

بهینه سازی پارامترهای معادله حالت آماری SSAFT در تعادل فازی پارافین های سبک و سنگین در فشارهای بالا با روش Nelder-Mead

شهره فاطمی

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

Shfatemi@ut.ac.ir

مجتبی یوسفی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

جواد ایوانی

مربی گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۳/۲/۱۲، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۳/۹/۳۰، تاریخ تصویب ۸۳/۱۰/۲۷)

چکیده

در تحقیق حاضر ابتدا برای هیدرو کربنهای خالص سبک و سنگین معادله حالت آماری SAFT بررسی شده است سپس با تغییر و ساده سازی پارامتر پراکندگی، شکل ساده تری بنام معادله SSAFT حاصل شده و پارامترهای بهینه این دو معادله برای دسته ای از هیدروکربنهای سبک و سنگین با در نظر گرفتن نقاط آزمایشی و بکارگیری الگوریتم بهینه سازی Nelder-Mead بدست آمده و در شرایط یکسان مورد مقایسه قرار گرفته است. این پارامترها شامل m تعداد سگمنت ها، u^0/k انرژی بر همکنش سگمنت ها و σ قطر سگمنت می باشد. تابع هدف برای تعیین پارامترهای بهینه شامل کمینه کردن همزمان انحراف فشار بخار و دانسیته مایع می باشد. مقایسه نتایج نشان داده است که اولاً دقت معادله های آماری از معادله کلاسیک پنگ رابینسون (PR) بیشتر بوده است که با توجه به دید میکروسکوپی معادلات آماری چندان دور از انتظار نمی باشد. ثانیاً معادله SSAFT نسبت به SAFT با دقت بیشتری به نتایج تجربی نزدیک شده است. در این مقاله پس از تعیین پارامترهای مواد خالص، تعادلات فازی سیستم مخلوط های دو جزئی هیدرو کربنهای غیر یکسان با معادله آماری SSAFT و به کمک الگوریتم Nelder-Mead بهینه سازی شد و پارامتر بر همکنش دو جزئی (k_{ij}) در محدوده وسیعی از دما و کسر مولی اجزا، بر اساس داده های تجربی P-T-X تعیین گردید. نتایج نشان داده است که پارامتر برهمکنش با دما تغییر می کند. به منظور استفاده از یک مدل در محدوده وسیعی از دما، پارامترهای برهمکنش به صورت تابعی از دما رگرسیون شده است. نتیجه شد که معادله درجه دوم بر حسب دما نتایج بهتری را نسبت به حالت مستقل از دما نشان میدهد.

واژه های کلیدی: تعادل فازی، معادلات حالت آماری SAFT، هیدروکربنهای سبک و سنگین، الگوریتم Nelder-Mead

مقدمه

صنعت هستند. در صنایع شیمیایی و نیز در صنایع جدید وابسته به آن از جمله، صنایع پالایش نفت، فرایندهای تبدیل کاتالیستی گاز به سوخت، صنایع پلیمری موارد متعددی پیش می آید که برای جدا کردن اجزاء محصول از مخلوط نمی توان از روشهای معمول تقطیر و استخراج بعثت بالا بودن نقطه جوش، عدم فراریت و یا امکان تجزیه آنها در دماهای بالا استفاده کرد. در چنین مواردی بکارگیری حلالهای سبک که در فشارهای بالا و دماهای نسبتاً پایین به صورت سیال فوق بحرانی (SCF) قدرت

فرآیند های جداسازی یکی از مهمترین اجزای مهندسی شیمی میباشد. در یک فرآیند جداسازی دو یا چند ماده که دارای اختلاف در بعضی خواص فیزیکی و یا شیمیایی هستند از یکدیگر جدا میشوند. این عمل جداسازی یا توسط یک محیط فیزیکی^۱ و یا توسط انرژی صورت میگیرد. از این رو انتخاب یک محیط مناسب جداسازی که حلال نامیده میشود نقش بسزایی در جداسازی خواهد داشت. از بین این فرآیندها دو فرآیند تقطیر و استخراج با حلال دارای کاربردهای وسیعی در

اغتشاشی (PHCT) بود که توسط Prausnitz بنا نهاده شد که خود پایه ای برای تحقیقات آتی بر روی معادلات آماری گردید [۷-۵]. این تئوری دارای دقت بالایی در محدوده وسیعی از دما و دانسیته بود. با این حال یکی از دلایل عدم رویکرد به آن پیچیدگی ریاضی آن بود که حتی در نسخه های ساده شده آن مثل معادله SPHCT نیز باقی ماند. یکی از اولین معادلات حالت آماری که نسخه های تصحیح شده آن امروزه در صنایع متعددی به کار میرود معادله حالت "Statistical Association Fluid Theory" می باشد که با بسط تئوری اغتشاش ترمودینامیکی درجه اول ارائه شده توسط Wertheim بنا نهاده شده بود و در سال ۱۹۹۰ توسط Chapman ارائه گردید و با اقبال زیادی مواجه شد [۸ و ۹]. اگر چه که این معادله دقت خوبی در مقایسه با داده های تجربی تعادل مایع- بخار دارد اما انحراف قابل توجهی در فشار پایین- دمای بالا و یا فشار بالا- دمای پایین مشاهده میگردد. این امر زمینه ساز مطالعات بیشتر بر روی ترمهای مختلف این معادله و تصحیح آن و ارائه مدلهایی با پایه های تئوری قویتر گردید که نتیجه آن ارائه معادلاتی چون SSAFT, SW-SAFT, LJ-SAFT و SAFT-VR و... بود. امروزه نیز همچنان مطالعات بر روی این گونه معادلات ادامه دارد و هر روزه ارائه مدلهایی جامعتر و با توانایی پیشگویی دقیقتر مشاهده میشود [۱۰, ۱۱].

در این تحقیق مطالعه بر روی دسته ای از هیدروکربنهای سبک و سنگین انجام شده است تا امکان تعیین و بررسی تعادل فازي مخلوط هیدروکربنهای مختلف که امکان دارد در برخی فرایندها و انتقال نفت و گاز در کنار هم حضور داشته باشند فراهم شود.

در این تحقیق تعادل فازي هیدروکربنهای خالص و مخلوط در فشارهای بالا با توجه به اطلاعات تجربی قابل دسترس براساس معادلات آماری SAFT و SSAFT بررسی شده است و پارامترهای این معادلات توسط الگوریتم بهینه سازی Nelder-Mead تعیین شده و با نتایج حاصل از روشهای دیگر مقایسه گردیده است.

