

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

تعیین دقیق خواص ترمودینامیکی ترکیبات هیدروکربنی
(شامل گاز طبیعی) در فازهای متفاوت با معادله حالت

PC-SAFT

مهدی روزبهانی

استاد راهنما:

دکتر محمود فرزانه گرد

استاد مشاور:

دکتر محمود چهارطاقی

بهمن ماه ۱۳۹۱



دانشگاه صنعتی شاهرود

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۶)

بسمه تعالی

شماره :

تاریخ :

ویرایش :

فرم صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای مهدی روزبهانی رشته مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژی تحت عنوان تعیین دقیق خواص ترمودینامیکی ترکیبات هیدروکربنی (شامل گاز طبیعی) در فازهای متفاوت با معادله حالت PC-SAFT که در تاریخ ۹۱/۱۱/۲۳ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه : عالی) امتیاز (۱۹.۲۶)	☐ دفاع مجدد	☐ مردود
--	------------------------------------	--------------------------------

۲- بسیار خوب (۱۸ - ۱۸/۹۹)

۱- عالی (۱۹ - ۲۰)

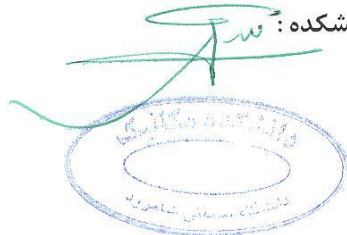
۴- قابل قبول (۱۴ - ۱۵/۹۹)

۳- خوب (۱۶ - ۱۷/۹۹)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	محمود فرزانه گرد	دانشیار	
۲- استاد مشاور	محمود چهارطاقی	استادیار	
۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	مجتبی قطعی	استادیار	
۴- استاد ممتحن	محمد حسن کیهانی	دانشیار	
۵- استاد ممتحن	محمود نوروزی	استادیار	

رئیس دانشکده :



تقدیم به

پدرم ،

مادرم

دو فرشته الهی که لغات در وصفشان قاصرند ...

و

پدر بزرگ مهربانم

تشکر و قدردانی

سپاس مخصوص خدائی است که ستایشگران نمیتوانند حق سپاسش را ادا کنند و

حسابگران از شمارش نعمتهای بی پایانش عاجز باشند و تلاشگران در ادا کردن حقش

فرومانند. نهج البلاغه - خطبه (۱)

بدین وسیله بر خود لازم می‌دانم محضر معلم علم، اخلاق، معرفت و اندیشه، استاد گرانقدرم، جناب آقای دکتر محمود فرزانه گرد که حضور در محضر ایشان برایم افتخاری بس ارزنده می باشد مراتب امتنان خود را عرضه دارم.

همچنین از استاد مشاورم دکتر محمود چهارطاقی و از زحمات بی دریغ و الطاف دوست گرامی ام آقای مهندس حمیدرضا رهبری که با صبر و حوصله در تمامی مراحل این پایان نامه عنایت لازم را مبذول داشته‌اند، نهایت تشکر را دارم.

این پایان نامه با حمایت شرکت ملی گاز استان سمنان اجرا شده است که بدینوسیله

محقق مراتب تشکر و قدردانی خود را ابراز می‌دارد.

در پایان از جناب آقای سید جواد حقیقت حسینی مشاور صنعتی، آقای مستخدم حسینی مسئول واحد اندازه گیری و ابزار دقیق و جناب آقای مهندس رستگار مسئول واحد پژوهش شرکت گاز استان سمنان و همچنین سرکار خانم همتی که همکاری لازم را با اینجانب داشته اند کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب مهدی روزبهانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک- گرایش تبدیل انرژی دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با عنوان " تعیین دقیق خواص ترمودینامیکی ترکیبات هیدروکربنی (شامل گاز طبیعی) در فازهای متفاوت با معادله حالت "PC-SAFT"

تحت راهنمایی دکتر محمود فرزانه گرد متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده‌است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده‌است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده‌است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده‌است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

محاسبه خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها و همچنین ترکیب‌های مشابه گاز طبیعی، از اهمیت بالایی نزد محققان و صنعتگران برخوردار است. گاز طبیعی مخلوط پیچیده‌ای از چندین هیدروکربن و عناصر گازی همچون دی‌اکسید کربن و نیتروژن می‌باشد. با توجه به تنوع فراوان هیدروکربن‌ها از نظر ساختار مولکولی، وزن مولکولی، نیروهای بین مولکولی و رفتارهای فازی تعیین خواص ترمودینامیکی به عوامل متعددی وابسته می‌باشد.

بکارگیری معادلات حالت ترمودینامیکی یکی از کم هزینه‌ترین و سریع‌ترین روشها در تعیین خواص ترمودینامیکی می‌باشد. به همین دلیل تاکنون معادلات حالت متعددی توسط دانشمندان شیمی-فیزیک ارائه شده‌است. با پیشرفت مکانیک آماری و همچنین با استفاده از روابط بدست آمده از ترمودینامیک آماری در سالهای اخیر، معادلات حالت بر پایه تئوری مولکولی رواج بسیاری یافته‌است. یکی از پرکاربردترین آنها، معادله حالت PC-SAFT می‌باشد که از توجه بسیاری نزد پژوهشگران برخوردار است.

در تحقیق حاضر، با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و با بکارگیری روابط بدست آمده از ترمودینامیک آماری، خواص ترمودینامیکی هیدروکربنهای خالص و مرکب محاسبه شده‌است. جهت اعتبار سنجی، نتایج حاصل از معادله حالت PC-SAFT را با داده‌های آزمایشگاهی که در مقالات علمی موجود می‌باشد مقایسه کرده‌ایم. این اعتبارسنجی نشان می‌دهد معادله حالت PC-SAFT از دقت قابل قبولی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی عناصر ساده و ترکیبات پیچیده نظیر گاز طبیعی برخوردار می‌باشد.

گاز طبیعی از مرحله استخراج تا مصرف، به طرق مختلفی تغییر ماهیت می‌دهد و اطلاع از رفتار فازی آن کاری دشوار خواهد بود. در این تحقیق سعی شده‌است خواص ترمودینامیکی مواد در محدوده وسیعی از دما و فشار (خصوصاً دماهای پایین و فشارهای بالا) مورد ارزیابی قرار گیرد. بدین منظور خواصی

همچون چگالی، ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای ترکیباتی شبیه گاز طبیعی در فاز مایع با داده‌های تجربی مقایسه شده‌است. در پایان با حصول اطمینان از دقت قابل قبول نتایج معادله حالت PC-SAFT خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی مورد استفاده در استان سمنان محاسبه شده‌است.

کلمات کلیدی:

خواص ترمودینامیکی - ترمودینامیک آماری - معادله حالت PC-SAFT - گاز طبیعی

مقالات مستخرج از پایان نامه

(۱) فرزانه گرد م، روزبهانی م، رهبری ح، حقیقت حسینی ج، ۱۳۹۱، "تهیه نرم افزاری جهت تعیین خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی با استفاده از دو معادله حالت ترمودینامیکی"، همایش توسعه نرم افزارهای صنعت نفت، ص ۲۸، تهران، دانشگاه تربیت مدرس.

فهرست مطالب

۱ - فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ اهمیت تعیین خواص ترمودینامیکی	۲
۲-۱ گاز طبیعی، سوختی پاک و پرکاربرد	۳
۳-۱ معادلات حالت	۶
۴-۱ پیشینه معادلات حالت	۷
۱-۴-۱ معادلات حالت مکعبی (درجه سه)	۸
۲-۴-۱ معادلات حالت نظیر به نظیر	۱۱
۳-۴-۱ معادلات حالت دیگر	۱۱
۴-۴-۱ معادلات حالت بر پایه تئوری مولکولی و ترمودینامیک آماری	۱۲
۵-۱ جنبه‌های نوآوری	۱۵
۶-۱ هدف پایان نامه	۱۵
۲ - فصل دوم: مروری بر مفاهیم ترمودینامیک آماری	۱۶
۱-۲ مقدمه	۱۷
۲-۲ مقایسه دیدگاه ماکروسکوپی و میکروسکوپی	۱۹
۳-۲ تابع توزیع شعاعی	۲۰
۴-۲ توابع پتانسیل برهمکنش	۲۳
۱-۴-۲ پتانسیل کره‌ی سخت	۲۴
۲-۴-۲ پتانسیل کره‌ی نرم	۲۶
۳-۴-۲ پتانسیل چاه مربعی	۲۷
۴-۴-۲ پتانسیل چاه مثلثی	۲۸

۲۹.....	۵-۴-۲ پتانسیل ساترلند
۳۰.....	۶-۴-۲ پتانسیل چاه دوزنقه‌ای
۳۱.....	۷-۴-۲ پتانسیل چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند
۳۲.....	۸-۴-۲ پتانسیل لئونارد - جونز
۳۳.....	۵-۲ نظریه SAFT
۳۴.....	۶-۲ معادلات اصلی SAFT
۳۶.....	۷-۲ نسخه‌های مختلف معادلات SAFT
۳۷.....	۱-۷-۲ soft-SAFT
۳۸.....	۲-۷-۲ Modified SAFT-BACK
۴۰.....	۳-۷-۲ SAFT-VR
۴۲.....	۴-۷-۲ SAFT -CP
۴۳.....	۵-۷-۲ LJ-SAFT
۴۴.....	۶-۷-۲ GC-SAFT
۴۵.....	۳- فصل سوم: معادله حالت PC-SAFT و تعیین خواص ترمودینامیکی
۴۶.....	۱-۳ معادله حالت PC-SAFT
۴۷.....	۲-۳ شرح مدل PC-SAFT
۵۲.....	۳-۳ معادله حالت PC-SAFT ساده شده (sPC-SAFT)
۵۳.....	۴-۳ اعتبار معادله حالت PC-SAFT
۵۴.....	۵-۳ تعیین پارامترهای مستقل PC-SAFT
۵۵.....	۳-ع مخلوط دوتایی و قواعد اختلاط با استفاده از پارامتر برهم کنش
۵۶.....	۷-۳ استخراج روابط جهت تعیین خواص ترمودینامیکی
۵۶.....	۱-۷-۳ چگالی

۵۷.....	۲-۷-۳ آنتالپی
۵۹.....	۳-۷-۳ آنتروپی
۵۹.....	۴-۷-۳ انرژی درونی
۵۹.....	۵-۷-۳ ظرفیت گرمایی در فشار حجم ثابت و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت
۶۷.....	۴- فصل چهارم: نتایج
۶۸.....	۱-۴ معتبر سازی محاسبات
۶۸.....	۲-۴ اعتبارسنجی محاسبات چگالی
۶۹.....	۱-۲-۴ محاسبه چگالی برای هیدروکربنهای خالص
۷۶.....	۲-۲-۴ محاسبه چگالی برای ترکیبات دوتایی
۸۷.....	۳-۲-۴ محاسبه چگالی ترکیبات چندتایی شبیه گاز طبیعی
۹۷.....	۴-۲-۴ مقایسه نتایج معادله حالت PC-SAFT با AGA8 در محاسبه چگالی
۹۸.....	۳-۴ اعتبارسنجی محاسبات آنتالپی
۹۹.....	۱-۳-۴ محاسبه آنتالپی برای متان خالص
۱۰۱.....	۲-۳-۴ افزایش آنتالپی برای متان خالص
۱۰۲.....	۳-۳-۴ افزایش آنتالپی برای مخلوط دوتایی متان-اتان
۱۰۳.....	۴-۳-۴ افزایش آنتالپی برای مخلوط سه تایی متان-اتان-نیتروژن
۱۰۴.....	۵-۳-۴ افزایش آنتالپی برای مخلوط شبیه گاز طبیعی
۱۰۵.....	۴-۴ اعتبار سنجی محاسبات آنتروپی
۱۰۷.....	۵-۴ اعتبار سنجی محاسبات انرژی درونی
۱۰۹.....	۶-۴ اعتبار سنجی محاسبات ظرفیت حرارتی در حجم ثابت
۱۰۹.....	۱-۶-۴ محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای متان خالص
۱۱۱.....	۲-۶-۴ محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای مخلوط دوتایی متان-اتان

۳-۶-۴ محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای مخلوط دوتایی متان- اتان در دماهای	
پایین.....	۱۱۲
۷-۴ اعتبار سنجی محاسبات ظرفیت حرارتی در فشار ثابت	۱۱۴
۱-۷-۴ محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت برای مخلوط دوتایی متان - اتان.....	۱۱۵
۲-۷-۴ محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت برای مخلوط شبیه گاز طبیعی.....	۱۱۵
۸-۴ محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی استان سمنان	۱۱۹
۵- فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات	۱۲۳
۱-۵ نتیجه گیری	۱۲۴
۲-۵ پیشنهادات	۱۲۵

فهرست اشکال

شکل (۱-۱) مقایسه روند مصرف گاز طبیعی با مصرف دیگر فرآورده های نفتی طی سالهای ۱۳۵۵ تا ۱۳۸۴.....	۶
شکل (۱-۲) دو حالت میکروسکوپی متفاوت با انرژی ماکروسکوپی یکسان.....	۲۰
شکل (۲-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل کره سخت.....	۲۵
شکل (۳-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل کره نرم.....	۲۷
شکل (۴-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مربعی.....	۲۸
شکل (۵-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مثلثی.....	۲۹
شکل (۶-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل کره سخت همراه با جاذبه (پتانسیل ساترلند).....	۳۰
شکل (۷-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه دوزنقه ای.....	۳۱
شکل (۸-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مربعی همراه با ساترلند.....	۳۲
شکل (۹-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل لئونارد-جونز.....	۳۳
شکل (۱-۳) شماتیک مبنای فیزیکی معادله حالت PC-SAFT.....	۴۷
شکل (۲-۳) نمایش سگمنت های مشابه.....	۴۸
شکل (۳-۳) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مربعی اصلاح شده.....	۵۰
شکل (۱-۴) محاسبه چگالی خالص برای متان خالص.....	۷۰
شکل (۲-۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی متان خالص.....	۷۱
شکل (۳-۴) نمایش مولکولی هگزادکان نرمال.....	۷۱
شکل (۴-۴) محاسبه چگالی برای هگزادکان نرمال.....	۷۲
شکل (۵-۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی هگزادکان نرمال.....	۷۳
شکل (۶-۴) نمایش شکل مولکولی و فضایی پروپیلن.....	۷۴
شکل (۷-۴) محاسبه چگالی برای پروپیلن.....	۷۵
شکل (۸-۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی پروپیلن.....	۷۵
شکل (۹-۴) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی متان-نیتروژن در دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین.....	۷۷

شکل (۴-۱۰) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی متان - نیتروژن در دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین

۷۸.....

شکل (۴-۱۱) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی متان-نیتروژن در دمای ۳۷۵/۱۵ کلوین..... ۷۹

شکل (۴-۱۲) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی متان - نیتروژن در دمای ۳۷۵/۱۵ کلوین

۸۰.....

