

## ارزیابی رابطه صدیقی - لوکاس و اصلاح آن برای تخمین ضریب نفوذ در سیستم‌های الکلی

طاهر یوسفی امیری، اسماعیل فاتحی فر\*<sup>+</sup>، کامران قاسم‌زاده

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست

سهراب خشنود

شرکت ملی نفت مناطق مرکزی ایران

**چکیده:** با توجه به اهمیت و کاربرد بالای ضریب نفوذ در محاسبه‌های انتقال جرم، رابطه‌های بسیاری برای محاسبه آن در شرایط گوناگون ارائه شده است. در این مقاله یکی از عمومی‌ترین، ساده‌ترین و پرکاربردترین این رابطه‌ها برای محاسبه نفوذپذیری در سامانه‌های مایع یعنی رابطه صدیقی - لوکاس انتخاب شده و دقت و توانایی آن در محاسبه ضریب نفوذ ۱۵۰ سامانه مایع گوناگون بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که خطای متوسط مطلق این رابطه در پیش‌بینی ضریب نفوذ سامانه‌های هیدروکربنی (۲۵٪) و محلول‌های آبی (۲۰٪) می‌باشد. همچنین این رابطه در پیش‌بینی ضریب نفوذ سامانه‌های دارای حلال الکلی ضعیف می‌باشد. از نتیجه‌های موجود در متون نیز برمی‌آید که بیشتر رابطه‌ها در تخمین ضریب نفوذ شرایط الکلی نسبت به شرایط غیرالکلی، خطای بسیار بالاتری دارند. بر اساس این شواهد و نیز نبود رابطه‌ای ویژه برای محلول‌های الکلی، رابطه‌ی جدیدی به شکل رابطه صدیقی - لوکاس برای محاسبه ضریب نفوذ در سامانه‌های الکلی ارائه شده است. با استفاده از این رابطه، خطای متوسط برای شرایط الکلی از ۴۴٪ به ۲۸٪ و نیز درصد نتیجه‌های دارای خطای بالاتر از ۷۰٪ از ۲۴ به صفر کاهش یافت. برای تأیید بیشتر، رابطه پیشنهادی با رابطه‌های تین - کالوس، هایدوک - مینهاس و ویلک - چانگ نیز مقایسه شد. که نتیجه‌های به دست آمده بهبود بسیار خوب ضریب‌های نفوذ محاسبه شده و دقت بالاتر رابطه پیشنهادی را آشکار می‌سازد.

**واژه‌های کلیدی:** ضریب نفوذ، رابطه صدیقی - لوکاس، شرایط الکلی.

**KEY WORDS:** Diffusion coefficient, Siddiqi-Lucas correlation, Alcoholic systems.

### مقدمه

برای ارضای این هدف در مورد نفوذ (انتقال جرم مولکولی) قانون اول فیک ارائه شده است [۱]. در واقع قانون اول فیک، شار جرمی مولکولی یک جزء را به گرادینان غلظت آن نسبت می‌دهد که ثابت تناسب بین آنها ضریب نفوذ یا نفوذپذیری نامیده می‌شود:

محاسبه‌های انتقال جرم شامل محاسبه شدت انتقال جرم ناشی از نیروهای محرکه موجود در سامانه می‌باشد. برای مرتبط کردن شدت انتقال جرم به نیروهای محرکه در شرایط و هندسه‌های گوناگون ضریب‌های نفوذ و دیگر ضریب‌های تجربی استخراج شده‌اند.

+E-mail: fatehifar@sut.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

جدول ۱- خطای مطلق متوسط ناشی رابطه صدیقی - لوکاس برای سامانه‌های گوناگون.

نوع سامانه	مخلوط‌های هیدروکربنی (۳۵ سامانه)	مخلوط‌های هیدروکربنی (۹۵ سامانه)	سامانه‌های غیرآبی - غیرهیدروکربنی (۲۰ سامانه)	کل سامانه‌ها (۱۵۰ سامانه)
خطای تخمین	٪ ۲۰٫۸	٪ ۲۵٫۱	٪ ۲۸٫۸	٪ ۲۴٫۶

صدیقی و لوکاس [۸] در یک مطالعه تجربی فراگیر، رابطه زیر را برای محاسبه ضریب نفوذ در مایع‌های آلی ارائه کردند:

$$D_{AB}^0 = 9,789 \times 10^{-8} \frac{V_B^{1/2} T}{V_A^{1/2} \mu_B^{1/3}} \quad (2)$$