پس از تعیین پارامترهای بهینه مواد خالص، با استفاده از داده های موجود فشار- دما - کسر مولی، تعادل فازي سیستمهای دوجزئی بر اساس معادله حالت SSAFT بررسی شد و پارامتر بر همکنش در هر دما با کمک الگوریتم بهینه سازی مذکور بدست می آید. معمولا

نفوذ و حلالیت زیادی دارند، مناسب بنظر میرسد. قابلیت حلالیت بالای سیال فوق بحرانی به علت بالا بودن فشار آن است که خواص انتقالی بالاتری نسبت به مایع هم فشار آن دارد. همچنین پایین بودن ویسکوزیته و کشش سطحی آن، بکارگیری آن را از نظر پارامترهای عملیاتی بسیار مناسب میسازد [۱].

توانایی پیشگویی رفتار فازی و ترمودینامیکی مخلوطهای الکان سبک و سنگین از موارد مورد نیاز در صنایع جداسازی و فرایندهای مختلف می باشد. از جمله، در محصولات حاصل از فرایند فیشر- تروپس (FT) شامل فازهای مایع- بخار هیدروکربنهای از C_1 تا C_{200} تولید می شوند. همچنین در فرایند (ROSE) که مربوط به جداسازی نفت از پسماندهای نفتی توسط حلالهای سبک (در شرایط بحرانی و فوق بحرانی) می باشد لزوم تعیین رفتار فازی هیدروکربنهای سبک و سنگین به چشم می خورد. از مثالهای دیگر تعادلهای فازي می توان تشکیل واکس در لوله های انتقال گاز را مورد توجه قرارداد [۲].

برای تعیین تعادل های فازي میان هیدروکربنهای سبک و سنگین در فشارهای بالا دو راه وجود دارد؛ یکی انجام آزمایشهای تجربی و دیگری استفاده از معادلات حالت. اما اندازه گیری های تجربی مستلزم وقت و هزینه زیادی است و داشتن معادله ای که بتواند رفتار فازي سیستمها را در دامنه وسیعی از شرایط عملیاتی پیشگویی کند نیازمند پایه تئوری قوی است.

در تمام معادلات حالت مکعبی ارائه شده نظیر SRK, PR, VdW, به خواص بحرانی نیاز است که این خواص برای تمامی مواد سنگین در دسترس نیست همچنین اندازه گیری های تجربی آن نیز به علت شرایط عملیاتی دشوار است و در غالب موارد مستلزم استفاده از روابط تخمینی است که خود باعث بالا رفتن درصد خطای محاسبات میگردد [۳]. با گسترش مکانیک آماری و پیشرفت رایانه ها تمایل به استفاده از معادلات آماری بیشتر از گذشته نمایان شده است. از مزایای این نوع معادلات دقت بالای آنها در تعیین دقیق تعادلات فازي حتی در محدوده نزدیک بحرانی است [۴]. با پیشرفت روز افزون صنایع پلیمری و تولید مولکولهای سنگین از مولکولهای سبک، کوششهای متعددی برای دستیابی به مدلی که بتواند رفتار فازي این مواد را در شرایط دانسیته بالا بیان کند، صورت گرفت که نتیجه آن تئوری سیالات زنجیره ای

a^{hs} : سهم انرژی آزاد هلمهولتز به واسطه دافعه های دامنه کوتاه^۴. در این مرحله ملکولها به صورت کره های سختی در نظر گرفته میشوند که یکدیگر را دفع میکنند و جاذبه ای بین آنها وجود ندارد.

a^{disp} : سهم انرژی آزاد هلمهولتز به واسطه نیروهای جاذبه با دامنه بلند^۵ میباشد. این نیروها عمدتاً از انرژی حاصل از اثرات کوانتومی و ممان های چند قطبی حاصل میشوند.

a^{chain} : سهم انرژی آزاد هلمهولتز به واسطه پیوندها و اتصالات شیمیایی بین اتمها و تشکیل دایمر و تریمر و یا بالاتر.

a^{assoc} : سهم انرژی هلمهولتز به واسطه اثرات متقابل الکترون های باقیمانده لایه والانس. در این مدل فرض میشود که یک ملکول از تعداد m قطعه کروی هم اندازه به نام سگمنت و به قطر σ تشکیل شده است و در طی چهار مرحله انرژیهای فوق به آن اضافه میگردد و یک ملکول واقعی حاصل میشود.

برای جمله کره سخت^۶ از رابطه ارائه شده توسط Carnahan و Starling استفاده میشود. این رابطه، انرژی هلمهولتز یک مول سیال با مدل پتانسیل کره سخت را بدون در نظر گرفتن اتصالات زنجیره ای بدست میدهد[۳]:

$$\frac{a^{hs}}{RT} = m \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (2)$$

که در رابطه فوق η دانسیته نقصانی میباشد:

$$\eta = \frac{\pi}{6} m N_A d^3 \rho \quad (3)$$

که در معادله اخیر ρ دانسیته مولی زنجیره سگمنت ها و d قطر وابسته به دمای سگمنت میباشد، که بر پایه مدل پتانسیل چاه مربعی^۷ از رابطه ارائه شده توسط Chen و Kreglewski رابطه بین d و σ تعیین میگردد[۱۰]:

$$d = \sigma \left(1 - C \exp \left(\frac{-3u^0}{KT} \right) \right) \quad (4)$$

در اغلب تحقیقات موجود در معادلات حالت اماری، پارامتر بر همکنش را صرفاً حداقل مقداری ثابت در نظر می گیرند[۱۲]، در صورتی که در تحقیق حاضر سعی شده است که اثر دما بر این پارامتر مورد بررسی قرار گرفته و در صورت تطابق بیشتر با نتایج تجربی، تابعیت آن مشخص گردد.

در نهایت هدف از این تحقیق بدست آوردن مدل و روشی مناسب برای پیشگویی تعادل فازي هیدروکربنهای سبک و سنگین موجود در مخازن نفت و گاز در فشارهای بالایی باشد، و نیز روشی برای پیشگویی تعادل فازي در روش استخراج هیدرو کربنهای سنگین با حلال فوق بحرانی می باشد.

تئوری

بعلت دقیق نبودن معادله حالت SAFT در بیان رفتار بعضی سیستمها، مطالعات متعددی بر روی آن صورت گرفته است. یکی از این معادلات تصحیح شده معادله حالت SSAFT^۲ است که تنها در چند جمله با معادله اصلی SAFT متفاوت می باشد. در اینجا ابتدا به بررسی معادله SAFT پرداخته و سپس جملاتی که در معادله SSAFT تصحیح شده است بررسی میگردد.