شکل (۴-۱۳) محاسبه چگالی برای ترکیب متان- نیتروژن $0.9CH_4 + 0.1N_2$ ۸۱

شکل (۴-۱۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب متان- نیتروژن..... ۸۲

شکل (۴-۱۵) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی پروپان- بوتان $0.2729C_3H_8 + 0.7271C_4H_{10}$ ۸۳

شکل (۴-۱۶) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی پروپان- بوتان $0.7308C_3H_8 + 0.2692C_4H_{10}$ ۸۳

شکل (۴-۱۷) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی پروپان- بوتان $0.5021C_3H_8 + 0.4979C_4H_{10}$ ۸۴

شکل (۴-۱۸) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی پروپان -

بوتان $0.2729C_3H_8 + 0.7271C_4H_{10}$ ۸۵

شکل (۴-۱۹) خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی پروپان - بوتان $0.7308C_3H_8 + 0.2692C_4H_{10}$

۸۵.....

شکل (۴-۲۰) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی پروپان - بوتان

۸۶..... $0.5021C_3H_8 + 0.4979C_4H_{10}$

شکل (۴-۲۱) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG1..... ۸۹

شکل (۴-۲۲) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG1..... ۸۹

شکل (۴-۲۳) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG2..... ۹۰

شکل (۴-۲۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG2..... ۹۱

شکل (۴-۲۵) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG3..... ۹۲

شکل (۴-۲۶) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG3..... ۹۲

شکل (۴-۲۷) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG4..... ۹۳

شکل (۴-۲۸) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG4..... ۹۴

شکل (۴-۲۹) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG5..... ۹۵

شکل (۴-۳۰) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG5..... ۹۵

- شکل (۳۱-۴) درصد خطا برای ترکیبات شبیه گاز طبیعی ۹۷
- شکل (۳۲-۴) مقایسه چگالی متان خالص با استفاده از دو معادله حالت PC-SAFT و AGA8 ۹۸
- شکل (۳۳-۴) محاسبه آنتالپی برای متان خالص ۱۰۰
- شکل (۳۴-۴) درصد خطا برای محاسبه آنتالپی متان خالص ۱۰۰
- شکل (۳۵-۴) درصد خطا برای محاسبه افزایش آنتالپی متان خالص ۱۰۱
- شکل (۳۶-۴) درصد خطا برای محاسبه افزایش آنتالپی ترکیب دوتایی متان - اتان ۱۰۲
- شکل (۳۷-۴) درصد خطا برای محاسبه افزایش آنتالپی ترکیب سه تایی متان - اتان - نیتروژن ۱۰۳
- شکل (۳۸-۴) درصد خطا برای محاسبه افزایش آنتالپی ترکیبی شبیه گاز طبیعی ۱۰۴
- شکل (۳۹-۴) محاسبه آنتروپی برای متان خالص ۱۰۶
- شکل (۴۰-۴) درصد خطا برای محاسبه آنتروپی متان خالص ۱۰۶
- شکل (۴۱-۴) محاسبه انرژی درونی برای متان خالص ۱۰۷
- شکل (۴۲-۴) درصد خطا برای محاسبه انرژی درونی متان خالص ۱۰۸
- شکل (۴۳-۴) محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای متان خالص ۱۱۰
- شکل (۴۴-۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت متان خالص ۱۱۰
- شکل (۴۵-۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ترکیب دوتایی متان - اتان ۱۱۱
- شکل (۴۶-۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ترکیب دوتایی متان - اتان
- $0.65526CH_4 + 0.31474C_2H_6$ ۱۱۲
- شکل (۴۷-۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ترکیب دوتایی متان - اتان در
- دماهای پایین ۱۱۳
- شکل (۴۸-۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ترکیب دوتایی متان - اتان
- $0.85CH_4 + 0.15C_2H_6$ ۱۱۵
- شکل (۴۹-۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ترکیب Mix1 ۱۱۷
- شکل (۵۰-۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ترکیب Mix2 ۱۱۷
- شکل (۵۱-۴) محاسبه چگالی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی ۱۲۱
- شکل (۵۲-۴) محاسبه آنتالپی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی ۱۲۱
- شکل (۵۳-۴) محاسبه آنتروپی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی ۱۲۲

شکل (۴-۵۴) محاسبه انرژی داخلی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی ۱۲۲

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) مصرف گاز طبیعی در بخشهای مختلف ایران ۴
- جدول (۲-۱) ذخایر اثبات شده گاز طبیعی در خاورمیانه ۵
- جدول (۱-۳) ثوابت پارامترهای مستقل ۵۴
- جدول (۱-۴) درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی هیدروکربنهای خالص ۷۶
- جدول (۲-۴) درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی ترکیب دوتایی متان-نیتروژن ۸۰
- جدول (۳-۴) درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی ترکیب دوتایی پروپان-بوتان ۸۶
- جدول (۴-۴) درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات چگالی گاز طبیعی ۸۷
- جدول (۵-۴) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه چگالی گاز طبیعی ۹۶
- جدول (۶-۴) درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات افزایش آنتالپی ۹۹
- جدول (۷-۴) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه افزایش آنتالپی ۱۰۵
- جدول (۸-۴) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه انرژی درونی و آنتروپی متان خالص ۱۰۸
- جدول (۹-۴) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ۱۱۴
- جدول (۱۰-۴) درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ترکیبات شبیه گاز طبیعی ۱۱۶
- جدول (۱۱-۴) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ۱۱۸
- جدول (۱۲-۴) اجزاء مولی گاز طبیعی منطقه پارس جنوبی ۱۲۰

فهرست علائم

A	انرژی آزاد هلمهولتز (J)
$\tilde{a}$	انرژی آزاد هلمهولتز کاهیده
g^{hc}	میانگین تابع توزیع شعاعی برای سیالات زنجیره سخت
K	ثابت بولتزمن (J/K)
k_{ij}	پارامتر برهمکنش دوتایی
x_i	جزء مولی
M	تعداد سکمنت در هر زنجیره
D	قطر سگمنت وابسته به دما
M	جرم مولی g/mol
N	تعداد کل مولکولها
P	فشار Pa
u	انرژی درونی kJ/kg
S	آنتروپی kJ/kg.K
H	آنتالپی kJ/kg
C_p	ظرفیت حرارتی در فشار ثابت
C_v	ظرفیت حرارتی در حجم ثابت
R	ثابت جهانی گازها J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	دما K
$u(r)$	تابع پتانسیل J
v	حجم مخصوص m ³ /mol
Z	ضریب تراکم پذیری

R

فاصله شعاعی بین دو سگمنت Å

Greek Letters

حروف یونانی

ε

عمق چاه پتانسیل J

η

چگالی کاهیده

ρ

چگالی کل مولکول $1/\text{\AA}^3$

σ

قطر سگمنت Å

λ

عمق کاهیده چاه پتانسیل مربعی

بالا نویسی ها

Calc

خواص محاسبه شده

Disp

سهم چاذبه ناشی از پراکندگی

Exp

داده های تجربی

hc

سهم باقیمانده زنجیره سخت

hs

سهم باقیمانده کره سخت

id

سهم گاز ایده آل

Assoc

سهم تجمعی

res

خواص ترمودینامیکی باقیمانده

۱- فصل اول: مقدمه

۱-۱ اهمیت تعیین خواص ترمودینامیکی

خواص ترمودینامیکی نشان دهنده حالت یک سیستم در یک فرآیند ترمودینامیکی می‌باشند. در حالت کلی و برای یک ماده خالص با مشخص بودن دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل از هم، می‌توان حالت ماده موردنظر را مشخص کرد. برای ترکیباتی مانند گاز طبیعی علاوه بر مشخص بودن دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل از هم، به ترکیب گاز طبیعی یا به عبارتی درصد مولی اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی در مخلوط گاز، برای مشخص شدن حالت ترکیب موردنظر و محاسبه خواص ترمودینامیکی، نیاز داریم.

با توجه به مطالب گفته شده، نمی‌توان برای مخلوطها مانند مواد خالص جدولی از خواص ترمودینامیکی ارائه کرده و در صورت لزوم از آنها استفاده کرد. برای مخلوطها باید دنبال راهکاری باشیم که بتوان خواص ترمودینامیکی را با توجه به ترکیب آن و برای ترکیبات گوناگون، محاسبه نماییم.

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی هر مخلوط، دو روش اصلی وجود دارد: ۱- استفاده از روش‌های آزمایشگاهی، ۲- استفاده از معادلات حالت. روش‌های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی از دقت بالایی برخوردار می‌باشند. اما تعدادی از خواص ترمودینامیکی مانند: آنتروپی^۱، آنتالپی^۲ و انرژی داخلی^۳، قابل اندازه‌گیری نبوده و بنابراین با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی نمی‌توان آنها را محاسبه نمود. همچنین هزینه بالا و دشواری نصب و تجهیز وسایل برای آزمایش، از دیگر عوامل برای محدود بودن استفاده از روش‌های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی، می‌باشند.

^۱ Entropy

^۲ Enthalpy

^۳ Internal energy

با استفاده از معادلات حالت، می‌توان تمامی خواص ترمودینامیکی را با دقت قابل قبول و با صرف هزینه ناچیز و وقت اندک، محاسبه نمود. بنابراین، استفاده از معادلات حالت برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، در طی سالیان اخیر گسترش چشمگیری داشته است.

۲-۱ گاز طبیعی، سوختی پاک و پر کاربرد

گاز طبیعی یکی از انواع سوخت‌ها می‌باشد که به طور کاملاً طبیعی و از منابع مشخص بدست می‌آید. گاز طبیعی مخلوط پیچیده‌ای از ۲۱ جزء، و ترکیبی از انواع هیدروکربنها به همراه تعداد اندکی از عناصر غیر آلی می‌باشد. بر طبق گزارش IPCC (fourth assessment report) در سال ۲۰۰۴، گاز طبیعی حدود ۵/۳ بلیون تن دی اکسید کربن تولید کرده‌است در حالیکه این رقم برای زغال سنگ و نفت خام در حدود ۱۰/۶ و ۱۰/۲ بلیون تن در سال بوده‌است [۱]. بنا براین گاز طبیعی پاک‌ترین سوخت فسیلی بعد از هیدروژن می‌باشد و نقش بسیار مهمی در انرژی دنیای امروزه بازی می‌کند [۲]. گاز طبیعی منبع انرژی فراوان، پاکیزه، و ارزان قیمتی است که هم اکنون برای مصارف خانگی و صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد و روز به روز بهره‌برداری از آن افزایش می‌یابد.

قبل از اینکه گاز طبیعی به دست مصرف‌کننده برسد، عملیات زیادی از جمله استخراج، ذخیره‌سازی، انتقال، مایع‌سازی، و فرآیندی بر روی آن انجام می‌پذیرد. اطلاع از خواص ترمودینامیکی مخلوط گاز طبیعی در هر مرحله سبب ایجاد یک طرح بهینه و کارآمد می‌شود [۳]. دسترس‌پذیری آسان و از همه مهمتر پاک بودن و انتشار پایین گازهای گلخانه‌ای در هنگام سوختن، گاز طبیعی را به عنوان یک سوخت جایگزین در دنیا مطرح کرده که استفاده از آن به سرعت در حال گسترش می‌باشد.

گاز طبیعی به عنوان یک منبع انرژی، کاربردهای گوناگونی دارد. این کاربردها شامل: مصارف تجاری، صنعتی، اقتصادی، حمل و نقل و صنایع همگانی می‌باشد. جدول (۱-۱) مصرف گاز طبیعی در بخشهای

مختلف را در کشورمان نشان می‌دهد [۴]. با توجه به این شکل بیشترین مصرف گاز طبیعی در کاربردهای خانگی، تجاری و عمومی بوده و کمترین استفاده از آن به حمل و نقل مربوط می‌باشد.

جدول (۱-۱) مصرف گاز طبیعی در بخشهای مختلف ایران

شرح/سال	۱۳۷۵	۱۳۷۶	۱۳۷۷	۱۳۷۸	۱۳۷۹	۱۳۸۰
خانگی، تجاری و عمومی	۳۳/۳	۳۳/۷	۳۲/۳	۳۲/۲	۳۲/۳	۳۲/۶
صنعت	۱۴/۲	۱۳/۹	۱۰/۱	۱۳/۲	۱۶/۹	۱۳/۹
حمل و نقل	—	—	—	—	—	*
نیروگاهها	۳۲/۷	۳۴/۳	۳۸/۸	۳۶/۹	۳۵/۸	۳۶/۱
سوخت پتروشیمی	۷/۶	۶/۹	۶/۶	۴/۳	۳/۸	۳/۷
خوراک پتروشیمی	۴/۶	۴	۳/۸	۴/۸	۳/۸	۵/۱
پالایشگاهها	۲/۵	۲/۴	۳/۸	۳/۷	۲/۹	۴/۳
سایر مصارف	۵	۴/۷	۴/۶	۴/۹	۴/۴	۴/۲
جمع	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

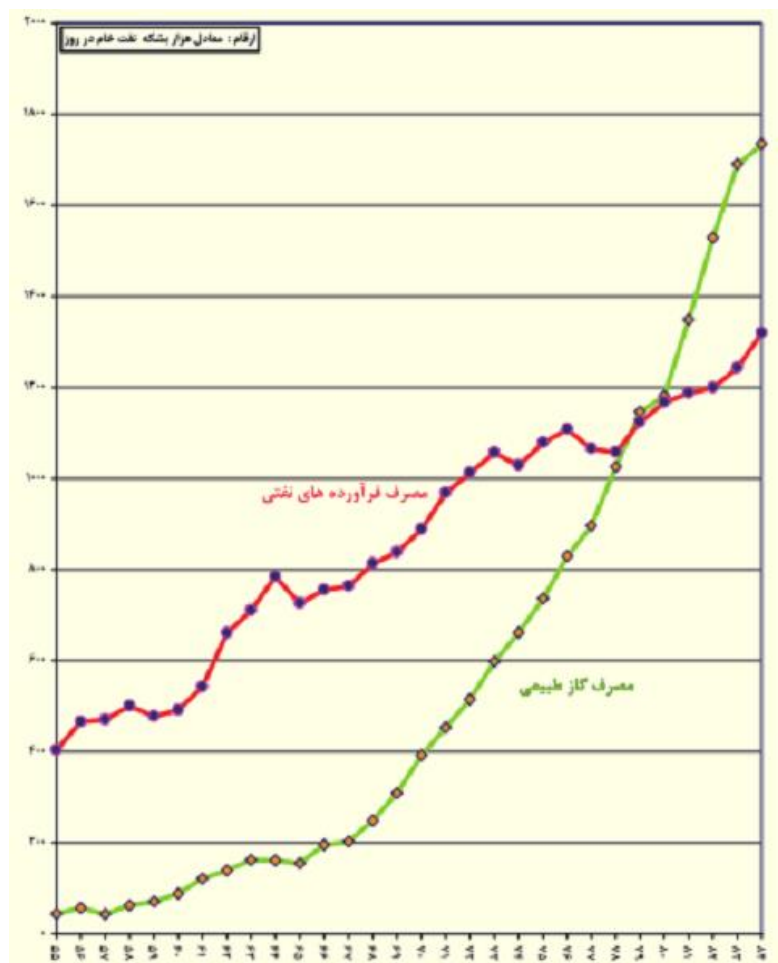
* بسیار ناچیز

ایران با داشتن منابع عظیم گاز طبیعی، حدوداً دارای ۱۶٪ از کل ذخایر گاز طبیعی دنیا را دارا می‌باشد. کشورمان از این حیث دومین کشور از لحاظ داشتن منابع گاز طبیعی دنیا می‌باشد. جدول (۲-۱)، سهم کشورهای خاورمیانه را از نظر ذخایر گاز طبیعی و میزان منابع گاز طبیعی در دنیا نشان می‌دهد [۴]. با توجه به غنی بودن منابع گاز طبیعی در کشورمان، استفاده از گاز طبیعی در کاربردهای مختلف گسترش چشمگیری داشته‌است. گسترش استفاده از گاز طبیعی در بخش حمل و نقل، مصارف خانگی و صنعتی، بسیار چشمگیر بوده‌است. با توجه به توضیحات داده شده، لزوم مطالعه و تحقیق در زمینه گاز طبیعی امری لازم و غیرقابل اجتناب می‌باشد.