این رابطه محلول‌های آبی را شامل نمی‌شود و آنها رابطه زیر را برای محلول‌های آبی ارائه نمودند:

$$D_{AB}^0 = 2,98 \times 10^{-7} V_A^{0,573} \mu_B^{-1,26} T \quad (3)$$

مشخصه‌های مورد نیاز برای محاسبه ضریب نفوذ توسط روابط مورد بحث در این مقاله مانند ویسکوزیته و حجم‌های مولی، از مرجع [۱۷] استخراج شده‌اند. ضریب نفوذ دوتایی برای ۱۵۰ سامانه مایع مختلف با استفاده از رابطه صدیقی - لوکاس محاسبه شده و بر اساس مقدار تجربی و مقدار محاسبه شده، خطای تخمین رابطه برای هر سیستم به دست آمده است. خطای متوسط رابطه برای ۱۵۰ سامانه مورد مطالعه و نیز خطای رابطه بر اساس طبقه‌بندی سیستم‌ها به صورت سیستم‌های هیدروکربنی، آبی و غیرآبی - غیرهیدروکربنی در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود، دقت این رابطه در پیش‌بینی ضرایب نفوذ در سامانه‌های با تفکیک گفته شده، تفاوت چندانی ندارد، با این حال کمترین خطا مربوط به سامانه‌های آبی می‌باشد.

### ارایه رابطه جدید برای محاسبه نفوذ پذیری در سیستم‌های الکلی

با دقت در مقدارهای نفوذپذیری محاسبه شده توسط رابطه صدیقی - لوکاس برای سیستم‌های گوناگون و میزان انحراف آنها از مقدارهای تجربی، دیده شد که بیشترین خطاها مربوط به شرایط الکلی می‌باشد. به گونه‌ای که خطای متوسط برای ۳۳ سامانه الکلی مورد مطالعه، ۴۴٫۸٪ می‌باشد. در حالی که خطای متوسط برای ۱۱۷ سامانه دیگر ۱۸٫۹٪ می‌باشد. همچنین بیش از ۳۰٪ ضریب‌های نفوذ محاسبه شده با رابطه صدیقی - لوکاس

$$J_A^V = -D_{AB} \nabla C_A \quad (1)$$

این قانون برای هر مخلوط دوتایی گاز، مایع و جامد معتبر است. برای محاسبه شار کلی انتقال جرم باید مجموع انتقال جرم نفوذی و جابجایی (گردانه‌ای یا درهم) را در نظر گرفت. در سیال‌های ساکن و یا سیال‌های با جریان آرام، بیشتر انتقال جرم از روش نفوذ و در سیستم‌های دارای جریان‌های جابه‌جایی قوی و یا همراه با هم‌زدن مکانیکی، بیشتر انتقال جرم توسط گردابه‌ها انجام می‌شود. هرچند درون هر گردابه، انتقال به روش نفوذ مولکولی صورت می‌گیرد. بنابراین حتی در جریان‌های درهم نیز نفوذ مولکولی نقش مؤثر خود را خواهد داشت [۳ - ۱].

برای محاسبه مقدار نفوذ مولکولی نیز داشتن  $D_{AB}$  سامانه مورد نظر ضروری است. برای محاسبه  $D_{AB}$  نظریه‌های گوناگونی ارائه شده‌اند. مهمترین این نظریه‌ها برای گازها، نظریه جنبش مولکولی و برای مایع‌ها، نظریه هیدرودینامیک و نظریه مدل حالت فعال می‌باشد. همچنین تعدادی روش‌های آزمایشگاهی برای به دست آوردن مقدار  $D$  موجود می‌باشد [۲، ۱].

از آنجا که داده‌های تجربی برای همه سامانه‌ها موجود نمی‌باشد و رابطه‌های به دست آمده از تئوری صرف نیز، به ویژه در مورد مایع‌ها به دلیل پیچیدگی رفتار مایع‌ها در سطح مولکولی و عدم ارایه نظریه‌ی دقیقی برای ساختمان آنها، پیش‌بینی‌های تحلیلی رضایت‌بخشی را از مقدارهای تجربی نفوذپذیری نتیجه نمی‌دهند، تعدادی از رابطه‌های تجربی [۱۶ - ۵] ارائه شده‌اند که بهترین وسیله برای تخمین نفوذپذیری می‌باشند و مقدارهای  $D_{AB}$  محاسبه شده با این رابطه‌ها به‌طور عموم توافق خوبی با نتیجه‌های تجربی دارند [۴ - ۱].