۱- معادله حالت SAFT

در بررسی ترمودینامیک آماری و مجموعه گراندکانونیکال^۳ آمده است که میتوان تمام خواص ترمودینامیکی را با داشتن انرژی آزاد هلمهولتز (a) محاسبه کرد[۴]. اساس معادله حالت SAFT بر این است که میتوان a را بصورت مجموع چند جمله مجزا بیان کرد که در آن نه تنها اثر دافعه های دامنه کوتاه و جاذبه های دامنه بلند در نظر گرفته شده بلکه دو اثر دیگر هم وارد شده است: یکی پیوند شیمیایی و دیگری همبستگی یا انحلال بین ملکولها. صورت کلی این مدل به قرار زیر میباشد[۳ و ۱۰]:

$$a^{res} = a^{hs} + a^{disp} + a^{chain} + a^{assoc} \quad (1)$$

در ادامه تعریف هر یک از جملات معادله (۱) انجام میشود:

SAFT فرم جدیدی از این معادله را بدست آوردند [۱۱]. یکی از تغییرات وارد شده در معادله وابستگی به دمای d و u/K مربوط به سگمنت میباشند. معادلات پیشنهادی از نظر ظاهری دقیقاً شبیه معادلات (۴) و (۷) میباشند با این تفاوت که مقدار ثوابت آن مطابق زیر تغییر یافته است. در معادله (۴) با استفاده از تئوری Barker-Henderson ثابت C به $۰,۳۳$ تغییر کرده است. همچنین در معادله (۷) با استفاده از داده های تجربی دقیق اتان مقدار $e/K = -۱۰$ برای تمام مواد در نظر گرفته شده است. اما تغییر اساسی اعمال شده در معادله SSAFT در جمله پراکندگی میباشد که بجای استفاده از سری توانی دقیق، برای سیال چاه مربعی که توسط Lee ارائه شده استفاده میشود:

$$\frac{a^{disp}}{RT} = Z_M \ln \left(\frac{v_s}{v_s + v^* Y} \right)$$

$$Y = \exp \left(\frac{u}{2KT} \right) - 1$$

(۱۰)

که در معادلات اخیر Z_M ماکزیمم عدد کنوردیناسیون برابر با ۳۶ ، v_s حجم مولی سگمنت و v^* حجم مستقل از دمای سگمنت برابر با $N_A \sigma^3 / \sqrt{2}$ میباشد. باقی جملات دقیقاً مانند معادله SAFT میباشند. در معادله حالت SSAFT نیز برای یک ماده خالص تنها به سه پارامتر نیاز است: m و u^0/K و v^* [۱۱].

۲-۲- مخلوط ها

برای مخلوط نیز مشابه ماده خالص چهار ترم برای انرژی هلمهولتز در نظر گرفته میشود. برای دو ترم hs و $chain$ از رابطه Mansoori استفاده میشود که در آن اثر هر جز با کسر مولی آن در رابطه وارد میگردد. تنها در عبارت $disp$ است که اثر دو ماده بر هم بصورت پارامتر بر همکنش دو جزئی k_{ij} وارد میگردد. با خلاصه سازی سه ترم ضریب تراکم پذیری بصورت زیر در میآید [۱۱]:

$$Z^{hs} = \frac{6}{\pi \rho N_A} \left(\frac{\zeta_0 \zeta_3}{1 - \zeta_3} + \frac{3 \zeta_1 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3 (3 - \zeta_3)}{1 - \zeta_3^3} \right)$$

(۱۱)

$$Z^{chain} = \sum_i x_i (1 - m_i) \left(\frac{\rho}{g_{ii}^{hs}(d_{ii})} \cdot \frac{\partial g_{ii}^{hs}(d_{ii})}{\partial \rho} \right)$$

(۱۲)

در معادله (۴) u^0 ترم مستقل از دمای عمق چاه پتانسیل مربعی و C یک ثابت عددی است که بر مبنای Radosz و Huang برای تمام مواد $۰,۱۲$ در نظر گرفته میشود [۱۰]. برای جمله تشکیل زنجیره از رابطه ارائه شده توسط Radosz و Huang استفاده میشود که از تئوری Wertheim اقتباس شده و پیوندهای همبستگی آن با پیوندهای کووالانسی جایگزین شده است:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = (1 - m) \ln \left(\frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \right)$$

(۵)

برای جمله پراکندگی، Radosz, Huang از رابطه تجربی با استفاده از داده های شبیه سازی ملکولی برای سیال چاه مربعی استفاده کرده اند [۱۰]:

$$\frac{a^{disp}}{RT} = m \sum_i \sum_j D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \left(\frac{\eta}{\eta_{cp}} \right)^j$$

(۶)

که در فرمول بالا D_{ij} ضرایب یونیورسال هستند که از روی داده های PVT، انرژی داخلی و ضریب دوم ویرال آرگون بدست می آیند. η_{cp} برابر دانسیته نقصانی بحرانی و برابر با $۰,۷۴۰۴۸$ می باشد. همچنین u/k ترم وابسته به دمای انرژی پراکندگی بر همکنش ملکولها می باشد که از رابطه زیر حاصل میشود [۱۱]:

$$\frac{u}{k} = \frac{u^0}{k} (1 + e/kT)$$

(۷)

برای سهم جمله همبستگی چون در این مقاله مواد مورد بررسی با یکدیگر تشکیل همبسته^۱ نمیدهند، در اینجا به بررسی معادلات مربوطه پرداخته نمیشود. با استفاده از رابطه ضریب تراکم پذیری بر حسب انرژی هلمهولتز معادله (۱) بصورت رابطه ضریب تراکم پذیری مرتب میشود:

$$Z = m \left(\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} \right) - m Z_m \sum_i \sum_j D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \left(\frac{\eta}{\tau} \right)^j - (1 - m) \left(\frac{5\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \right)$$

(۸)

۲- معادله حالت SSAFT

۲-۱- ماده خالص

Fu, Sandler با به کار گیری یکسری تغییرات در معادله

نتایج استفاده از این روش از ۱۹۶۵ تاکنون نشان داده که این روش همیشه همگرا است [۱۲].

در این مقاله از روش NM برای بهینه کردن پارامترهای معادلات حالت در شرایط خالص و مخلوط استفاده شده است.