جدول (۲-۱) ذخایر اثبات شده گاز طبیعی در خاورمیانه

کشور	سال				درصد در جهان
	۱۹۸۹	۱۹۹۹	۲۰۰۸	۲۰۰۹	
ایران	۱۷	۲۵	۲۹/۶۱	۲۹/۶۱	۱۵/۶
بحرین	۰/۱۸	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۰۹	-
عراق	۳/۱۲	۳/۲۹	۳/۱۷	۳/۱۷	۱/۷
کویت	۱/۴۰	۱/۴۸	۱/۷۸	۱/۷۸	۱/۰
عمان	۰/۲۸	۰/۸۳	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۵
قطر	۴/۶۲	۱۱/۱۶	۲۵/۳۷	۲۵/۳۷	۱۳/۵
عربستان	۵/۲۲	۶/۱۵	۷/۵۷	۷/۹۲	۴/۲
سوریه	۰/۱۶	۰/۲۴	۰/۲۸	۰/۲۸	۰/۲
امارات	۵/۶۵	۶/۰	۶/۴۳	۶/۴۳	۳/۴
یمن	۰/۲۰	۰/۴۸	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۳
سایر کشورها	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۶	-
جمع کل	۳۷/۸۳	۵۴/۷۴	۷۵/۸۲	۷۵/۱۸	۴۰/۶

مصرف روز افزون گاز طبیعی در کشورمان، با توجه به منابع غنی موجود نیازمند رشد و توسعه فناوری ها و تکنولوژی های مربوطه در این زمینه شده است. همانطور که در شکل (۱-۱) ملاحظه می شود [۴] در سالهای اخیر مصرف گاز طبیعی به شدت افزایش یافته به طوری که از دیگر فرآورده های نفتی نیز پیشی گرفته است.



شکل (۱-۱) مقایسه روند مصرف گاز طبیعی با مصرف دیگر فرآورده های نفتی طی سالهای ۱۳۸۴ تا ۱۳۸۵

۳-۱ معادلات حالت

معادله حالت، رابطه بین دما، فشار و حجم را برای یک ماده دلخواه، بیان می‌کند. ساده‌ترین معادله حالت، معادله حالت گاز ایده‌آل بوده که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Pv_m = RT \quad (۱-۱)$$

جائیکه در معادله، **Error! Reference source not found.** P فشار، v_m حجم مخصوص مولار،

T دما و R ثابت جهانی گازها، می‌باشند. معادله حرکت گاز ایده‌آل برای مواقعی که گاز طبیعی در

فشارهای پایین و دماهای بالا قرار دارد، تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشته و می‌توان از آن استفاده کرد. معادله حالت گاز ایده‌آل به خاطر سادگی بسیار پرکاربرد می‌باشد. از این معادله حرکت، در فشارهای بالا و دماهای پایین، به علت خطای بالا محاسبات نمی‌توان استفاده کرد. یکی از سئوال‌های اصلی محققان در زمینه معادلات حالت، پیدا کردن معادله‌ای بود که بتواند در دماهای پایین و مخصوصاً در فشارهای بالا، از آن استفاده نمود. در سال ۱۸۷۳ میلادی واندروالس، برای اولین بار ضریب تراکم-پذیری^۱ را تعریف نمود. با توجه به مطالعات واندروالس، تراکم‌پذیری به صورت زیر تعریف شده است:

$$Z = \frac{V_{Real}}{V_{Ideal}} \quad (2-1)$$

در رابطه (۲-۱)، Z ضریب تراکم‌پذیری، V_{Real} حجم گاز در حالت واقعی و V_{Ideal} حجم گاز در حالت ایده‌آل بدست آمده از رابطه (۱-۱)، می‌باشند [۵]. رابطه (۲-۱) را می‌توان به صورت زیر هم نوشت:

$$Z = \frac{Pv_m}{RT} \quad (3-1)$$

با توجه به رابطه (۳-۱) برای ضریب تراکم‌پذیری، این ضریب برای گازهای ایده‌آل مساوی یک و برای گازهای واقعی می‌تواند مقادیر کوچکتر و یا بزرگتر از یک را نیز، اختیار کند.

۴-۱ پیشینه معادلات حالت

بخش مهمی از معادلات حالت ارائه شده در زمینه محاسبه ضریب تراکم‌پذیری موسوم به معادلات حالت در درجه سه^۲، می‌باشند. در این معادلات برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری نیازمند، حل یک معادله درجه

^۱ Compression factor

^۲ Cubic Equation of State (EOS)

سه از ضریب تراکم‌پذیری، می‌باشیم. در ادامه مروری بر معادلات حالتی که تاکنون جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد خالص و ترکیب چند هیدروکربن مورد استفاده قرار داشته است خواهیم کرد.

۱-۴-۱ معادلات حالت مکعبی (درجه سه)

در ابتدا معادلات ساده ای جهت تخمین خواص که فقط ارتباط بین دما، فشار و چگالی را بیان می‌کرد مطرح شد. نخستین و ساده ترین معادله حالت درجه سه توسط آقای واندروالس، به صورت زیر ارائه گردیده است [۶]:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (۴-۱)$$

در رابطه (۴-۱)، ضرایب a و b ، نماینده جاذبه و دافعه بین مولکولهای گاز می‌باشند. این دو ثابت با استفاده از اعمال شرایط نقطه بحرانی^۱، محاسبه می‌شوند:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (۵-۱)$$

با اعمال شرایط نقطه بحرانی بر روی رابطه (۴-۱)، ضرایب a و b ، به صورت زیر تعیین می‌گردند:

$$a = \frac{27 R^2 T_C^2}{64 P_C} \quad (۶-۱)$$

$$b = \frac{RT_C}{8 P_C} \quad (۷-۱)$$

در معادلات (۶-۱) و (۷-۱)، T_C دمای نقطه بحرانی و P_C فشار نقطه بحرانی می‌باشند. در سال ۱۹۴۹ Redlich و Kwong، ضریب جاذبه را در معادله واندروالس بهبود دادند [۷]. همچنین در سال ۱۹۷۲ میلادی، Soave ثابت جاذبه را در معادله RK، تابعی از دما کرده و معادله RK را بهبود بخشید. این معادله به SRK، شناخته شد [۸]. این معادلات به صورت زیر می‌باشد:

^۱ Critical point conditions

$$\left(P + \frac{a(T)}{v(v+b)} \right) (v-b) = RT \quad (۸-۱)$$

که ضریب $a(T)$ در رابطه (۸-۱)، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$a(T) = a_e \alpha(T) \quad (۹-۱)$$

ضریب a_e در رابطه (۱۰-۱)، برای هر دو معادله حالت RK و SRK یکسان و به صورت زیر تعریف شده است:

$$a_e = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (۱۰-۱)$$

ضریب $\alpha(T)$ در رابطه (۱۰-۱)، برای هر دو معادله حالت RK و SRK، به صورت زیر تعریف شده است:

$$\alpha(T) = \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (۱۱-۱)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \quad (۱۲-۱)$$

جائیکه در رابطه (۱۲-۱)، m تابعی از آسنتریک فاکتور^۱ بوده که به صورت زیر تعریف شده است:

$$m = 0.48 + 1.574 \omega - 0.175 \omega^2 \quad (۱۳-۱)$$

در رابطه (۱۳-۱)، ω آسنتریک فاکتور می‌باشد.

در سال ۱۹۷۶ میلادی، Peng و Robinson، شکل بهبود یافته‌ای از معادله حالت RK را ارائه کردند [۶].

آنها پارامتر جاذبه را در معادله حالت بهبود داده و معادله‌ای خود را به صورت زیر ارائه کردند:

$$\left(P + \frac{a(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \right) (v-b) = RT \quad (۱۴-۱)$$

با اعمال شرایط نقطه بحرانی، ضرایب a و b ، به صورت زیر تعیین می‌گردند:

^۱ Acentric factor

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (۱۵-۱)$$

$$b = 0.778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (۱۶-۱)$$

در سال ۱۹۹۰ میلادی، Valderrama شکلی کلی را برای یکی از معادلات حالت درجه سه، که توسط Patel و Teja ارائه شده بود، بسط و گسترش داد. این معادله حالت به معادله حالت VPT، معروف گردیده است [۹]. معادله حالت VPT در دسته معادلات درجه سه همراه به سه ثابت قرار گرفته که شکل کلی آنها به صورت زیر می باشد:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + Uv + W} \quad (۱۷-۱)$$

ضرایب رابطه (۱۷-۱) در مرجع [۹] آورده شده است. Aparicio-Martinez و Hall [۱۰] با بکاربردن معادله حالت Redlich-Kowng/Peng-Robinson (RK/PR) خواص ترمودینامیکی ترکیبات سبکی از گاز طبیعی را محاسبه کردند.

معادلات مکعبی بدلیل سادگی روابط، بسیار زیاد مورد استفاده قرار می گیرند. در بسیاری از نرم افزارهای صنعتی همچون HYSYS نیز جهت تعیین خواص از انواع معادلات حالت به عنوان حلگر استفاده می شود. ولی این معادلات حالت توأمان با محدودیت هایی مواجه هستند. از جمله ی این نقص ها وقتی با یک مخلوط پیچیده ای نظیر گاز طبیعی که شامل ۲۱ عنصر است مواجه می شویم خطای حاصل از این معادلات به شدت افزایش می یابد. معادلات مکعبی نتایج مناسبی در پیش بینی رفتارهای فازی در فشارهای پایین و متوسط ارائه می کنند ولی در ترکیبات پیچیده مخلوط گاز طبیعی مخصوصا وقتی از نقطه ایده آل فاصله می گیریم و همچنین در تعیین خواص حجمی در فشارهای بالا نتایج قابل قبولی از خود نشان نمی دهند [۱۱]. به همین دلیل نیاز به معادلاتی که بتوانند با دقت بالاتری چگالی هیدروکربنهای مختلف را در فشارهای بالا پیش بینی کنند احساس می شد [۱۲].

۲-۴-۱ معادلات حالت نظیر به نظیر

معادلات حالت نظیر به نظیر^۱ در حالت کلی بر مبنای شرایط حالت نظیر به نظیر که بین دو سیال وجود دارد، ارائه شده است [۱۳]. شکل کلی این نوع معادلات که موسوم به ECS می باشند، به صورت زیر ارائه شده است:

$$Z^r = \frac{Pv}{RT} - 1 = F(V^*, T^*) \quad (18-1)$$

در رابطه (۱۸-۱)، Z^r تابع انحراف ضریب تراکم پذیری^۲، V^* حجم بی بعد و T^* دمای بی بعد، می باشند. McCarthy [۱۳] با استفاده از معادلات (Extended corresponding state) خواص ترمودینامیکی مواد ترکیبات $CH_4 - C_2H_6$ و $N_2 - CH_4$ را محاسبه کرد. Estela-Urbe و Trusler [۱۴] ضریب تراکم پذیری و سرعت صوت گاز طبیعی با ترکیبات بیشتری را با میانگین خطای مطلق کمتر از یک درصد پیش بینی کرد. Kunz و همکاران [۱۵] معادله حالتی با محدوده گسترده تری همراه با نتایج موفقیت آمیزی در مخلوطهای گاز طبیعی و مخلوطهای تبریدی ارائه کردند.

۳-۴-۱ معادلات حالت دیگر

Wenland و همکاران [۱۶] با استفاده از معادله حالت Backone خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با دقت قابل قبولی محاسبه کردند. Nasrifar و Bolland [۱۷] خواص ترمودینامیکی مخلوط گاز طبیعی را با استفاده از ده معادله حالت محاسبه و نتایج را با هم مقایسه کردند. آنها یک معادله حالت جدید معرفی کردند که میانگین خطای مطلق آن برای خواصی همچون چگالی، سرعت صوت، در دماهای ۲۲۵-۳۲۳ کلوین و فشارهای کمتر از ۳۴/۶۵ مگاپاسکال از بقیه معادلات حالت کمتر بود. Farzaneh Gord و

^۱ Extended Corresponding States (ECS)

^۲ Residual compression factor function

همکاران [۱۸] با استفاده از معادله حالت AGA8 [۲۰-۱۹] خواص حرارتی مخلوط پیچیده گاز طبیعی همچون آنتالپی، انرژی داخلی و ضریب تراکم پذیری برای بیش از ده مخلوط متنوع گاز طبیعی با دقت بالایی محاسبه کردند. معادله حالت AGA8 معادله ای است که توسط انجمن گاز امریکا ارائه شده است ولی این معادله نیز با بعضی از مشکلات معادلات مکعبی مواجه می باشد و در فشارهای بالا، دما های پایین، سیستم دوفازی، سه فازی، و یا سیستم های دارای ساختارهای پیچیده مولکولی دقیق نمی باشد. ضمناً این معادله حالت جهت محاسبه هیدروکربنهای خالص کارایی ندارد و فقط در ترکیباتی که درصد مولی متان موجود در ترکیب، بالاتر از ۵۰ درصد می باشد می توان از این معادله حالت استفاده کرد. واضح است که معادله حالتی با توصیف آنالیز خواص سیستم های چند جزئی می تواند مفهوم بهتری را مهیا کند.

۴-۴-۱ معادلات حالت بر پایه تئوری مولکولی و ترمودینامیک آماری

پیشرفتهایی در مکانیک آماری باعث توسعه معادلات حالت بر پایه مبانی مولکولی شد که این معادلات از دقت بالاتری نسبت به معادلات گذشته جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی در بازه های گسترده تر دمایی و فشاری برخوردار است. با استفاده از مباحث گراند کانونیکال میتوان براحتی خواص ترمودینامیکی را بدست آورد [۲۱]. معادلات حالت تئوری آماری سیالات (SAFT)^۱ و دیگر اصلاحاتی که بر روی آن صورت گرفته است، توانسته است تمامی نقصهای معادلات حالت قبلی را برطرف کند. معادلات حالت آماری، از دیدگاه میکروسکوپی به دقت پدیده های ماکروسکوپی را رصد می کند و توجیه مناسبی برای پدیده هایی می باشد که دیگر معادلات از بیان آن ناتوانند.

بدلیل اینکه گاز طبیعی استخراج شده به چندین طریق LNG, LPG, CNG, NG مورد ذخیره سازی، انتقال یا مصرف قرار می گیرد نیاز به معادله حالتی جامع و کامل برای فازهای مایع و بخار و حتی دوفازی و

¹ Statistical Associating Fluid Theory

سه فازي احساس می‌شد. به تازگی استفاده از PC-SAFT¹ در صنعت نفت و گاز مورد توجه بسیاری از محققان و صنعتگران قرار گرفت. Diamler و همکاران [۱۱] با بکارگیری معادله حالت PC-SAFT و ضرایب کنشی دو-دویی مقایسه آن با SRK نتایج تعادل فازي مایع-مایع-بخار را برای گاز طبیعی با داده‌های تجربی مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که PC-SAFT از مقبولیت بیشتری برخوردار است. Senol [۲۲] با کمی تغییرات در پارامترهای PC-SAFT چگالی موادی همچون پروپان، اتیلن، و هیدروژن را زیر منطقه فوق بحرانی محاسبه کرد.