### ارزیابی رابطه صدیقی - لوکاس (۱)

یکی از عمومی‌ترین و پرکاربردترین رابطه‌ها برای محاسبه ضریب نفوذ رابطه صدیقی - لوکاس می‌باشد و به علت اینکه تنها مشخصه‌های مورد نیاز رابطه، برای محاسبه نفوذپذیری، ویسکوزیته حلال و حجم‌های مولی اجزا می‌باشند، استفاده از این رابطه راحت است.

(۱) Siddiqi-Lucas

در این رابطه تأثیر نوع حل‌شونده با در نظر گرفتن توانی جدید برای حجم مولی ( $v_A$ ) علاوه بر دو برابر کردن حجم مولی برای حل‌شونده‌های دارای گروه OH و یا  $O=$  اعمال می‌شود. اما برای اعمال تأثیر حلال (الکل) با توجه به اینکه ویسکوزیته و حجم مولی الکل‌ها نسبت به ایزومرهایشان تفاوت محسوسی دارد و رابطه اصلی صدیقی - لوکاس خطای زیادی در پیش بینی ضریب نفوذ در سیستم‌های با حلال‌های الکی دارد، توان‌های مربوط به ویسکوزیته حلال ( $\mu_B$ ) و حجم مولی حلال ( $v_B$ ) نیز مجهول در نظر گرفته می‌شوند که باید به دست آیند. مقادیر این توان‌ها با داشتن مقادیر تجربی ضریب‌های نفوذ و نیز مقادیر ویسکوزیته و حجم‌های مولی اجزا برای چنین سیستم‌هایی، با یک برنامه بهینه‌سازی با استفاده از نرم افزار Matlab به صورت  $\alpha = ۰.۶۰۶$ ،  $\beta = ۰.۹۴۸$  و  $\gamma = ۰.۹۴۸$  استخراج شدند و شکل رابطه سرانجام به صورت معادله (۵) به دست آمد:

$$D_{AB}^0 = 9,89 \times 10^{-8} \frac{v_B^{0.606} T}{v_A^{0.6} \mu_B^{0.948}} \quad (5)$$

مقادیر نفوذپذیری برای سیستم‌های الکی با استفاده از رابطه پیشنهاد شده و چهار رابطه دیگر شامل روابط صدیقی - لوکاس، ویلک - چانگ، تین - کالوس و هایوک - مینهاس محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان دادند که خطای متوسط از ۴۴/۸٪ با استفاده از رابطه اصلی صدیقی - لوکاس به ۲۸/۵٪ با رابطه پیشنهادی کاهش می‌یابد. همچنین خطای بیشینه از ۱۲۸/۳٪ به ۶۷/۷٪ کاهش می‌یابد و نیز نتیجه‌های با خطای بالاتر از ۷۰٪ از ۲۴٪ به صفر کاهش می‌یابد. در مقایسه با سه رابطه دیگر نیز کاهش خطای چشمگیری دیده می‌شود. برای تحلیل بهتر خطاهای پیش‌بینی از دیدگاه‌های گوناگون در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. بر اساس این نتیجه‌ها دیده می‌شود که دقت رابطه ارایه شده نسبت به سایر روابط به میزان چشمگیری بالاتر بوده و خطاهای پیش‌بینی از هر منطری کاهش یافته و مقادیر ضریب نفوذ پیش‌بینی شده و تجربی به هم نزدیک‌تر شده‌اند.