نتایج و بحث

۱- مواد خالص

برای بررسی دقت معادله SSAFT در تعیین رفتار فازی مواد لازم است که ابتدا پارامترهای این معادله تعیین گردند. برای این کار CO_2 و هشت هیدروکربن سبک، متوسط و سنگین بررسی شدند. علت انتخاب دی اکسید کربن و اتان و هگزان این بوده است که معمولاً در فرایندهای استخراج فوق بحرانی از این نوع مواد به عنوان حلال بیشتر استفاده می شود. پارامترهای مورد نیاز معادلات SAFT و SSAFT ابتدا با تطبیق با داده های آزمایشی بهینه شده اند و سپس برای هر دو معادله حالت مذکور نتایج حاصل برای فشار بخار و دانسیته مایع با نتایج تجربی مقایسه شده اند. برای محاسبه پارامترها از روش NM استفاده شد. تابع هدف در نظر گرفته شده بصورت زیر میباشد:

$$\text{O.F.} = \sum_{i=1}^N \left[c_1 \left(\frac{P^{\text{exp}} - P^{\text{calc}}}{P^{\text{exp}}} \right)^2 + c_2 \left(\frac{V^{\text{exp}} - V^{\text{calc}}}{V^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (19)$$

که در معادله بالا نمایه های exp و calc به ترتیب نشانگر داده های تجربی و نتایج محاسباتی هستند. همچنین P و V به ترتیب فشار بخار و حجم مولی مایع ماده مورد نظر و c_1 و c_2 ضرایب وزنی معادله فوق میباشد. N تعداد داده های تجربی در نظر گرفته شده در بهینه سازی میباشد. برای محاسبه P^{calc} در هر مرحله از شرط تساوی فوگاسیته مایع-بخار در تعادل فازی در هر دمای معین استفاده شده است.

برای شروع روش تنها یک حدس اولیه زده شد و بطور متوسط طی ۱۰۵ مرحله از مراحل تکرار روش NM به کمترین مقدار تابع هدف همگرا شد.

نتایج حاصل از اجرای برنامه رایانه ای برای مقادیر مختلف c_1 و c_2 مقایسه گردید و بهترین مقادیر به دست آمده $c_1=2/5$ و $c_2=1$ میباشد. پارامترهای محاسبه شده در این مقاله برای دو معادله حالت SAFT و SSAFT در

$$Z^{\text{disp}} = -mZ_m \left(\frac{\langle v^* Y \rangle}{v_s + \langle v^* Y \rangle} \right) \quad (13)$$

که در روابط فوق $\langle v^* Y \rangle$ دانسیته نقصانی است و باقی پارامترها عبارتند از:

$$\zeta_k = \pi \rho N_A \sum_i 1/6 (x_i m_i d_{ii}^k) \quad (14)$$

$$\langle v^* Y \rangle = \frac{N_A \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j (d_{ij}^3 / \sqrt{2}) (\exp(u_{ij} / kT) - 1)}{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j} \quad (15)$$

$$d_{ij} = \sigma_{ij} [1 - C \exp(-3u_{ij} / kT)] \quad (16)$$

$$\sigma_{ij} = 1/2 (\sigma_i + \sigma_j) \quad (17)$$

$$u_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{u_i u_j} \quad (18)$$

۳- الگوریتم بهینه سازی Nelder-Mead (NM)

روشهای بهینه سازی متعددی برای کمینه کردن یک تابع هدف چند پارامتری وجود دارد که از آن جمله میتوان روش لونیبرگ-مارکوارت (LM) و روش نلد-مید (NM) را نام برد. روش اول جزء روشهای نیوتنی است که این روشها به حدس اولیه وابسته بوده و امکان گرفتار شدن در مینیمم نسبی یا منفرد شدن ماتریس معادلات وجود دارد. از طرفی این روشها نیاز به محاسبه مشتقات جزئی دارد که چنانچه تابع مدل پیچیده باشد بسیار وقت گیر می باشد. اما روش NM یک روش جستجوی مستقیم است و نیازی به مشتق گیری ندارد و برای مسائلی که مشتق را نمیتوان به راحتی محاسبه کرد و یا مستلزم وقت یا خطای زیادی است، مناسب است. اساس کار بر این است که برای یک مسئله N متغیره N+1 حدس اولیه نیاز است که در عمل تنها یک حدس زده شده و باقی حدسها از یک فرمول محاسبه میگردند. سپس این نقاط بر طبق تابع هدف مرتب شده و در طی مراحل نظیر بازتاب^۹، بسط^{۱۰}، انقباض^{۱۱}، جمع شدن^{۱۲} و حذف بدترین نقطه در هر مرحله تمامی این نقاط به سوی کمترین و یا بیشترین مقدار تابع هدف سوق پیدا میکند. با وجود اینکه تاکنون مبنای مشخصی برای این روش بدست نیامده اما

جدول ۱: پارامترهای معادله SAFT با استفاده از روش NM.

ماده	m	u^0 / K (K)	v^* (ml/mol)
CO2	1	172.129	17.211
C2H6	1.921	92.492	17.312
n-C6	4.553	99.439	17.574
n-C11	7.843	101.567	17.655
n-C14	9.817	102.158	17.677
n-C15	10.475	102.306	17.683
n-C20	13.765	102.833	17.703
n-C27	18.371	103.254	17.718
n-C28	19.029	103.297	17.720

جدول ۲: پارامترهای معادله SSAFT با استفاده از روش NM.

ماده	m	u^0 / k (K)	v^* (ml/mol)
CO2	1	175.321	17.726
C2H6	2.698	98.025	17.571
n-C6	4.621	100.932	17.838
n-C11	7.961	103.091	17.920
n-C14	9.964	103.691	17.942
n-C15	10.632	103.841	17.948
n-C20	13.971	104.376	17.968
n-C27	18.647	104.803	17.984
n-C28	19.314	104.847	17.986

جداول (۳) و (۴) به ترتیب درصد خطای مطلق متوسط را برای فشار بخار و دانسیته مایع محاسبه شده با معادلات SAFT و SSAFT و استفاده از پارامترهای جداول (۱) و (۲) و همچنین با پارامترهای مرجع [۱۱] را نشان می‌دهد. در ستون سوم نیز خطای حاصل از معادله حالت PR ملاحظه می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که اولاً معادله PR برای پیشگویی تعادل فازی هیدروکربنهای سنگین مناسب نیست. برای مشخص شدن میزان خطاها و مقایسه آنها شکل (۱) و (۲) بترتیب در صد خطای نسبی را برای فشار بخار و دانسیته مایع با روشهای مختلف نشان می‌دهد. نتیجه می‌شود که اولاً - پارامترهای این مقاله نسبت به مرجع با دقت بالاتری می‌توانند دانسیته مایع و فشار بخار هیدروکربنهای سنگین را پیشگویی کنند. ثانیاً - مقایسه نتایج معادلات SAFT و SSAFT نشان می‌دهد که معادله ساده شده SSAFT با دقت بیشتری توانسته است تعادل فازی هیدروکربنهای سنگین تر را پیشگویی کند.

شکل (۳) نتایج حاصل از فشار بخار را بر حسب عبارت معکوس دما ($1/T$) برای داده‌های تجربی و نیز مدل SSAFT در این تحقیق برای مواد خالص تا محدوده بحرانی را نشان می‌دهد.