Diamantonis و Economan [۲۳] با بکار بردن PC-SAFT و SAFT خواص ترمودینامیکی اجزاء وابسته به فرآیند CCS (Carbon Capture and Sequestrain) را در بازه دمایی تا ۶۹۵ کلین و فشارهای تا ۲۰ مگاپاسکال پیش بینی کردند. این نتایج نشان داد PC-SAFT در محاسبه خواصی همچون چگالی، ظرفیت حرارتی، سرعت صوت، دارای میانگین خطای مطلق کمتری نسبت به SAFT برخوردار است. Aparicio-Martinez و Hall [۲۴-۲۶] در مقالات سه گانه ای با بکار بردن PC-SAFT به بیان دیاگرام فازي مخلوطهای دوتایی گاز طبیعی شامل آلکانهای نرمال + آلکانهای نرمال و آلکانهای نرمال + دیگر هیدروکربنها و آلکنها + مواد غیر هیدرو کربنی پرداخت.

ما در این پایان نامه قصد داریم، با توجه برتری‌های معادله حالت PC-SAFT نسبت به دیگر معادلات حالت مشابه و اهمیت اطلاع از خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی به محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی بپردازیم. در ابتدا روابط و نحوه محاسبه خواص از قبیل چگالی، آنتالپی، آنتروپی، انرژی داخلی، ظرفیت حرارتی حجم ثابت و ظرفیت حرارتی فشار ثابت را توضیح داده می‌شود، سپس نتایج بدست آمده را با داده‌های اندازه گیری شده در آزمایشگاه معتبرسازی می‌نماییم.

¹ Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory

۵-۱ جنبه های نوآوری

تاکنون در استفاده از معادله حالت PC-SAFT در پایان نامه ها و مقالات متعدد داخلی و خارجی، به محاسبه خواص برای ترکیبات شبیه گاز طبیعی که ترکیب عموماً دوتایی یا سه تایی دارند پرداخته شده است. ضمناً این محاسبات را برای بازه های دمایی و فشار معمولی که شکل ترکیب انحراف کمی از حالت ایده آل دارد انجام شده است. همانطور که می دانیم زمانی نتایج محاسبات به واقعیت نزدیکتر است که گاز طبیعی را مخلوط ۲۱ عنصر واقعی اش در نظر بگیریم.

در این پایان نامه برای اولین بار خواص ترمودینامیکی بیش از ۱۵ ترکیب پیچیده شبیه گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت PC-SAFT مورد بررسی قرار گرفته است و علاوه بر ترکیبات دوتایی و سه تایی که در دیگر مقالات علمی نیز بسیار به آن پرداخته شده است در محاسبه چگالی ترکیب ۱۴ عنصر موجود در گاز طبیعی با داده های تجربی مقایسه شده است که منحصر به فرد می باشد. محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت در بازه دما پایین ۱۰۰ کلوین تا ۲۰۰ کلوین و همچنین محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت برای یک ترکیب شش تایی شبیه گاز طبیعی با استفاده از PC-SAFT از نوآوری های موجود در این پایان نامه در نشان دادن توانایی های این معادله حالت می باشد. محاسبه چگالی ترکیب شبیه گاز طبیعی با ۹ عنصر مرکب تا فشار ۱۵۰ مگاپاسکال نیز از نکات قابل توجه و بارز می باشد. یکی از ویژگی های PC-SAFT توانایی محاسبه خواص در فشارهای بالا تا ۲۵۰ مگاپاسکال می باشد که در این پایان نامه برای یک هیدروکربن خالص آورده شده است.

در اکثر تحقیقات صورت گرفته خواص ترمودینامیکی مرتبه اول (در فصول بعد توضیح داده خواهد شد) مواد خالص، مورد محاسبه قرار گرفته ولی ما نه تنها خواص مرتبه اول بلکه خواص مرتبه دو را برای مواد خالص و مرکب بدست آورده ایم.

۱-۶ هدف پایان نامه

هدف از این پایان نامه، محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت ترمودینامیکی PC-SAFT می‌باشد. معادله حالت PC-SAFT [۲۷]، مدل بسیار دقیقی برای محاسبه کلیه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی و دیگر هیدروکربنهای خالص و یا مرکب، ارائه می‌کند.

در این پایان نامه خواص ترمودینامیکی نظیر چگالی، آنتالپی، آنتروپی انرژی داخلی، ظرفیت حرارتی در حجم ثابت و ظرفیت حرارتی در فشار ثابت محاسبه شده‌است. جهت اعتبار سنجی، محاسبات را با نتایج معتبر آزمایشگاهی مقایسه کردیم و نشان دادیم معادله حالت PC-SAFT از دقت بالایی برخوردار است.

در ابتدا مروری بر اهم مفاهیم حاکم بر معادلات حالت آماری شده‌است، سپس مدل‌های مختلف توابع پتانسیل مولکولی را در فصل دوم به تفصیل با ارائه مقادیر برای هر کدام ارائه کردیم. در ادامه به بیان روابط کامل معادله حالت SAFT پرداخته و تقریباً همه اصلاحاتی که جهت بهبود نتایج این معادله حالت انجام شده‌است به طور کامل و با بیان روابط ارائه داده‌ایم. در فصل سه و به طور خاص به بیان معادله حالت آماری PC-SAFT، منطق حاکم بر آن، مفاهیم و روابطش پرداخته شده‌است و تمامی روابط برای محاسبه خواص ترمودینامیکی برای یک ماده خالص استخراج شده‌است. در این فصل با محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز پیشنهادی PC-SAFT، خواص مرتبه اول و مرتبه دوم ترمودینامیکی را با مشتق‌گیری‌های متوالی از دما و چگالی بدست آوردیم.

در فصل چهارم با استفاده از معادلات مستخرجه از فصل سوم تک تک خواص ترمودینامیکی را محاسبه و با داده‌های تجربی مقایسه کردیم و نمودارهای درصد خطای و انحراف مطلق میانگین را برای هر مقایسه ارائه کرده‌ایم. سپس با اطمینان از دقت مناسب مهندسی این معادله حالت در مقایسه با داده‌های تجربی خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی مصرفی استان سمنان را محاسبه کرده و در نهایت نتایج حاصل از این محاسبات به عنوان نتیجه گیری بر فصل پنجم آورده شده‌است.

۲- فصل دوم: مروری بر

مفاهیم ترمودینامیک

آماري

۱-۲ مقدمه

هدفی که در ترمودینامیک آماری دنبال می‌شود همان است که در ترمودینامیک (کلاسیک) مطرح است. یعنی مجدداً می‌خواهیم خواص میکروسکوپی ترمودینامیکی سیستم را محاسبه کنیم و سپس بر مبنای چنین محاسباتی مثلاً علت خود به خودی بودن یا نبودن فرآیندها، اثر تغییر شرایط (مانند T و P) بر روی این فرآیندها و حالتی که سیستم به تعادل می‌رسد را بررسی کنیم.

تفاوت بین ترمودینامیک آماری و کلاسیک به شیوه‌ی نگرش ما به سیستم و روش بررسی آن مربوط است. در ترمودینامیک کلاسیک سیستم از دیدگاه میکروسکوپی بررسی می‌شود، یعنی اگر بخواهیم حالت سیستم را معین کنیم، لازم است متغیرهایی مانند T و V و تعداد مول (که سیستم را به طور میکروسکوپی مشخص می‌سازد) معین شود. در حالی که در ترمودینامیک آماری سیستم از دیدگاه میکروسکوپی بررسی می‌شود، یعنی این واقعیت را می‌پذیریم که سیستم مثلاً از N ذره تشکیل شده است. بنابراین اگر بخواهیم حالت سیستم را در ترمودینامیک آماری بیان کنیم باید در هر لحظه $3N$ مختصه و $3N$ مؤلفه‌ی سرعت را برای ذرات تعیین کنیم.

گرچه هدف در ترمودینامیک آماری (مانند ترمودینامیک کلاسیک) محاسبه‌ی خواص میکروسکوپی است، لیکن تفاوت اصلی در اینجاست که این خواص به خواص میکروسکوپی ربط داده می‌شوند. به عبارت دیگر هدف اصلی در ترمودینامیک آماری از این قرار است: «محاسبه‌ی خواص میکروسکوپی با استفاده از اطلاعات میکروسکوپی» یعنی می‌خواهیم ببینیم که چطور با استفاده از داده‌های میکروسکوپی، اطلاعات میکروسکوپی حاصل می‌شود. یک مثال ساده در رابطه با انرژی داخلی گاز ایده‌آل است: انرژی کل (میکروسکوپی) از جمع انرژی مولکول‌ها به دست می‌آید، یعنی:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (1-2)$$

که E انرژی داخلی ماکروسکوپی و ϵ_i انرژی مولکول i است.

ترمودینامیک آماری در مقایسه با ترمودینامیک کلاسیک نقاط ضعف و قوتی دارد. نقطه‌ی قوت آن به تفسیر نتایج مربوط می‌شود. مثلاً از محاسبات ترمودینامیک کلاسیک و اندازه‌گیری‌های تجربی به این نتیجه می‌رسیم که ظرفیت گرمایی مولی آمونیاک از گاز کربنیک و گاز آرگون بیشتر است و مقادیر تقریبی آن‌ها در دماهای معمولی از این قرار است:

$$C_V(\text{NH}_3) = \frac{7}{2}R \quad (2-2)$$

$$C_V(\text{CO}_2) = \frac{5}{2}R \quad (3-2)$$

$$C_V(\text{Ar}) = \frac{3}{2}R \quad (4-2)$$

این نتایج را چگونه می‌توان تفسیر کرد؟ از دیدگاه ماکروسکوپی (کلاسیکی) تفسیری برای این نتایج نداریم. در حالی که این نتایج از دیدگاه میکروسکوپی به آسانی قابل توجیه‌اند. مجموع درجات آزادی انتقالی و چرخشی مولکول‌های NH_3 , CO_2 و Ar به ترتیب برابر با ۶، ۵ و ۳ است. بر اساس اصل همبختی انرژی، هر یک از چنین درجات آزادی به اندازه‌ی $R/2$ در ظرفیت گرمایی مولی سهم دارد. مثال ساده‌ی دیگر در این رابطه به حجم محلول‌های مایع مربوط است.

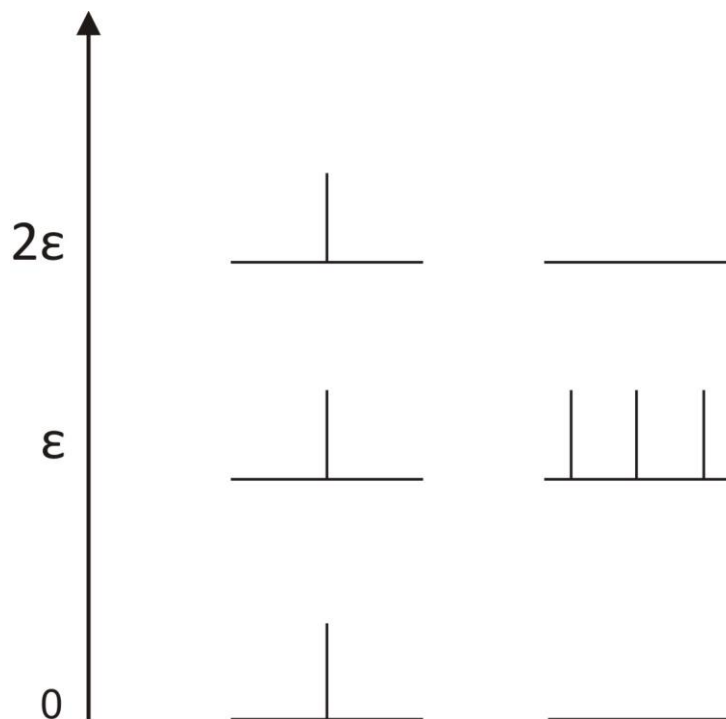
از محاسبات ترمودینامیکی نتیجه می‌گیریم که در اثر امتزاج کلروفرم و استون حجم سیستم کاهش می‌یابد. باز هم از دیدگاه ماکروسکوپی دلیلی برای کاهش حجم نداریم. اگر بخواهیم این پدیده را توجیه کنیم باید به اثرات متقابل بین مولکول‌های استون و کلروفرم توجه کنیم. یعنی باید از محدوده‌ی ماکروسکوپی خارج شویم و از دیدگاه میکروسکوپی به سیستم نگاه کنیم. بین هیدروژن کلروفرم و اکسیژن استون که بار الکتریکی مخالف دارند، پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شود، در حالی که بین دو مولکول کلروفرم و بین دو مولکول استون چنین پیوندی وجود ندارد. ایجاد چنین پیوندی موجب کاهش حجم می‌شود.

در مقایسه با ترمودینامیک کلاسیک، نقطه ضعفی که می‌تواند برای ترمودینامیک آماری مطرح باشد در رابطه با تعداد متغیرهای زیاد آن است. تعداد متغیرهای میکروسکوپی بسیار کم و از چند متغیر تجاوز نمی‌کند. در حالی که تعداد متغیرهای میکروسکوپی بسیار زیاد است، مثلاً برای یک مول تعداد آن‌ها از مرتبه $10^{24} \approx 6N$ است (N عدد آووگادرو است). بررسی سیستمی با متغیرهای بسیار زیاد از لحاظ ریاضی بسیار مشکل است. درست به خاطر همین محدودیت ریاضی است که بسیاری از مسائل در ترمودینامیک آماری حل نشده باقی مانده‌است و هنوز تحقیقات در این زمینه بسیار فعال است. با وجود این بررسی سیستمی با حدود 10^{24} متغیر اصلاً امکان‌پذیر نیست و هدف عمده در ترمودینامیک آماری آن است که با استفاده از فنون ریاضی پیشرفته تعداد متغیرها را بسیار محدود سازیم.

۲-۲ مقایسه دیدگاه میکروسکوپی و میکروسکوپی

یکی از مشکلاتی که در ترمودینامیک آماری با آن مواجه‌ایم این است که تعداد حالت‌های میکروسکوپی بسیار زیادی برای یک سیستم وجود دارد که از یک طرف همگی با اطلاعات ما از سیستم سازگاری دارد و از طرف دیگر خواص سیستم به این وابسته است که در کدام حالت (از لحاظ میکروسکوپی) قرار دارد. به عنوان مثال توزیع سه ذره‌ی آزاد را بر روی سه تراز اول یک سیستم فرضی مطابق شکل (۱-۲) در نظر بگیرید، به طوری که انرژی کل برابر با ۳۴ باشد.

دو حالت میکروسکوپی متفاوت در این شکل نشان داده شده‌است که از لحاظ انرژی میکروسکوپی معادل‌اند و انرژی هر دو حالت برابر با ۳۴ است. این در حالی است که بعضی از کمیت‌های ترمودینامیکی سیستم در این دو حالت تفاوت دارند. بنابراین ظاهراً در یک چرخه گرفتار شده‌ایم.



شکل (۱-۲) دو حالت میکروسکوپی متفاوت با انرژی ماکروسکوپی یکسان

از یک طرف تعداد حالت‌های میکروسکوپی زیادی برای سیستم وجود دارد که همگی با اطلاعات موجود از سیستم سازگاری دارد و نمی‌توان یکی را بر بقیه ترجیح داد و از طرف دیگر برای محاسبه‌ی خواص ماکروسکوپی سیستم لازم است بدانیم که سیستم در کدام حالت میکروسکوپی قرار دارد.