برای شرایط الکی خطای بیش از ۶۰٪ دارند، در حالی که در شرایط غیرالکی حدود ۲٪ نتیجه‌ها، خطای بالاتر از ۶۰٪ دارند. بنابراین دیده می‌شود که رابطه صدیقی - لوکاس در پیش‌بینی ضریب‌های نفوذ شرایط الکی ضعیف بوده و خطای بالایی دارد. البته با توجه به اینکه ویسکوزیته و حجم مولی الکل‌ها نسبت به ایزومرهایشان تفاوت محسوسی دارد و هر دوی این ویژگی‌ها در محاسبه ضریب نفوذ، توسط رابطه صدیقی - لوکاس حضور دارند، این نتیجه دور از انتظار نمی‌باشد. همچنین طبق نتیجه‌های گزارش شده توسط ریو و همکاران<sup>(۱)</sup> خطای پیش‌بینی ضریب‌های نفوذ شرایط الکی توسط رابطه هایوک - مینهاس [۱۴] حدود ۳ برابر، توسط روابط تین - کالوس<sup>(۲)</sup> [۶] و ناکانیسی<sup>(۳)</sup> [۷] حدود ۲ برابر و توسط رابطه ویلک - چانگ<sup>(۴)</sup> [۵] حدود ۱/۵ برابر شرایط غیرالکی است [۴]. با توجه به این شاهدها، نیاز به ارایه رابطه‌ای دقیق‌تر برای پیش‌بینی نفوذپذیری‌ها در سامانه‌های الکی احساس می‌شود. بر اساس این ضرورت، در پژوهش حاضر تصحیحی برای رابطه صدیقی - لوکاس برای کاربرد در چنین شرایط استخراج و ارایه شده است.

از آنجا که شرایط کاملاً به طور تصادفی انتخاب شده‌اند، نتیجه دیگری که از دقت در نتیجه‌های مربوط به شرایط الکی به دست می‌آید، این است که در تمام موارد مربوط به حلال‌های الکی، برای حل‌شونده‌های دارای گروه OH و یا  $O=$  تخمین بالاتر (خطای مثبت) و برای حل‌شونده‌های فاقد گروه OH و یا  $O=$  تخمین پایین‌تر به دست آمده است. بنابراین در ابتدا برای سازگار نمودن تخمین‌ها و اعمال تأثیر نوع حل‌شونده، همانند تصحیحی که برای رابطه تین - کالوس ارایه شده است [۱]، مسأله دیمر شدن برای نفوذکننده‌های دارای گروه OH و یا  $O=$  با دو برابر گرفتن حجم مولی آنها در نظر گرفته می‌شود. با توجه به این که نفوذپذیری و حجم مولی جزء نفوذکننده باهم نسبت عکس دارند، این مسأله باعث پایین آمدن خطای تخمین مثبت در مورد سامانه‌های الکی با حل‌شونده‌های دارای گروه OH و یا  $O=$  می‌شود. با حفظ فرم کلی رابطه صدیقی - لوکاس، رابطه اصلاح شده به شکل زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$D_{AB}^0 = 9,89 \times 10^{-8} \frac{v_B^{\alpha} T}{v_A^{\beta} \mu_B^{\gamma}} \quad (4)$$

(۱) Reid & et al

(۲) Hyduk-Minhas

(۳) Tvn-Calus

(۴) Nakanishi

(۵) Wilk-Chang

جدول ۲- خطاهای رابطه‌های گوناگون در پیش بینی ضریب نفوذ سیستم‌های الکلی.

رابطه	خطای مطلق متوسط	خطای بیشینه	درصد نتایج با خطای بالاتر از ۳۰٪	درصد نتایج با خطای بالاتر از ۵۰٪	درصد نتایج با خطای بالاتر از ۶۰٪	درصد نتایج با خطای بالاتر از ۷۰٪
Hayduk-Minhas[14]	۴۰٫۱	۱۲۶٫۱	۴۵	۲۷	۲۷	۱۸
Tyn-Calus[6]	۳۳٫۷	۱۱۲٫۲	۳۹	۲۷	۱۸	۱۲
Wilk-Chang [5]	۴۷٫۹	۱۴۱٫۳	۴۵	۳۶	۲۷	۲۴
صدیقی - لوکاس[۸]	۴۴٫۸	۱۲۸٫۳	۵۷	۳۶	۳۰	۲۴
رابطه پیشنهادی	۲۸٫۵	۶۷٫۷	۳۳	۲۴	۱۵	۰

۲۴، ۲۴، ۱۸ و ۱۲ درصد نتیجه‌های به دست آمده، خطای بالاتر از ۷۰٪ دارند و خطای بیشینه همه آنها نیز از ۱۱۰٪ بالاتر می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