جداول های (۱) و (۲) نمایش داده شده اند. برای بررسی و مقایسه دقت پارامتر های بدست آمده با روش NM در این مقاله نسبت به پارامترهای محاسبه شده در مرجع [۱۱] فشار بخار و دانسیته مایع با استفاده از پارامترهای $m, u^0/k, v^*$ مرجع [۱۱] نیز محاسبه گردیده است و با نتایج حاصل از این تحقیق در جداول های (۳) و (۴) نمایش داده شده است. برای بررسی دقت معادله حالت SSAFT و SAFT درصد خطای مطلق متوسط (%AARD) نسبت به داده های تجربی برای فشار بخار و دانسیته مایع مطابق معادله های زیر محاسبه گردید:

$$\%AARD^p = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|p^{\text{exp}} - p^{\text{calc}}|}{p^{\text{exp}}} \right)_i \quad (20)$$

$$\%AARD^p = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\rho^{\text{exp}} - \rho^{\text{calc}}|}{\rho^{\text{exp}}} \right)_i \quad (21)$$

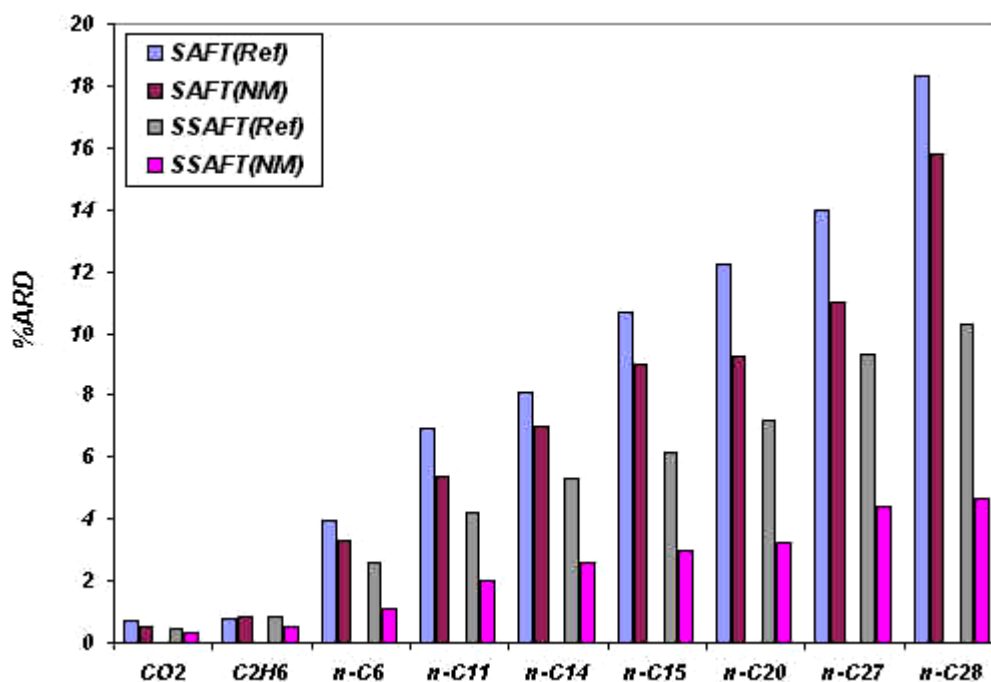
خطا های نسبی یک بار دیگر با استفاده از معادله حالت مکعبی پنگ-رابینسون (PR) بر طبق مراجع [۱۳، ۱۴] نیز بدست آمده است و نتایج آن نیز در جداول (۳) و (۴) خلاصه شده اند.

جدول ۳: $\%AARD^P$ برای فشار بخار در معادله های SSAFT و SAFT با روش NM و با پارامترهای مرجع و معادله PR.

SSAFT با مرجع [۱۱]	SSAF این مقاله	SAFT با مرجع [۹]	SAFT این مقاله	PR [14,13]	محدوده دما (K)	ماده
0.44	0.31	0.72	0.53	0.54	280-453	CO2
0.81	0.53	0.76	0.82	1.12	260-460	C2H6
2.56	1.13	3.98	3.28	4.12	355-505	n-C6
4.23	2.02	6.91	5.35	7.96	447-560	n-C11
5.32	2.56	8.12	6.98	9.21	488-675	n-C14
6.12	2.98	10.65	8.99	-----	490-634	n-C15
7.21	3.25	12.23	9.25	15.04	410-615	n-C20
9.29	4.43	13.98	10.99	-----	435-565	n-C27
10.26	4.65	18.32	15.78	20.52	409-584	n-C28

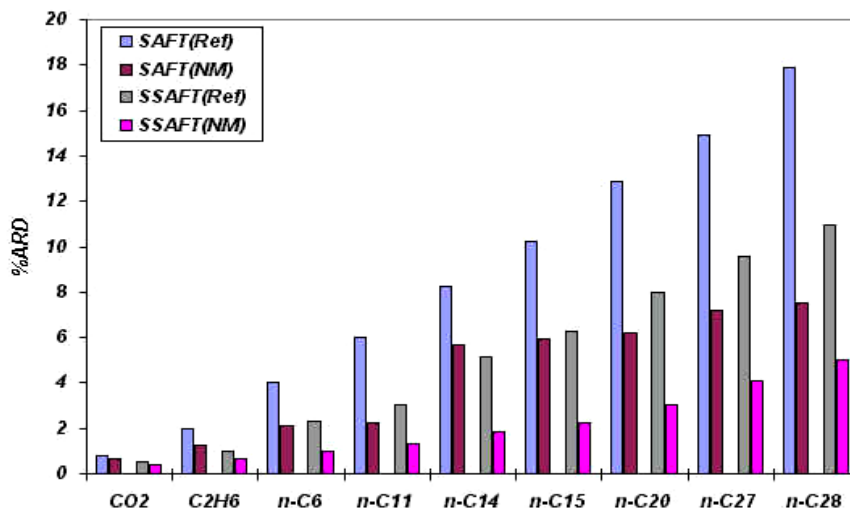
جدول ۴: $\%AARD^P$ برای دانسیته مایع در معادله های SSAFT و SAFT با روش NM و با پارامترهای مرجع و معادله PR.