۲-۳ تابع توزیع شعاعی

سیستم متشکل از N ذره را در حجم V و دمای T در نظر بگیرید. احتمال اینکه ذره ۱ حول r_1 در المان حجم dr_1 ، ذره ۲ حول r_2 در المان حجم dr_2 و به طور کلی ذره j ام حول r_j در المان حجم dr_j باشد چنین معرفی می‌شود [۲۸]:

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_1 \dots dr_N \quad (5-2)$$

که Z_N انتگرال پیکربندی و U_N پتانسیل برهمکنش N ذره است. احتمال اینکه ذره ۱ حول r_1 در المان حجم dr_1 و... ذره n حول r_n در المان حجم dr_n باشد و پیکربندی سایر ذرات هر چه که خواهد باشد، عبارت است از:

$$P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_{n+1} \dots dr_N \quad (6-2)$$

در واقع $P^{(n)}$ دانسیته‌ی احتمال است و از انتگرال‌گیری از طرفین معادله‌ی (۶-۲) بر روی r_{n+1} تا r_N به دست می‌آید. احتمال اینکه یکی از ذرات حول r_1 در المان حجم dr_1 ، یکی حول r_2 در المان حجم dr_2 و... یک ذره حول r_n در المان حجم dr_n باشد و پیکربندی سایر مولکول‌ها هر چه که خواهد باشد، به قرار زیر است:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (7-2)$$

که ضریب $N!(n-n)!$ تعداد راه‌های انتخاب n ذره از بین N ذره و توزیع آن بر اساس آنچه است که گفته شد. مثلاً برای انتخاب اولین ذره N حق انتخاب برای دومی $N-1$ حق انتخاب وجود دارد.

تابع $\rho^{(1)}(r_1)$ ساده‌ترین تابع توزیع است. کمیت $\rho^{(1)}(r_1) dr_1$ احتمال یافتن یک مولکول حول r_1 در المان حجم dr_1 را نشان می‌دهد. این احتمال در جامدات تابع متناوبی است که برای محل‌های اشغال ماکزیمم بسیار تیزی دارد. اما این احتمال برای تمام نقاط درون سیال یکسان است و $\rho^{(1)}(r_1)$ مستقل از موقعیت حجمی r_1 است. بنابراین برای سیال می‌توان چنین نوشت:

$$\int \rho^{(1)}(r_1) dr_1 = \rho^{(1)} \int dr_1 = \rho^{(1)} V \quad (8-2)$$

اما بر اساس معادله‌ی (۸-۲)،

$$\rho^{(1)} = NP^{(1)}(r_1) \quad (9-2)$$

و بر اساس معادله‌ی (۹-۲)،

$$P^{(1)}(r_1) = \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_2 \dots dr_N \quad (10-2)$$

چون $P^{(1)}(r_1)$ هم مستقل از r_1 است، معادله‌ی (۱۰-۲) را می‌توان چنین نوشت:

$$P^{(1)}(r_1) = \frac{1}{V} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_2 \dots dr_N}{Z_N} = \frac{1}{V} \quad (11-2)$$

با قرار دادن $P^{(1)}(r_1)$ از معادله‌ی (۱۱-۲) در معادله‌ی (۹-۲) نتیجه می‌گیریم که،

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \quad (12-2)$$

به عبارت دیگر احتمال یافتن یک ذره در واحد حجم سیال با دانسیته‌ی سیال برابر است.

حالا تابع همبستگی $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ را برای n ذره چنین تعریف می‌کنیم:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (13-2)$$

به زودی خواهیم دید که تابع توزیع شعاعی جفت $g^{(2)}(r_1, \dots, r_n)$ از اهمیت خاصی برخوردار است، مخصوصاً وقتی در حال مشتق‌گیری از معادله PC-SAFT جهت محاسبه خواص مرتبه دو هستیم به کرات با این معادله سرو کار داریم. به خصوص این که به طور تجربی معین می‌شود. تابع $g^{(2)}(r_1, \dots, r_n)$ برای سیالات متشکل از مولکول‌های کروی متفاوت فقط به فاصله‌ی بین مولکول‌های ۱ و ۲، r_{12} ، بستگی دارد. معمولاً برای سهولت r_{12} را با r نشان می‌دهیم و $g^{(2)}(r)$ را به سادگی به صورت $g(r)$ می‌نویسیم. ویژگی‌های این تابع از این قرارند:

(الف) اگر مولکولی را در مبدأ تصور کنیم، $\rho g(r) dr$ تعداد مولکول‌هایی را نشان می‌دهد که حول r در

المان حجم dr وجود دارد. بنابراین لازم است که،

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N-1 \approx N \quad (14-2)$$

(ب) در واقع می‌توان تصور کرد که حاصل ضرب $\rho g(r)$ دانسیته‌ی موضعی را در فاصله‌ی r از مولکول واقع در مبدأ نشان می‌دهد، به عبارت دیگر دانسیته در r ، $\rho(r)$ چنین معین می‌شود:

$$\rho(r) = \rho g(r) \quad (15-2)$$

(ج) موقعی که $r \rightarrow \infty$ مولکول‌ها عملاً به صورت کرات سخت عمل می‌کنند و در نتیجه پتانسیل برهمکنش به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. در نتیجه موقعی که $r \rightarrow \infty$ انتظار داریم که،

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (16-2)$$

مشاهدات تابع توزیع نشان می‌دهد که با افزایش دما نظم منطقه‌ای کاهش می‌یابد و تعداد مولکول‌ها در پوسته‌ی اول کم می‌شود. همچنین با افزایش دانسیته‌ی سیال عدد کئوردیناسیون افزایش می‌یابد. به طور تجربی مشخص شده است که سطح زیر پیک اول (که به عدد کئوردیناسیون اول مربوط است) با دانسیته به طور خطی تغییر می‌کند.

از چنین بحثی می‌توان استنباط کرد که مکانیزم انبساط در سیال و جامد کاملاً متفاوت است. انبساط در یک جامد به رفتار ناهماهنگ پتانسیل ربط دارد و در اثر انبساط، فاصله‌ی ذرات از یکدیگر افزایش می‌یابد. این در حالی است که انبساط یک مایع به خاطر کاهش عدد کئوردیناسیون اتفاق می‌افتد. به عبارت دیگر در یک مایع با کاهش دانسیته تعدادی از مولکول‌های کئوردیناسیون اول این منطقه را ترک می‌کنند و به فضای جدیدی منتقل می‌شوند.

۴-۲ توابع پتانسیل برهمکنش

در بررسی وضعیت سیالات چگال، توجه به این نکته بسیار اهمیت دارد که بدلیل آنکه مولکولها بسیار به هم نزدیک می شوند برهمکنش بین آنها اهمیت پیدا می‌کند. بسیاری از خواص ترمودینامیکی به همین

برهمکنش بستگی دارد [۲۹]. در مخلوط پیچیده نظیر گاز طبیعی نیروهای بین مولکولی نه در حدی کوچک است که مانند گاز ایده آل بتوان از آن صرفنظر کرد نه در حدی بزرگ است که موجب انجماد شود.

امروزه توابع زیادی به عنوان پتانسیل برهمکنش ارائه شده است که سهم به سزایی در تعیین خواص ماکروسکوپیک دارند. در ادامه تعدادی از این توابع را معرفی می‌کنیم.

۱-۴-۲ پتانسیل کره‌ی سخت

پتانسیل کره سخت از این قرار است:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (۱۷-۲)$$

که σ قطر مولکولی سگمنت است که در فصل آینده به تفصیل بحث می‌شود. بر اساس این مدل دو مولکول تا زمانی که بر هم مماس نشوند، انرژی برهمکنش ندارند ولی به محض تماس آن دو، پتانسیل با شیب نامحدود افزایش می‌یابد. در این پتانسیل سهمی برای جاذبه وجود ندارد و رفتار دافعه آن شبیه مولکول‌های واقعی است، لیکن شیب تندتری دارد. این پتانسیل در شکل (۲-۲) نمایش داده شده است. با استفاده از پتانسیل کره‌ی سخت، ضریب دوم ویریا به آسانی محاسبه می‌شود.

$$B_2 = -\frac{1}{6kT} \int_0^{\infty} r \frac{du(r)}{dr} e^{-u(r)/kT} 4\pi r^2 dr \quad (۱۸-۲)$$

که پس از ساده سازی رابطه کلی (۱۸-۲) به شکل زیر در خواهد آمد:

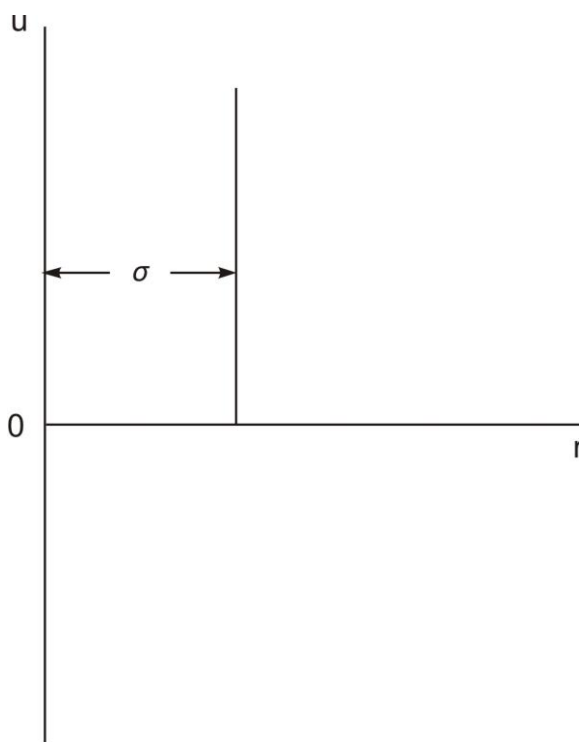
$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[e^{-u(r)/kT} - 1 \right] 4\pi r^2 dr \quad (۱۹-۲)$$

توجه شود از این به بعد جهت محاسبه ضریب دوم ویریا از رابطه ساده شده (۱۹-۲) استفاده می‌کنیم

که برای تابع پتانسیل کره سخت به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$B_T = -\frac{1}{V} \int_0^\sigma (-) \epsilon \pi r^2 dr = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \quad (2-20)$$

این مقدار چهار برابر حجم مولکولی مقدار آن مستقل از دماست. این نتیجه با داده‌های تجربی تفاوت زیادی دارد. جالب است که این پتانسیل در نظریه برخورد گازها و پیش‌بینی خواص انتقالی کارایی نسبتاً خوبی دارد در حالی که در پیش‌بینی معادله حالت موفق نیست. علت این تفاوت این است که در محاسبه‌ی خواص انتقالی (مانند چسبندگی، هدایت گرمایی و نفوذ) در نظریه برخورد اساساً خود برخوردها نه ماهیت آن‌ها اهمیت دارند. این خواص در درجه‌ی اول به وجود نیروهای بین مولکولی و در درجه‌ی دوم به ماهیت نیروها ربط دارند. به عبارت دیگر وجود جاذبه یا دافعه در خواص انتقالی، یک مسأله جنبی است در حالی که برای ضریب دوم ویریا یک عامل اساسی است. اساساً علامت B_T به نوع نیروها (دافعه یا جاذبه) بستگی دارد.



شکل (۲-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل کره سخت

۲-۴-۲ پتانسیل کرهی نرم

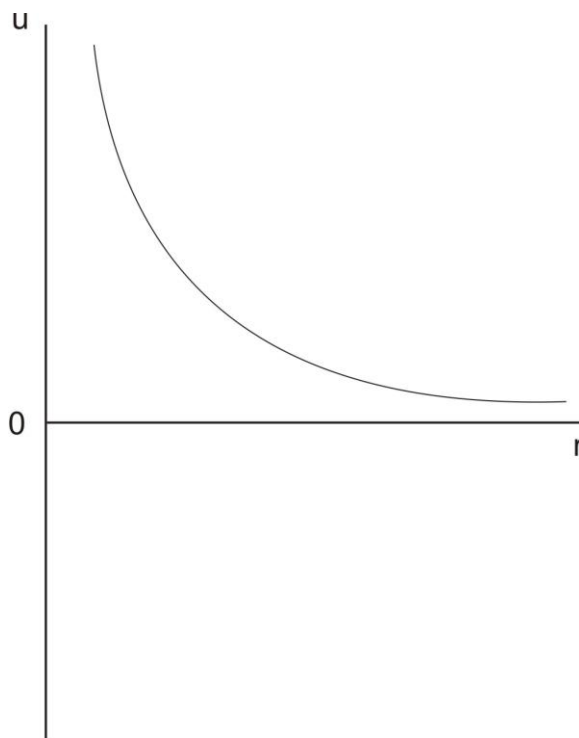
یک تصحیح ساده برای پتانسیل کرهی سخت، مدل کرهی نرم یا دافعهی مرکز نقطه‌ای است. در این پتانسیل نیز سهمی برای جاذبه وجود ندارد. لیکن شیب تند دافعه مدل کرات سخت تعدیل شده است. از لحاظ ریاضی پتانسیل کرهی نرم از این قرار است. شکل (۳-۲) را ملاحظه کنید:

$$u(r) = \frac{K}{r^n} = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad n > 3 \quad (2-21)$$

با استفاده از پتانسیل، $B_r(T)$ چنین به دست می‌آید:

$$B_r(T) = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{K}{kT} \right)^{\frac{1}{n}} \Gamma \left(1 - \frac{3}{n} \right) \quad (2-22)$$

که Γ تابع گاما است. این عبارت را می‌توان ضریب دوم ویریال کراتی در نظر گرفت که قطر آن‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد و $(K/kT)^{1/n}$ نقش قیطر مؤثر کرات را دارد.



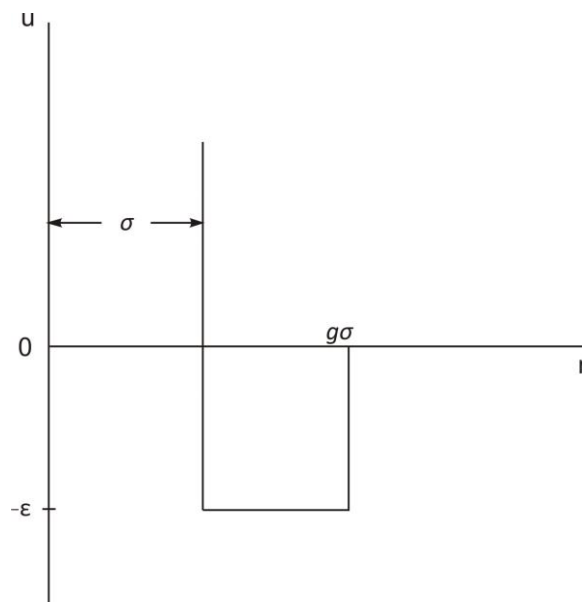
شکل (۳-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل کره نرم

۳-۴-۲ پتانسیل چاه مربعی

این پتانسیل ساده‌ترین مدلی است که هم اندازه‌ی مولکولی و هم سهم جاذبه در آن منظور شده است. همان‌طور که در شکل (۴-۲) نشان داده شده است در فاصله‌های کوچک ($r < \sigma$) و فاصله‌های بزرگ (بزرگ‌تر از چند قطر مولکولی) این پتانسیل شبیه پتانسیل کره سخت است، اما در فاصله‌های بینابین که سهم جاذبه مهم است تفاوت محسوسی وجود دارد. عبارت ریاضی برای این مدل پتانسیل چنین است:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (۲۳-۲)$$

که λ عرض چاه جاذبه را مشخص می‌سازد.