ضریب نفوذ شرایط الکلی با چهار رابطه صدیقی - لوکاس، ویلیک - چانگ، هایلوک - مینهاس و تین - کالوس محاسبه شد که خطای متوسط این روابط برای محلول‌های الکلی مورد مطالعه به ترتیب ۴۴٫۸٪، ۴۷٫۹٪، ۴۰٫۱٪ و ۳۳٫۷٪ به دست آمد که نشان از ضعف همه این رابطه‌ها در پیش‌بینی ضریب نفوذ محلول‌های الکلی دارند. اطلاعات موجود در متون نیز مؤید این نتیجه می‌باشند. برای برطرف نمودن خلأ وجود رابطه‌ای دقیق برای پیش‌بینی ضریب‌های نفوذ شرایط الکلی، رابطه‌ی جدیدی به شکل رابطه صدیقی - لوکاس استخراج و ارایه شد. نتیجه‌ها نشان دادند که رابطه پیشنهادی بهبود خوبی را در پیش‌بینی ضریب‌های نفوذ محلول‌های الکلی ایجاد کرده و اطمینان بیشتری به نتیجه‌های آن وجود خواهد داشت. برای مثال با استفاده از این رابطه خطای متوسط از مقدارهای گفته شده به ۲۸٫۵٪ کاهش یافت. همچنین بالاترین خطای مشاهده شده با استفاده از رابطه پیشنهادی ۶۷٫۷٪ بود. درحالی که در محاسبه نفوذپذیری توسط روابط ویلیک - چانگ، صدیقی - لوکاس، هایلوک - مینهاس و تین - کالوس به ترتیب

### نمادها

c	غلظت، $\text{gmol/cm}^3$
$D_{AB}^0$	نفوذپذیری ملکولی حل شونده A در حلال B، $\text{cm}^2/\text{s}$
$J^V$	شار مولی نسبت به سرعت متوسط حجمی
T	دمای مطلق، K
v	حجم مولی، $\text{cm}^3/\text{gmol}$
$\mu$	ویسکوزیته، cp

### زیرنویس‌ها

A	حل شونده
B	حلال
W	آب

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۳/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۲۵

### مراجع

- [1] Perry R.H., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 7th Ed., Chapters 2 and 5, McGraw-Hill, USA, (1997).
- [2] Byron Bird R., Stewart W.E., Lightfoot E.N., "Transport Phenomena", 2th Ed., Chapters 17, John Wiley & Sons, New York, (2002).
- [3] Treybal R.E., "Mass Transfer Operations", 3th Ed., McGraw-Hill, Boston, (1980).
- [4] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, Singapore, (1987).

- [5] Wilk C.R., Chang P., Correlation of Diffusion Coefficient in Dilute Solutions, *AIChE. J.*, **1**, p. 264 (1955).
- [6] Tyn M.T., Calus W.F., Diffusion Coefficients in Dilute Binary Liquid Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, p. 106(1975).
- [7] Nakanishi K., Prediction of Diffusion Coefficient of Non-Electrolytes in Dilute Solution Based on Generalized Hammond-Stokes, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, **17**, p. 253 (1978).
- [8] Siddiqi M.A., Lucas K., Correlations for Prediction of Diffusion in Liquids, *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, p. 839 (1986).
- [9] Reddy K.A., Doraiswamy L.K., Estimating Liquid Diffusivity, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, p. 77 (1967).
- [10] Lysis M.A., Ratcliff G.A., Diffusion in Binary Liquid Mixtures at Infinite Dilution, *Can. J. Chem. Eng.*, **46**, p. 385 (1968).
- [11] Sridhar T., Potter O.E., Predicting Diffusion Coefficients, *AIChE J.*, **23**, p. 590 (1977).
- [12] Akgerman A., Gainer J.L., Predicting Gas-Liquid Diffusivities, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, p. 372 (1972).
- [13] Chen B.H.C., Chen S.H., Diffusion of Slightly Soluble Gases in Liquids: Measurement and Correlation with Implications on Liquid Structures, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, p. 1735 (1985).
- [14] Hayduk W., Minhas B.S., Correlations for Prediction of Molecular Diffusivities in Liquids, *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, p. 295 (1982).
- [15] Umesi N.O., Danner R.P., Predicting Diffusion Coefficients in Nonpolar Solvents, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, p. 662 (1981).
- [16] Matthews M.A., Akgerman A., Diffusion Coefficients for Binary Alkane Mixtures to 573 K and 3.5 MPa, *AIChE J.*, **33**, p. 881 (1987).
- [17] Yaws C.L., "Chemical Properties Handbook", McGraw-Hill, New York, (1999).