SSAFT با مرجع [۱۱]	SSAFT این مقاله	SAFT با مرجع [۱۱]	SAFT این مقاله	PR [14,13]	محدوده دما (K)	ماده
0.52	0.40	0.79	0.63	0.86	280-453	CO2
0.97	0.68	1.98	1.23	2.13	260-460	C2H6
2.32	0.98	4.01	2.12	3.65	355-505	n-C6
3.01	1.29	6.02	2.25	-----	447-560	n-C11
5.14	1.85	8.26	5.68	9.21	488-675	n-C14
6.29	2.25	10.26	5.96	-----	490-634	n-C15
7.98	3.02	12.89	6.21	18.21	410-615	n-C20
9.56	4.06	14.95	7.22	-----	435-565	n-C27
10.98	4.99	17.86	7.52	-----	409-584	n-C28



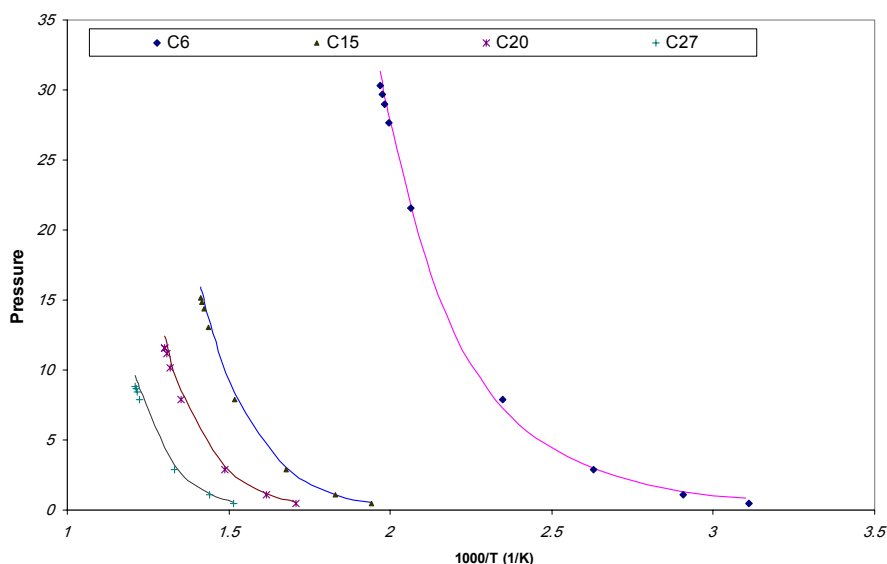
شکل ۱: نمودار مقایسه ای $\%AARD$ فشار بخار معادلات SAFT و SSAFT با پارامترهای محاسبه شده با روش NM

و پارامترهای مرجع [۱۱].



شکل ۲: نمودار مقایسه ای %ARD دانسیته مایع معادلات SAFT و SSAFT با پارامترهای محاسبه شده با روش NM و

پارامترهای مرجع [۱۱].



شکل ۳: منحنی تعادلی فشار بر حسب دما (خط: معادله حالت SSAFT, نقاط: داده های تجربی).

همچنین با به کارگیری روش بهینه سازی NM توانسته است فشار بخار و دانسته مایع را بطور همزمان به داده های تجربی نزدیک کند و از این نظر بر سایر روشهای ریاضی ارجح است. علاوه بر آن، این روش ریاضی مستقل از مکان حدس اولیه بوده و دارای سرعت محاسبات زیاد و دقت قابل قبولی میباشد.

۲-مخلوطها

در بررسی تعادلات فازی برای مخلوطهای دو جزئی سعی شده است که با اعمال قانون اختلاط مناسب و

پس از تعیین پارامترهای معادلات حالت SAFT و SSAFT، دانسیته بخار نیز محاسبه گردید و خطای نسبی متوسط نسبت به داده های تجربی در جدول (۵) آورده شده اند. ملاحظه میشود که دقت معادله SSAFT در تعیین دانسیته بخار نسبت به SAFT با توجه به روش این تحقیق بالاتر است.

در نهایت میتوان نتیجه گرفت که معادله حالت SSAFT با به کارگیری یک جمله واقعی تر و هرچند ساده تر برای جمله پراکندگی دقت بالاتری را در پیشگویی فشار بخار و دانسته مایع نسبت به معادله حالت SAFT دارد و

و نتایج حاصل از محاسبات معادله SSAFT و پارامتر بر همکنش تابع دما در جزء مولی های مختلف رانشان میدهد. مطابق جدول (۷)، به کار گیری پارامتر بر همکنش دو جزئی بصورت یک عدد ثابت خطای بیشتری را در پیشگویی تعادل فاز برای سیستم های دو جزئی ارائه شده نشان می دهد. اگر چه برای نزدیک شدن به نتایج تجربی روشهای مختلفی از جمله تغییر در عبارت انرژی پراکندگی امکان پذیر است ولی هدف این مقاله ساده سازی در معادلات آماری و امکان استفاده از آنها در محدوده وسیعی از دما می باشد

نتیجه گیری

با بررسی نتایج بدست آمده برای مواد خالص و مخلوط های مورد بررسی با دو معادله حالت آماری و یک معادله حالت مکعبی میتوان نتیجه گرفت که دو معادله SSAFT و SAFT دارای دقت بسیار بالاتری در پیشگویی خواص اصلی فشار بخار و دانسیته مایع نسبت به دقیقترین معادله حالت مکعبی PR هستند. در مقایسه دو معادله حالت آماری با یکدیگر در مورد پارافین های سبک (بجز اتان) و سنگین بررسی شده، استنباط میشود که معادله SSAFT دقت بالاتری در پیشگویی فشار بخار و دانسیته مایع دارد که این بعلاوه تغییر عبارت پراکندگی و سایر تصحیحات اعمال شده در آن میباشد.

همچنین بررسی نتایج بدست آمده در جداول (۵) و (۷) و اشکال (۱) و (۲) نشان میدهد که پارامتر های بدست آمده در این کار با روش NM منجر به خطای بسیار کمتری نسبت به پارامتر های مرجع [۱۱] شده است که بر اساس الگوریتم دیگر تعیین شده است. نتایج نشان میدهد که برای پیشگویی فشار بخار و دانسیته مایع هیدروکربنهای سنگین به خوبی میتوان از معادله SSAFT با روش NM استفاده کرد.

در بررسی مخلوطها عمدتاً از یک پارامتر ثابت بعنوان پارامتر بر همکنش استفاده میشود ولی در این تحقیق با وارد کردن تابعیت دما در این پارامتر و بکارگیری یک تابع درجه دوم بر حسب دما و بررسی نتایج تطبیق بهتری با نتایج آزمایشی مخلوطها در محدوده وسیعی از دما و بخصوص در مواردی که اختلاف نقطه جوش دو جزء زیاد باشد حاصل میگردد.