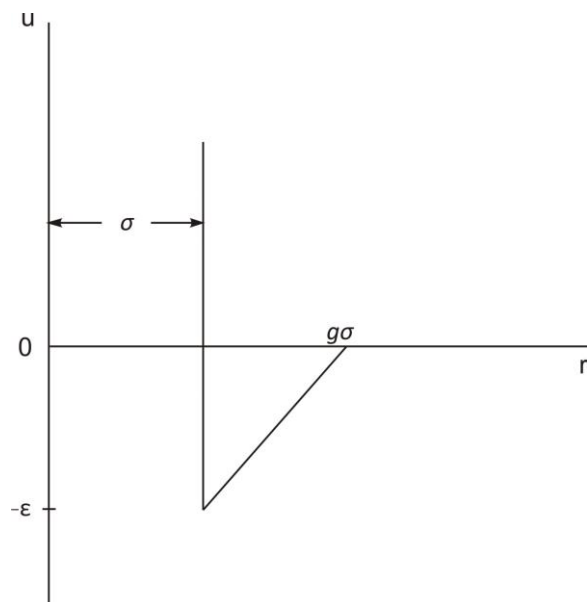


شکل (۴-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مربعی

۴-۴-۲ پتانسیل چاه مثلثی

پتانسیل چاه مثلثی در شکل (۵-۲) نشان داده شده است. این مدل بسیار شبیه به مدل قبلی است با این تفاوت که با افزایش فاصله بین دو مولکول سهم جاذبه به تدریج کاهش می‌یابد و از این جهت این مدل واقع‌بینانه‌تر از مدل چاه مربعی به نظر می‌رسد. عبارت ریاضی برای چنین پتانسیلی از این قرار است:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon(g-1)^{-1} \left[g - \frac{r}{\sigma} \right] & \sigma \leq r \leq g\sigma \\ 0 & r > g\sigma \end{cases} \quad (۲۴-۲)$$

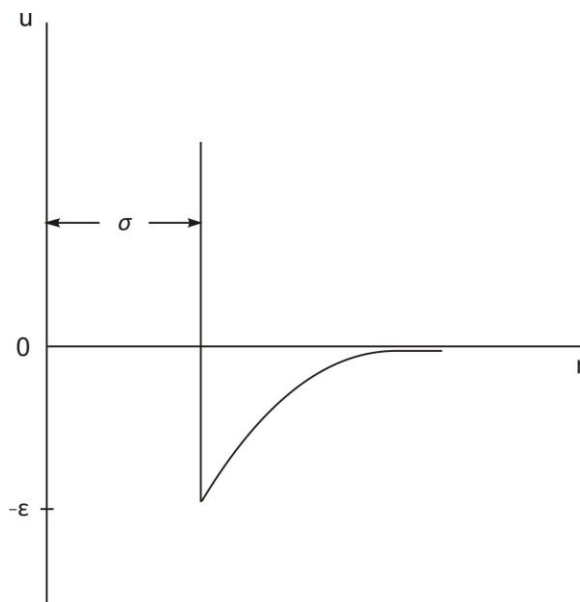


شکل (۵-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مثلثی

۵-۴-۲ پتانسیل ساترلند

در مدل ساترلند یا مدل کره‌ی سخت همراه با جاذبه، همان‌طور که در شکل (۶-۲) نشان داده شده است، برای فواصل $r < \sigma$ مانند مدل کره‌ی سخت، دافعه‌ی نامحدود وجود دارد ولی برای فواصل $r > \sigma$ سهم جاذبه به تدریج و به طور پیوسته با افزایش r کاهش می‌یابد. امروزه این پتانسیل به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m & r \geq \sigma \end{cases} \quad (۲۵-۲)$$

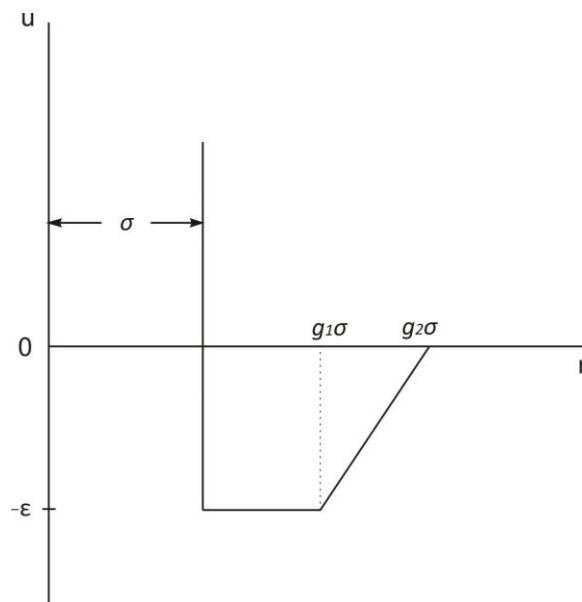


شکل (۶-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل کره سخت همراه با جاذبه (پتانسیل ساترلند)

۶-۴-۲ پتانسیل چاه دوزنقه‌ای

این پتانسیل در شکل (۷-۲) به صورت نموداری نشان داده شده است. این مدل از ترکیب پتانسیل‌های چاه مربعی و چاه مثلثی به دست می‌آید. عبارت ریاضی برای این مدل پتانسیل از این قرار است:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r \leq g_1\sigma \\ -\varepsilon(g_r - g_1)^{-1} \left[g_r - \frac{r}{\sigma} \right] & g_1\sigma < r \leq g_r\sigma \\ 0 & r > g_r\sigma \end{cases} \quad (۲۶-۲)$$

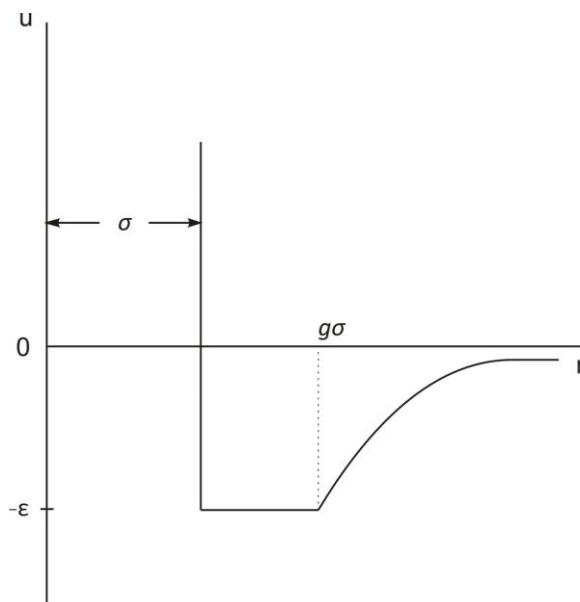


شکل (۷-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه دوزنقه‌ای

۷-۴-۲ پتانسیل چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند

همانطور که از عنوان مشخص است این مدل از ترکیب دو پتانسیل قبلی (چاه مربعی و ساترلند) به دست می‌آید و در شکل (۸-۲) نمایش داده شده است. شکل ریاضی این مدل چنین است:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r \leq g\sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{g\sigma}{r} \right)^m & r > g\sigma \end{cases} \quad (۲۷-۲)$$



شکل (۸-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مربعی همراه با ساترلند

۸-۴-۲ پتانسیل لئونارد - جونز^۱

پتانسیل‌های قبلی در حدی ساده بودند که توانستیم عبارت تحلیلی برای $B_v(T)$ به دست آوریم، اما آن‌ها پتانسیل برهمکنش واقعی دو مولکول را نشان نمی‌دهند. پتانسیل لئارد - جونز حداقل از لحاظ کیفی رفتار واقعی برهمکنش دو مولکول کروی را نشان می‌دهد. با استفاده از این پتانسیل (مطابق شکل (۸-۲-۹)، ضریب دوم ویرال چنین به دست می‌آید:

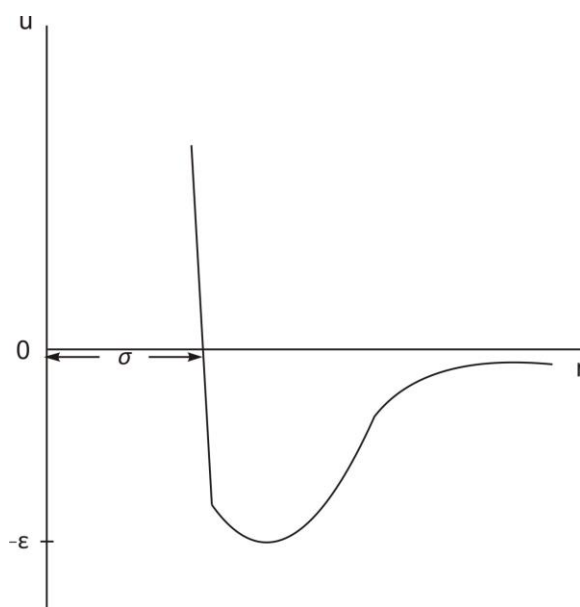
$$B_v(T) = -\frac{1}{v} \int_0^\infty \left[\exp \left\{ -\frac{\epsilon}{kT} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right\} - 1 \right] \epsilon \pi r^2 dr \quad (۲۸-۲)$$

این عبارت را می‌توان به صورت عددی محاسبه کرد. برحسب فاصله‌ی کاهش یافته $x = r/\sigma$ و دمای کاهش یافته $T^* = kT/\epsilon$ ضریب دوم ویرال کاهش یافته $B_v^* = B_v/b_0$ از عبارت بالا به صورت زیر در می‌آید:

¹ Lenard Jones

$$B_T^* = -3 \int_0^\infty \left[\exp \left\{ -\frac{\epsilon}{T^*} (x^{-12} - x^{-6}) \right\} - 1 \right] x^2 dx \quad (2-29)$$

B_T^* برحسب T^* محاسبه و جدولبندی شده است. مقادیر ϵ و σ باید طوری تعیین شوند که نتایج به دست آمده با داده‌های تجربی بهترین توافق را داشته باشند. روش‌های مختلفی برای این کار وجود دارد. اگر پتانسیل لئونارد - جونز دقیق می‌بود مقادیر به دست آمده به دماهای T_1 و T_2 بستگی نمی‌داشت. در هر صورت باید پارامترهای پتانسیل را طوری به دست آورد که در کل محدوده‌ی دمایی بهترین توافق حاصل شود.



شکل (۲-۹) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل لئونارد-جونز

۵-۲ نظریه SAFT

نظریه SAFT نخستین بار توسط چپمن^۱ [۳۰-۳۱]، به عنوان روشی در توصیف خواص ترمودینامیکی سیالات تجمعی و بر پایه نظریه اختلال ترمودینامیکی مرتبه اول ورتهایم در سیال مرجع متشکل از

¹ Chapman

زنجیره کرات سخت، ارائه شد و در سالهای بعد با تلاش هوانگ^۱ و رادوتز^۲ [۳۲] به صورت یک معادله کاربردی و مفید درآمد که در سالهای اخیر کاربرد فراوانی در مطالعه رفتار فازی سیالات تجمعی و یا حتی سیالات غیرتجمعی داشته است. در نظریه SAFT، هر مولکول از m مونومر یا سگمنت تشکیل شده است که این مونومرها خود می توانند اتم، گروه‌های عاملی، یا مولکول‌های کامل باشند. مونومرهای همجنس همگی دارای حجم و پارامترهای انرژی برهمکنش یکسان می‌باشند. همچنین مولکول‌ها در این نظریه، زنجیره‌های حاصل از مونومرهایی است که با پیوند کووالانسی بهم متصل شده‌اند و می‌توانند حاوی مکان‌های تجمعی باشند که از طریق آنها بتوانند کمپلکس‌های تجمعی تشکیل دهند. در SAFT در صورت شناختن تابع همبستگی مونومرها قادر به محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز حاصل از تشکیل پیوند خواهیم بود.

۲-۶ معادلات اصلی SAFT

معادلات حالت SAFT می‌توانند در توصیف خواص ترمودینامیکی مواد خالص و مرکب هیدروکربنی و همچنین گونه‌های تجمعی به خوبی بکار روند. نتایج حاصل از این معادلات به غیر از نواحی فشار کم و دمای بالا و همچنین نواحی فشار بالا و دمای کم، توافق خوبی با نتایج تجربی دارد. معادلات SAFT معمولاً برحسب انرژی آزاد هلمهولتز نوشته می‌شوند. برای یک سیال تجمعی، انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده، A^{res} ، از عبارت زیر بدست می‌آید [۳۳]:

$$A^{res} = A^{seg} + A^{chain} + A^{assoc} \quad (۳۰-۲)$$

¹ Huang

² Radosz

A^{seg} بخشی از انرژی آزاد هلمهولتز است که به برهمکنش مونومر با مونومر از مولکول‌های تشکیل دهنده سیال مربوط است، A^{chain} انرژی آزاد هلمهولتز حاصل از تشکیل زنجیره‌ها و A^{assoc} انرژی آزاد هلمهولتز به علت وجود نیروهای تجمعی بین مولکول‌های مختلف می‌باشد.

برای مخلوطی از مولکول‌ها با چندین مکان تجمع A^{assoc} از عبارت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{A - A_R}{NkT} = \frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_i y^{(i)} \left[\frac{M}{2} + \sum_{a \in \Gamma^{(i)}} \left[\ln X_a^{(i)} - \frac{X_a^{(i)}}{2} \right] \right] \quad (31-2)$$

$y^{(i)}$ کسر مولی گونه i از مولکول‌های تشکیل دهنده سیال است که به صورت $y^{(i)} = N^{(i)} / N$ تعریف می‌شود، $X_a^{(i)}$ کسر مولی گونه i است که در مکان تجمعی a پیوندی نداشته باشد، M تعداد مکان‌های تجمعی پیوندی در مجموعه $\Gamma^{(i)}$ است و N تعداد کل مولکول‌های آزاد می‌باشد. همچنین منظور از A_R انرژی هلمهولتز سیال مرجع است.

$$X_a^{(i)} = \left[1 + \rho \sum_j y^{(j)} \left(\sum_{b \in \Gamma^{(i)}} X_b^{(j)} \Delta_{ab}^{(ij)} \right) \right]^{-1} \quad (32-2)$$

ρ در این معادلات چگالی در کل مخلوط است و همچنین:

$$\Delta_{ab}^{(ij)} = \int g_R^{(ij)}(12) f_{HB_{ab}}^{(ij)}(12) d(2) \quad (33-2)$$

$$X^{(i)} = \prod_{a \in \Gamma^{(i)}} X_a^{(i)} \quad (34-2)$$

A^{chain} برای زنجیره‌های متشکل از کرات سخت مماس بر هم به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = \sum_i X_i (1 - m_i) \ln \left[g_{ii}(d_{ii})^{hs} \right] \quad (35-2)$$

X_i و m_i به ترتیب کسر مولی و تعداد مونومرهای تشکیل دهنده مولکول i و $g_{ii}(d_{ii})^{hs}$ تابع همبستگی

هر جفت از کرات سخت از نوع i در فاصله ثابت d_{ii} از یکدیگر است که از عبارت زیر بدست می‌آید:

$$g_{ii}(d_{ii})^{hs} = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \cdot \frac{\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \frac{1}{2} \frac{d_{ii}^2 \xi_2^2}{2(1-\xi_3)} \quad (36-2)$$

$$\xi_k = \frac{\pi N A}{6} \rho \sum_i X_i m_i d_{ii}^k \quad (37-2)$$

معادله (36-2) از معادله حالت؛ کارناهان – استارلینگ^۱ [۳۴] برای کرات سخت بدست می‌آید و منظور از ξ_3 کسر تراکم^۲ مونومرهاست.

