a = \sum_i \sum_j \sqrt{a_i a_j} \left[ 1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right] \quad (۲-۴۳)$$

$$\text{Adachi and Sugie [۴۵]} \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)] \quad (۲-۴۴)$$

$$m_{ji} = -m_{ij}, k_{ji} = k_{ij}$$

$$\text{Sandoval - Wilczek - vera [۴۶]} \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = 1 - \bar{k}_{ij} - x_j \Delta k_{ji} - x_j \Delta k_{ij} - I_{ij} (x_i - x_i^2 + x_j - x_j^2)$$

$$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2}, \Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij}, \Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij} \quad (۲-۴۵)$$

$$\text{Schwartzentruber and Renon [۴۷]} \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} - I_{ij} (x_i - x_j))$$

$$k_{ji} = k_{ij}, I_{ji} = -I_{ij} \quad (۲-۴۶)$$

Melhem and Saini [۵۵]

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} + \lambda_{ij} x_i)$$

$$k_{ij} = k_{ji}, \quad \lambda_{ji} = -\lambda_{ij} \quad (۲-۴۷)$$

Mathias – Klotz – Prausnitz [۵۶]

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_j x_j \left[ \sum_j x_j (a_i a_j)^{\frac{1}{6}} (k_{ij} - k_{ji})^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (۲-۴۸)$$

Twu, et al. [۵۷]

$$a = \sum_i \sum_i x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left( \left[ 1 - \frac{k_{ij}}{T} \right] + \left[ \frac{H_{ij} G_{ij} x_j^2}{x_i + G_{ij} x_j} \right] \right)$$

$$H_{ij} = \frac{|k_{ji} - k_{ij}|}{T}, \quad G_{ij} = \exp[-\beta_{ij} H_{ij}] \quad (۲-۴۹)$$

پارامترهای برهم کنش دوتایی وابسته به دانسیته

Luedecke and Prausnitz [۴۹]

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \left( \frac{\rho}{RT} \right) \sum_{i \neq j} \sum_{i \neq j} x_i x_j (x_i c_{i(j)} + x_j c_{j(i)}) \quad (۲-۵۰)$$

Panagiotopoulos and Reid [۵۰]

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \frac{\rho b}{RT} \sum_i \sum_j x_i x_j (x_i \lambda_{ij} + x_j \lambda_{ji})$$

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji}, \quad k_{ij} = -k_{ji} \quad (۲-۵۱)$$