سپس با تطبیق با شرایط آزمایشی، پارامترهای بر همکنش دو جزئی با توجه به معادله حالت SSAFT تعیین شود. در این معادلات از قانون اختلاط ساده ونروالس برای مخلوط دو جزئی تعدادی هیدروکربن سبک و سنگین استفاده شده است. با توجه به اهمیت تعادل فاز در محدوده وسیعی از هیدروکربنهای نفتی به عنوان مثال از مخلوط $C_{11}-C_{27}$ که داده های تجربی آن در دسترس بوده است استفاده شد. و نیز با توجه به کاربرداتان به عنوان سیال فوق بحرانی در فشارهای بالا و لزوم تعیین حلالیت هیدروکربنها در این سیال از مخلوط C_2-C_{15} که داده های آزمایشی آن موجود است استفاده شده است [۱۴ و ۹].

برای بدست آوردن پارامتر برهمکنش با استفاده از داده های تجربی فشار-دما-کسر مولی (P-T-x) و با استفاده از الگوریتم NM در جهت مینیمم کردن تابع هدف، در هر دمای معین مقدار ثابتی برای k_{ij} تعیین گردید. به این ترتیب که در یک دمای ثابت با کسر مولی معین پارامتر k_{ij} به صورت یک عدد حدس زده می شود و در معادلات مخلوط SSAFT بکار می رود تا فشار بخار مخلوط محاسبه شود. نگاه با فشار بخار واقعی در تابع هدف مطابق معادله (۲۰) مقایسه می گردد. مراحل فوق با کمک الگوریتم NM انقدر تکرار می شود تا تابع هدف کمینه شود.

بررسی در دماهای مختلف نشان داده است که پارامتر بر همکنش با تغییر دما تغییر می کند به این ترتیب جهت بررسی تابعیت K_{ij} بر حسب دما از یک برازش خطی به صورت چند جمله ای با درجه های مختلف استفاده شد. نتیجه شد یک معادله درجه دوم بزحسب دما در محدوده وسیعی از دماها با داده های تجربی انطباف بیشتری دارد.

بکارگیری این پارامتر بصورت تابع درجه دو از دما دقت معادله را در محدوده دمایی مورد بررسی افزایش میدهد و از اینرو معادله زیر برای k_{ij} پیشنهاد میشود که ثابتهای آن در جدول (۶) آمده است.

$$K_{ij} = a + bT + cT^2 \quad (22)$$

نتایج تعادلات فاز دو جزئی در نمودار های (۴) و (۵) نشان داده شده است. اشکال (۴) و (۵) به ترتیب تعادلات فاز سیستمهای $C_{11}+C_{27}$ و C_2+C_{15} با داده های تجربی

جدول ۵: (AARD%) برای دانسیته بخار معادله SSAFT و SAFT با روش NM با استفاده از داده های فشار بخار و دانسیته مایع.

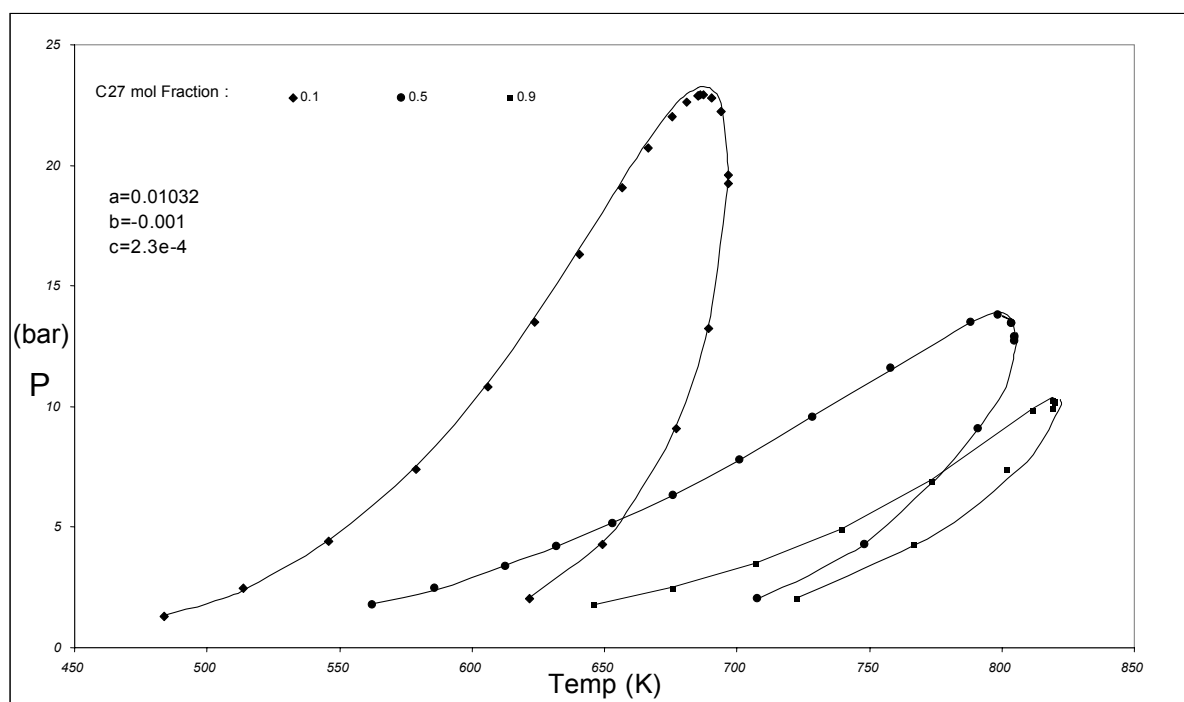
SSAFT	SAFT	محدوده دما (K)	ماده
0.30	0.32	280-453	CO2
1.52	0.85	260-460	C2H6
1.98	3.21	355-505	n-C6
2.54	5.21	447-560	n-C11