A^{seg} نیز از عبارت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{A^{seg}}{NkT} = a_0^{seg} \sum_i X_i m_i \quad (38-2)$$

منظور از a_0^{seg} انرژی هلمهولتز باقیمانده مونومرهای کروی غیرتجمعی است و $\sum_i X_i m_i$ نسبت تعداد

مونومرها به تعداد کل مولکول‌های سیال است.

۷-۲ نسخه‌های مختلف معادلات SAFT

در حالت کلی تئوری SAFT براساس فرضیات زیر استوار است [۳۵]:

۱. در هر سایت تجمع‌پذیری، تنها یک پیوند می‌تواند شکل بگیرد.
۲. تنها پیوندهای یگانه بین مولکول‌ها شکل می‌گیرند.
۳. خاصیت سیال مستقل از زاویه‌های بین سایت‌های تجمع‌پذیری روی مولکول است [۳۶].
۴. در تئوری اغتشاش ترمودینامیکی، اثر کلاسترهای تجمع یافته^۳ زنجیری شکل و درختی شکل در نظر گرفته است، اما برای کلاسترهای حلقوی خیر.

¹ Carnhan-Starling

² packing fraction

³ associated clusters

معادله SAFT با توجه به روش مورد استفاده در محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز مونومرها، شامل نسخه‌های مختلفی است که در قسمت به اختصار به بیان ویژگی‌ها و تفاوت‌های برخی از آنها می‌پردازیم.

۱-۷-۲ soft-SAFT

این نسخه از SAFT توسط چپمن پیشنهاد شد [۳۷]. با استفاده از این نسخه می‌توان به مطالعه تعادلات فازی سیالات تجمعی و غیرتجمعی، زنجیرهای خطی جور هسته و ناجور هسته و سیالات خالص و مخلوط‌های دوتایی و سه تایی پرداخت.

این معادله برای سیال متشکل از زنجیرهای تجمعی به صورت زیر است:

$$A - A^{\text{ideal}} = A^{\text{R}} + A^{\text{chain}} + A^{\text{assoc}} \quad (۳۹-۲)$$

A انرژی آزاد هلمهولتز کل سیستم A^{ideal} مربوط به سیال ایده‌آل، A^{R} انرژی آزاد سیال مرجع، A^{chain} مربوط به تشکیل زنجیر مونومرها و A^{assoc} جمله مربوط به نیروهای تجمعی است. A^{ideal} از عبارت زیر بدست می‌آید:

$$A^{\text{ideal}} = kT(\ln \rho \Lambda^3 - 1) \quad (۴۰-۲)$$

Λ طول موج حرارتی دو بروی و ρ چگالی مولکول سیال است. در soft-SAFT، سیال کروی لئونارد جونز به عنوان مرجع در نظر گرفته می‌شود که در برگیرنده نیروهای دافعه و جاذبه بین مونومرهای تشکیل دهنده زنجیر است. همچنین داریم:

$$A^{\text{chain}} = kT(1 - m) \ln g_{L,J} \quad (۴۱-۲)$$

در این معادله m طول زنجیر و یا تعداد مونومرهای (سگمنت‌ها) موجود در آن و $g_{L,J}$ تابع همبستگی جفت گونه مونومرهای L,J در فاصله برابر طول پیوند می‌باشد.

جمله مربوط به نیروهای تجمعی، مجموع جملات مربوط به همه مکان‌های تجمعی گونه i از مونومرهاست و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$A^{\text{assoc}} = kT \sum_i x_i \left(\ln X_i^a - \frac{X_i^a}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \quad (42-2)$$

M_i تعداد مکان‌های تجمع، X_i^a کسر مولی مولکول‌های گونه i است و

$$X_i^a = \frac{1}{1 + N_A \rho \sum_j x_j \sum_{\beta} X_j^{\beta} \Delta^{\alpha\beta}_j} \quad (43-2)$$

$\Delta^{\alpha\beta}_j$ معیاری از قدرت پیوند موجود بین مکان α از مولکول i با مکان β از مولکول j است و از عبارت زیر پیروی می‌کند:

$$\Delta^{\alpha\beta}_j = 4\pi \left(\exp \left[\frac{\varepsilon_{HB}^{\alpha\beta}_j}{kT} \right] - 1 \right) k_{HB}^{\alpha\beta}_j I \quad (44-2)$$

$\varepsilon_{HB}^{\alpha\beta}_j$ پارامتر انرژی تجمعی و $k_{HB}^{\alpha\beta}_j$ حجم تجمع و I یک انتگرال بی‌بعد می‌باشد.

۲-۷-۲ Modified SAFT-BACK

این نسخه از معادلات SAFT توسط چن و مای^۱ [۳۸] پیشنهاد شد. قبلا بویلیک^۲ [۳۹] معادله‌ای جهت بررسی سیستم‌هایی که متشکل از ذرات محدب سخت (hcb) می‌باشند، ارائه کرده بود که بعدها چن و کرجوسکی^۳ [۴۰] از ترکیب این معادله و معادله پیشنهادی آلدِر [۴۱] به معادله حالتی به نام BACK دست یافتند که اگر چه در توصیف خواص تعادلی سیالات غیرتجمعی و مخلوط سیالات تا نقطه بحرانی

¹ Chen and Mi

² Boublik

³ Kregghewski

موفق بود، قابل استفاده در بررسی خواص سیالات حاوی زنجیره‌های بلند نبود [۴۲]. به همین دلیل چن و مای این معادله را با معادله SAFT ترکیب کرده و به معادله SAFT-BACK رسیدند [۳۸].

در استخراج این معادله دو مسئله لحاظ شده‌است، یکی اینکه در معادله مربوط به سیالات زنجیره‌ای جمله‌ای مربوط به تشکیل زنجیر در نظر گرفته شده‌است و دیگر اینکه تشکیل زنجیر در جمله مربوط به پراکندگی تأثیر داشته است. بدین ترتیب معادله‌ای بدست آمده که قابل استفاده در کلیه نقاط حتی در نزدیکی نقطه بحرانی می‌باشد.

انرژی آزاد هلمهولتز در SAFT-BACK از عبارت زیر به دست می‌آید:

$$A^{\text{res}} = A - A^{\text{ideal}} = A^{\text{hcb}} + A^{\text{chain,hcb}} + A^{\text{dis}} + A^{\text{chain,dis}} \quad (۴۵-۲)$$

که A و A^{ideal} به ترتیب انرژی هلمهولتز کل و انرژی هلمهولتز گاز ایده‌آل در یک دما و چگالی یکسان هستند و A^{hcb} انرژی آزاد هلمهولتز ذرات محدب سخت است که از عبارت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{A^{\text{hcb}}}{NkT} = m \left[\frac{\alpha^2}{(1-\eta)^2} - \frac{\alpha^2 - 3\alpha}{1-\eta} - (1-\alpha^2) \ln(1-\eta-3\alpha) \right] \quad (۴۶-۲)$$

α پارامتر شکل هندسی ذرات محدب است و η فاکتور تراکم $\eta \equiv \frac{1}{6} \pi N_A m d^3 \rho$ است که در آن ρ

چگالی مولی و m تعداد مونومرها است. قطر مونومرها از عبارت زیر محاسبه می‌شود:

$$d = \sigma \left[1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3u^0}{kT}\right) \right] \quad (۴۷-۲)$$

u^0/k پارامتر پراکندگی مونومرها و σ وابسته به پارامتر حجم مونومر یا v^{00} می‌باشد که خود

$$v^{00} \equiv \frac{1}{6} \pi N_A \sigma^3 \quad \text{بدست می‌آید.}$$

جمله مربوط به تشکیل زنجیر ذرات محدب سخت به شکل زیر است:

$$\frac{A^{\text{chain,hcb}}}{NkT} = (1-m) \ln h^{\text{hcb}}(d) \quad (48-2)$$

که در آن g^{hcb} تابع توزیع ذرات محدب سخت و به صورت زیر می‌باشد:

$$g^{\text{hcb}}(d) = \frac{1}{1-\eta} + \frac{3\alpha(1+\alpha)\eta}{(1-\eta)^2(1+3\alpha)} + \frac{2\alpha^2\eta^2}{(1-\eta)^3(1+3\alpha)} \quad (49-2)$$

جمله پراکندگی نیز مطابق زیر است:

$$\frac{A^{\text{disp}}}{NkT} = m \sum_i \sum_j D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \left(\frac{\eta}{\tau} \right)^j \quad (50-2)$$

D_{ij} ثابت جهانی است که از داده‌های تجربی بدست می‌آید و $\tau \equiv \sqrt{2\pi}/6$ و u انرژی برهمکنش است

که از عبارت زیر پیروی می‌کند:

$$u = u^0 \left(1 + \frac{e}{kT} \right) \quad (51-2)$$

و در نهایت جمله پراکندگی تحت تأثیر تشکیل زنجیر به شکل زیر است:

$$\frac{A^{\text{chain,disp}}}{NkT} = m \frac{\lambda A^{\text{chain,disp}}}{A^{\text{hcb}}} \sum_i \sum_j D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \left(\frac{\eta}{\tau} \right)^j \quad (52-2)$$

SAFT-VR ۳-۷-۲

این نسخه از SAFT مختص پتانسیل‌های بین مولکولی است که بخش دافعه آنها دارای برد متغیر باشد. در SAFT-VR مولکول‌ها به صورت زنجیرهای انعطاف‌پذیری هستند که از m مونومر کروی مماس بر هم تشکیل شده‌اند. همه مونومرهای یکسان تشکیل‌دهنده یک زنجیر، قطری برابر σ دارند. برای مدل کردن برهمکنش‌های مونومرها، که منجر به پراکندگی آنها می‌شود، می‌توان از هر یک از پتانسیل‌های

جاذبه‌ای جفت گونه استاندارد موجود استفاده کرد به طوری که عمق چاه پتانسیل آن برابر ϵ و برد دافعه آن متغیر و برابر λ باشد.

انرژی آزاد هلمهولتز، A ، برای مخلوطی از n مولکول زنجیری از عبارت زیر بدست می‌آید [۴۳]:

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{\text{ideal}}}{NkT} + \frac{A^{\text{mono}}}{NkT} + \frac{A^{\text{chain}}}{NkT} + \frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} \quad (۵۳-۲)$$

N تعداد کل مولکول‌هاست و در صورتی که سیال موردنظر تجمعی نباشد نیازی به جمله آخر در این معادله نداریم. A^{assoc} از معادله‌ای مشابه معادله (۴۲-۲) و A^{ideal} نیز مطابق معادله (۴۰-۲) بدست می‌آید. همچنین داریم:

$$\frac{A^{\text{mono}}}{NkT} = \left(\sum_{i=1} x_i m_i \right) \frac{A^M}{N_S kT} = \left(\sum_{i=1} x_i m_i \right) a^M \quad (۵۴-۲)$$

در این معادله $x_i = N_i / N$ و m_i تعداد مونومرهای زنجیر i ام است و با استفاده از $m = \frac{1}{3}(C-1)$ به تعداد کربن‌ها مبط می‌شود. a^M انرژی آزاد هلمهولتز به ازای هر مولکول تشکیل دهنده مخلوط است و براساس نظریه اختلال بارکر و هندرسون در دماهای بالا از طریق بسط زیر محاسبه می‌شود:

$$a^M = a^{\text{hs}} + \beta a_1 + \beta^2 a_2 \quad (۵۵-۲)$$

طبق تقریب کارناهان – استارلینگ داریم:

$$a^{\text{hs}} = \frac{4\eta_{\text{BH}} - 3\eta_{\text{BH}}^2}{(1 - \eta_{\text{BH}})^2} \quad (۵۶-۲)$$

که در آن $\eta_{\text{BH}} = \pi \sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s / 6$ کسر تراکم می‌باشد a_1 و a_2 با توجه به پتانسیل برهمکنش در نظر گرفته شده در مدل کردن سیستم، تعیین می‌گردند.

انرژی آزاد هلمهولتز به ازای تشکیل زنجیر نیز به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{A^{\text{chain}}}{NkT} = \sum_{i=1}^n x_i (m_i - 1) \ln y \quad (57-2)$$

SAFT-CP ۴-۷-۲

این نسخه از SAFT جهت توصیف خواص ترمودینامیکی سیالات در ناحیه بحرانی پیشنهاد شده است چرا که اکثر نسخه‌های دیگر به خوبی قادر به پیش‌بینی خواص سیالات در نزدیکی نقطه بحرانی نمی‌باشند. شکل مونومرها در این نسخه توسط فاکتور اثرات غیرکروی، معین می‌شود و جمله مربوط به شکل مونومرها از مجموع این اثرات با جمله مربوط به مونومرهای سیال مرجع که در اینجا متشکل از ذرات محذب سخت (hcb) در نظر گرفته می‌شود، بدست می‌آید.

براساس نظریه اختلال یک جمله مربوط به تغییرات نیروهای پراکندگی تحت تاثیر نیروهای برهمکنش مونومرها در معادله وارد شده است. معادله بدست آمده چه در حوالی نقطه بحرانی و چه در نقاط دور از آن، در توصیف تعادلات فاز، خطوط PVT و آنتالپی‌های تبخیر در سیالات غیرقطبی موفق بوده است. همچنین می‌توان به این معادله یک جمله مربوط به برهمکنش‌های دو قطبی-دو قطبی اضافه نمود بطوری که این معادله قادر به توصیف خواص سیالات قطبی نیز باشد. از آنجایی که ممان دو قطبی با دما و چگالی تغییر می‌کند در جمله مذکور از یک ممان دو قطبی وابسته به چالی استفاده شده است.

برای یک سیال غیرقطبی معادله حالت SAFT-CP به صورت زیر است:

$$A - A^{\text{ideal}} = A^{\text{hcb}} + A^{\text{dis}} + A^{\text{chain,hcb}} + A^{\text{chain,dis}} \quad (58-2)$$

که عبارت مربوط به هر یک از جملات آن در بخش (۲-۶-۲) آمده است. این معادله برای سیالات قطبی به شکل زیر است:

$$A - A^{\text{ideal}} = A^{\text{hcb}} + A^{\text{dis}} + A^{\text{chain,hcb}} + A^{\text{chain,dis}} + A^{\text{dd}} \quad (59-2)$$

A^{dd} همان جمله برهمکنش‌های دو قطبی-دو قطبی است و به صورت زیر تعریف می‌شود [۴۴]:

$$\frac{A^{dd}}{NkT} = \frac{A_2}{A_2} \left(\frac{1}{1 - (A_3/A_2)} \right) \quad (۶۰-۲)$$

$$A_2 = \frac{2\pi}{3} \frac{\rho^* \mu^{*4}}{T^*} J(6) \quad (۶۱-۲)$$

$$A_3 = \frac{32\pi^3}{3} \sqrt{\frac{14\pi}{5}} \frac{\rho^* \mu^{*4}}{T^*} K_{222}^{333} \quad (۶۲-۲)$$

در این عبارت $\frac{\mu^*}{k} = \epsilon/k$ است و $\mu^* = \frac{\mu'}{\sqrt{\epsilon m d^3}}$ که در آن $\mu' = \mu(1 - c\rho^*)$ است و μ ممان دو قطبی

و $\rho^* = \rho d^3$ بوده و همچنین J و K_{222}^{333} انتگرالهای دو ذره ای و سه ذره ای از تابع همبستگی می باشند.