جدول ۶: تابع دمایی پارامتر بر همکنش $k_{ij} = a + bT + cT^2$

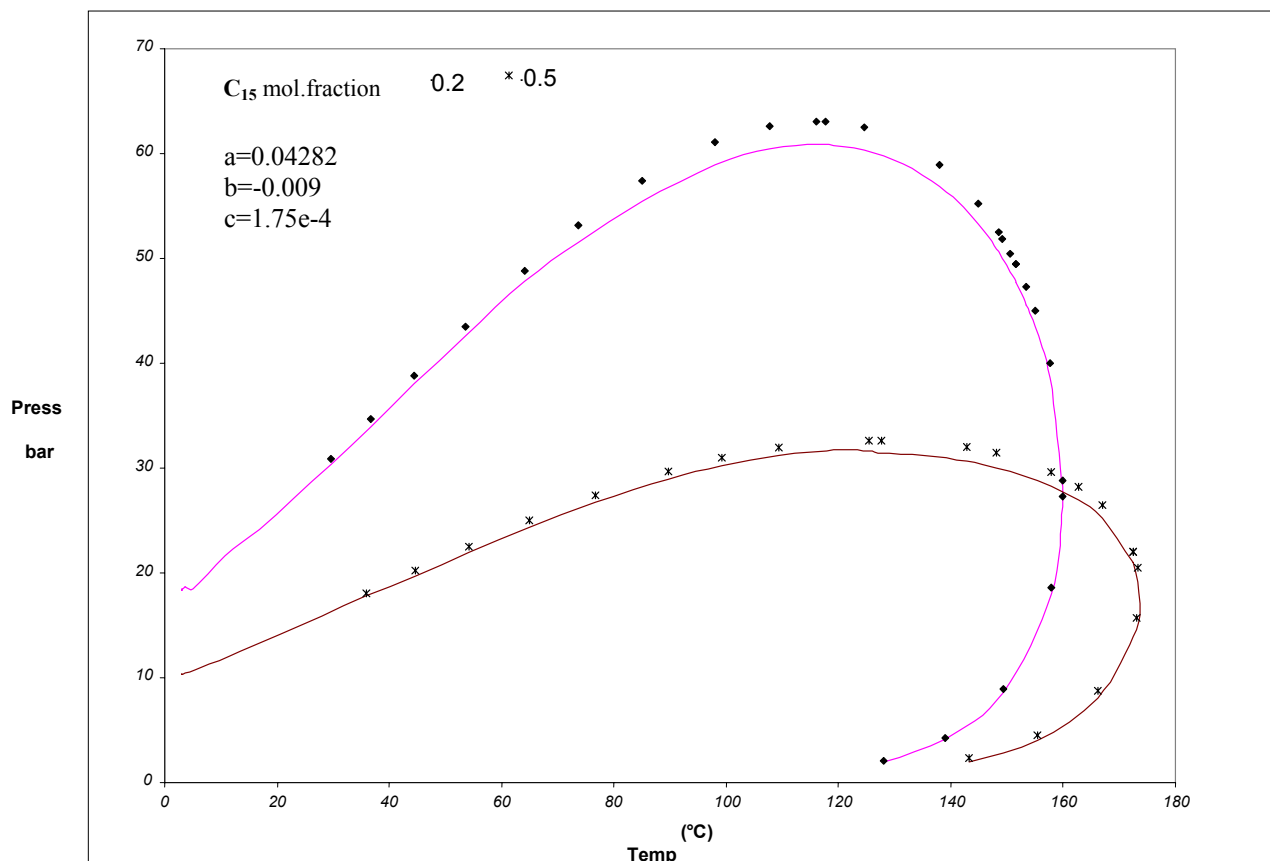
C ₂ +C ₁₅	C ₁₁ +C ₂₇	ضرایب
0.04282	0.01032	a
-0.009	-0.001	b
1.75E-4	2.3E-4	c

جدول ۷: مقایسه (AARD%) مخلوطها برای پارامتر بر همکنش مستقل از دما و وابسته به دما.

مستقل از دما	تابع درجه دوم دما	مخلوط
%8	%3.8	C ₁₁ +C ₂₇
%7.6	%4.6	C ₂ +C ₁₅



شکل ۴: تعادل فازی مایع - بخار C₁₁+C₂₇ (خط +: معادله حالت SSAFT, نقاط: داده های تجربی).



شکل ۵: تعادل فاز مایع-بخار C_2+C_{15} (خط: معادله حالت SSAFT, نقاط: داده های تجربی).

فهرست علائم

- m : تعداد سگمنت ها
 u^0/k : عمق چاه پتانسیل مستقل از دما
 σ : قطر سگمنت مستقل از دما
 v^* : حجم مولی سگمنت
h : دانسیته نقصانی
 h_s : کره سخت (صلب)
chain : تشکیل زنجیره
disp : پراکندگی

با توجه به دو سیستم مخلوط بررسی شده که از نظر اندازه مولکولی بسیار متفاوت می باشند می توان پیش بینی کرد که این روش بتواند خواص فاز محدود و وسیع پارافین ها با اندازه یا نقطه جوش متفاوت را پیش گویی کند.

قدردانی

بدینوسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه تهران که حمایت های مالی این پروژه را به عهده گرفته اند تشکر میشود.

مراجع

- 1- Ting, P. D., Joyce, P. C., Jog, P. K., Chapman, W. G. and Thies, M. C. (2003). "Corrigendum to phase equilibrium modeling of mixtures of long-chain and short-chain alkanes using Peng–Robinson and SAFT." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 206, PP. 267–286.
- 2 - Ghosh, A., Chapman, W. G. and French, R. N. (2003). "Gas solubility in hydrocarbons SAFT-based approach." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 209, PP. 229–243.

- 3 - Benzagou S. and Tobaly, P. (2001). "Predictive use of a SAFT EOS for phase equilibria." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 180, PP. 1-26.
- 4 - Hill, T. H. (1980). *Statistical mechanics*. Dover Publisher.
- 5 - Prigogine, I. (1957). *The molecular theory of solutions*. Amsterdam .
- 6 - Flory, P. J. (1965). "Statistical thermodynamic of liquid mixtures." *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 87, PP. 1833 .
- 7 - Prausnitz, M. and Beret, S. (1975). "Perturbed hard chain theory." *AIChE J.*, Vol. 26, PP. 1123.
- 8 - Wertheim, M. S. (1984). *J. Stat Phys.*, Vol. 35, PP. 19-34.
- 9 - Wertheim, M. S. (1984). *J. Stat Phys.*, Vol. 35, PP. 35-47.
- 10 - Chapman, G. and Radosz, M. (1990). "Equation of state for associating fluids." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 29, PP. 1709-1721.
- 11 - Fu, Y. and Sandler, S. (1995). "SSAFT EOS for compounds and mixtures." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, PP. 1897-1909.
- 12 - Lagarias, J. C. (1998). "Convergence properties of NM method." *Siam J. Optim.*, Vol. 9, No. 1, PP. 112-147.
- 13 - Hernandez, O. (2002). "Vapor pressure of pure compounds using PR EOS with different attractive term." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 198, PP. 195-228.
- 14 - Hartono, R. and Mansoori, G. (1999). "Prediction of molar volume, vapor pressures and supercritical Solubilities of alkanes by equation of state." *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 173, PP. 23-42.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

1 - Media	2 - Simplified SAFT	3 - Grand Canonical
4 - Short Range Repulsion	5 - Long Range Attraction	6 - Hard Sphere
7 - Square-well	8 - Associate	9 - Reflection
10 - Expansion	11 - Contraction	12 - Shrink