LJ-SAFT ۵-۷-۲

در این نسخه از SAFT عبارت انرژی آزاد هلمهولتز به صورت زیر است [۴۵]:

$$A^{res} = A - A^{ideal} = A^{seg} + A^{Chain} + A^{dd} + A^{assoc} \quad (۶۳-۲)$$

عبارت A^{seg} از عبارت زیر بدست می آید:

$$A^{seg} = m \left[A^{hs} + \exp(-\gamma \rho^{*2}) \rho^* T \Delta B_{2d,hBH} + \sum_{i,j} C_{ij} T^{i/2} \rho^{*j} \right] \quad (۶۴-۲)$$

و همچنین خواهیم داشت:

$$\Delta B_{2d,hBH} = \sum_{i=-7}^0 C_i T^{1/2} \quad (۶۵-۲)$$

$$\rho^* = \frac{6m v^{00}}{\pi} \rho \quad (۶۶-۲)$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho^* \sigma_{BH}^3 \quad (۶۷-۲)$$

$$\sigma_{BH} = \sum_{k=-2}^1 D_k T^{k/2} + D_k \ln T \quad (۶۸-۲)$$

برای A^{dd} که سهم انرژی آزاد از نیروهای برهمکنش دو قطبی - دو قطبی می باشد، می توان از روابط بخش (۲-۷-۳) استفاده نمود. عبارت مربوط به A^{assoc} نیز از روابط ارائه شده در قسمت های قبل قابل استخراج می باشد. همچنین این نسخه دارای پارامترهای ϵ_{assoc}/k ، K_{assoc} ، v^{00} ، ϵ/k و μ است که با استفاده از داده های تجربی فشار بخار اشباع و چگالی های مایع بدست می آید.

۶-۷-۲ GC-SAFT

همانطور که قبلا اشاره شد هر نسخه از SAFT دارای تعدادی پارامتر است که با استفاده از داده های تجربی بدست می آید. درمورد ترکیبات پیچیده تر مانند گاز طبیعی گاهی داده های تجربی در دست نیست. یکی از روش های تعیین پارامترهای این دسته از ترکیبات استفاده از GC یا همان نظریه گروه است که در آن با استفاده از داده های تجربی مربوط به ترکیبات سبک و برون یابی آنها به داده های مشابه در ترکیبات پیچیده و سنگین دست می یابند. این روش اساس شکل گیری GC-SAFT بوده است. در این نسخه، مولکول ها را به کرات سخت تشکیل دهنده شان تقسیم می کنند به طوری که پارامترهای هر مونومر بدست آمده، در مراجع موجود باشد. سپس می توان با استفاده از هر یک از نسخه های SAFT به محاسبه پارامترهای تجربی و بررسی خواص ترمودینامیکی سیستم مورد نظر پرداخت.

۳- فصل سوم: معادله

حالت PC-SAFT و تعیین

خواص ترمودینامیکی

۳-۱ معادله حالت PC-SAFT

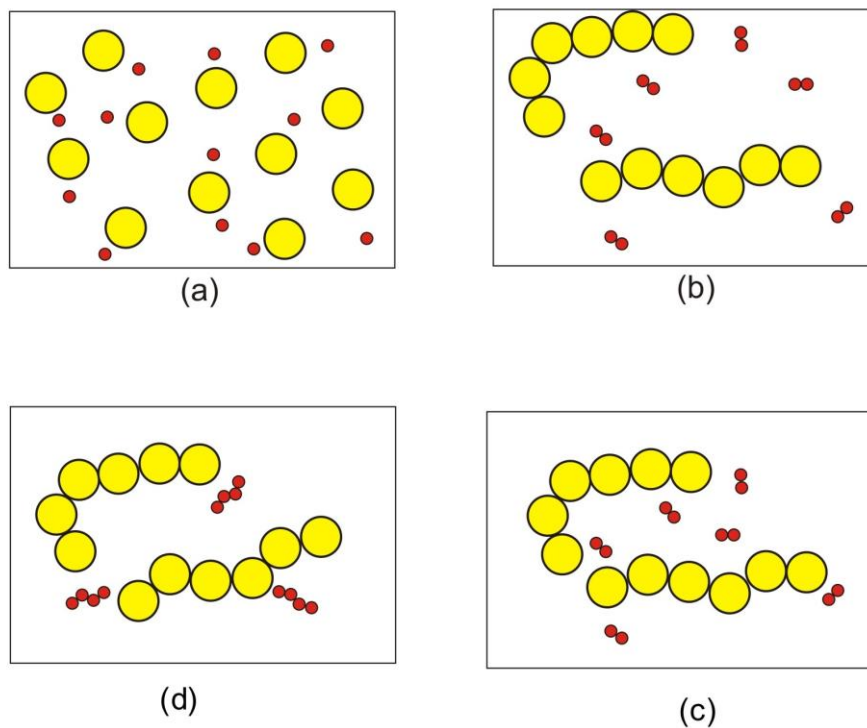
یکی از موفق‌ترین معادلات اصلاح شده SAFT، معادله حالت PC-SAFT [۲۷] است. اصلی‌ترین تفاوت بین SAFT و PC-SAFT در سلسله مراتب اغتشاش است. در PC-SAFT سیستم مرجع یک مخلوطی از زنجیره‌های کره سخت^۱ است و سپس جاذبه‌های پراکندگی بصورت ترم اغتشاش اعمال می‌شود.

معادله حالت PC-SAFT یک تلاش برای مدل کردن سیستم‌های نامتقارن و بشدت غیرایده‌آل است. در واقع نسخه اصلاح شده معادله حالت SAFT که توسط گراس و سادوفسکی در سال ۲۰۰۱ ارائه گردید و با نام معادله PC-SAFT شناخته می‌شود پر کاربردترین گونه از نسخه‌های SAFT است. این معادله دقیق‌ترین جواب را برای سیستم‌های تعادل بخار - مایع و همچنین سیستم‌های فشار بالای مایع - مایع محلول‌ها و مخلوط‌های پلیمری ارائه می‌دهد. همچنین این معادله حالت عملکرد بهبود یافته‌ای را در برابر معادله SAFT نشان می‌دهد.

این معادله همچنین برای مخلوط تجمع‌پذیر از الکل در هیدروکربن‌های با زنجیر کوتاه بکار رفته است [۴۶]. که در آن تعادل بخار - مایع و مایع - مایع بطور همزمان توسط یک پرامتر برهمکنش دوتایی منفرد توصیف می‌گردد. اخیراً نیز این معادله حالت به سیستم‌های کوپلیمری [۴۷]، سیستم‌های با ترکیبات قطبی و چهار قطبی و ... [۴۸-۵۲] توسعه داده شده است. شکل (۳-۱) به سادگی بیانگر دیدگاه PC-SAFT می‌باشد.

پوشش وسیع PC-SAFT در تعیین خواص ترمودینامیکی انواع مواد، نظیر آلکانهای نرمال و آلکانهای زنجیره‌ای، سیکلوآلکانها، آلکن‌ها، گازها، استرها، اترها، مشتقات بنزنی و آروماتیکی، هیدروکربنهای هالوژن دار و حتی سیالات درشت مولکول نظیر پلیمرها از مزایای این معادله حالت می‌باشد. بعلاوه PC-SAFT بهترین پیش بینی کننده تعادل فاز برای مخلوط‌های تجمعی و غیر تجمعی می‌باشد.

¹ hard – sphere chains



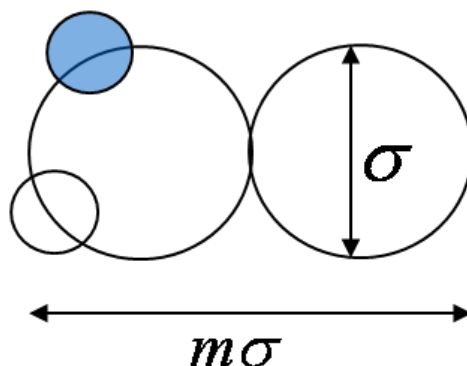
شکل (۱-۳) شماتیک مبنای فیزیکی معادله حالت PC-SAFT

۲-۳ شرح مدل PC-SAFT

در دیدگاه PC-SAFT، فرض می‌شود که مولکول‌ها بصورت زنجیری از سگمنت‌های کروی (مطابق شکل (۲-۳)) که آزادانه به هم متصل شده می‌باشند و می‌تواند برحسب انرژی هلمولتز باقیمانده کاهش یافته^۱ که از سهم‌های زیر تشکیل شده است نشان داده شود:

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{disp}} \quad (۱-۳)$$

¹ reduced residual Helmboltz energy



شکل (۲-۳) نمایش سگمنت‌های مشابه

سهام مربوط به زنجیره کرات سخت که دافعه مولکول‌های زنجیرمانند را دربر می‌گیرد از حاصل جمع سهام‌های مربوط به کره سخت و تشکیل زنجیر بدست آمده است:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (2-3)$$

a^{hs} : سهم انرژی آزاد هلمهولتز به واسطه دافعه‌های دامنه کوتاه. در این مرحله ملکول‌ها به صورت کره‌های سختی در نظر گرفته می‌شوند که یکدیگر را دفع می‌کنند و جاذبه‌ای بین آنها وجود ندارد.

a^{disp} : سهم انرژی آزاد هلمهولتز به واسطه نیروهای جاذبه با دامنه بلند می‌باشد. این نیروها عمدتاً از انرژی حاصل از اثرات کوانتومی و ممان‌های 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.

که در اینجا $\bar{m}$ تعداد متوسط سگمنت‌ها در زنجیر است:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (3-3)$$

ترم کره سخت توسط رابطه منصوره و همکاران [۵۳] برای مخلوط کرات سخت داده می‌شود:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{N_s kT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (4-3)$$

که در این رابطه ζ_n بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (5-3)$$

بنابراین $\zeta_3 = \eta$ همان دانسیته کاهش یافته و d_i قطر سگمنت وابسته به دما برای ماده i است:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (6-3)$$

که این قطر از رابطه زیر قابل محاسبه است

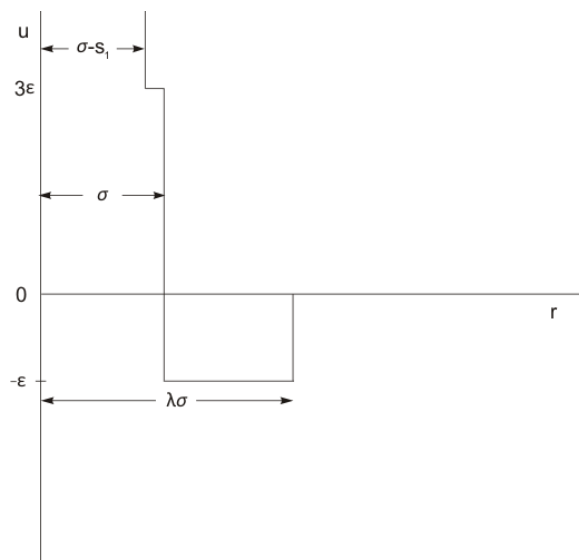
$$d(T) = \int_0^\sigma \left[1 - \exp \left(-\frac{u(r)}{kT} \right) \right] dr \quad (7-3)$$

همانطور که قبلاً گفته شد در رابطه (۷-۳) دیده میشود نقش تابع پتانسیل به وضوح قابل ملاحظه

است. تابع پتانسیل پیشنهادی پتانسیل اصلاح شده چاه مربعی به صورت

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - S_1) \\ 3\epsilon & (\sigma - S_1) \leq r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (8-3)$$

می‌باشد که در شکل (۳-۳) نیز بیان شده است.



شکل (۳-۳) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مربعی اصلاح شده

ترم زنجیر در معادله (۲-۳) همچنین بستگی دارد به تابع توزیع شعاعی در تماس، که با رابطه زیر داده می‌شود:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (۹-۳)$$

تابع توزیع شعاعی، دانسیته احتمال برای یافتن یک کره سخت متعلق به یک مولکول z در یک فاصله d از کره سخت متعلق به یک مولکول i را مشخص می‌کند.

در اکثر نسخه‌های معادله SAFT سهم ترم پراکندگی در انرژی هلمهولتز مولکولی متناسب با تعداد سگمنت‌ها است. اما در PC-SAFT، ترم پراکندگی براساس تئوری اغتشاش مرتبه دوم برای زنجیره‌هایی از سگمنت‌ها نوشته شده‌است، یعنی بخش جاذبه برهمکنش‌های زنجیری از حاصل جمع یک سهم اغتشاش مرتبه اول و یک سهم اغتشاش مرتبه دوم، براساس تئوری اغتشاش بارکر و هندرسون^۱ [۵۴]، محاسبه

¹ Barker and Henderson

می‌شود. با انتگرال‌گیری از برهمکنش‌های بین مولکولی روی تمامی حجم مخلوط، رابطه زیر برای ترم پراکندگی حاصل می‌شود:

$$\tilde{a}^{\text{disp}} = -2\pi\rho I_{11_2}(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (10-3)$$

که اختصارات بکار رفته در رابطه فوق بصورت زیر تعریف می‌شوند:

$$C_1 = \left(1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho} \right)^{-1} = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} = (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right) \quad (11-3)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (12-3)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (13-3)$$

در اینجا از قواعد ترکیب مرسوم برای تعیین پارامترهای مربوط به یک زوج از سگمنت‌های نامشابه استفاده می‌شود:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (14-3)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (15-3)$$

انتگرال‌های تئوری اغتشاش بوسیله سری‌های توانی ساده‌ای از دانسیته جایگزین می‌شوند:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (16-3)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (17-3)$$

وابستگی ضرایب $a_i(\bar{m})$ و $b_i(\bar{m})$ به طول زنجیر (تعداد سگمنت‌ها) براساس معادلات زیر بیان

می‌شود:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (18-3)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (19-3)$$

ثوابت موجود در معادلات (۳-۱۸) و (۳-۱۹)، بصورت عمومی (جهانی) در نظر گرفته می‌شوند و با استفاده از یک رگرسیون غیرمستقیم روی داده‌های تجربی فشار بخار مواد خالص برای یک سری از نرمال آلکان‌ها بدست آمده‌اند. رویه تطبیق‌دهی این ثوابت و مقادیر ثوابت تطبیق داده شده را می‌توان در مرجع [۲۷] یافت.

۳-۳ معادله حالت PC-SAFT ساده شده (sPC-SAFT)

در معادله حالت sPC-SAFT، عبارت مربوط به سهم ترم پراکندگی ($g_{\text{disp}}^{\text{disp}}$) با معادلات (۳-۱۰) تا (۳-۱۹) از معادله حالت PC-SAFT اصلی که در بخش قبلی توضیح داده شد، یکسان است. تصحیحات بر روی معادلات (۲-۵) و (۲-۹) انجام گرفته و انگیزه کار این است که چون قطرهای سگمنت اجزاء موجود در مخلوط، اغلب اوقات بسیار مشابه یکدیگر است بنابراین معادلات (۳-۴) و (۳-۹) به نسخه‌های بسیار ساده‌تر مربوط به ماده خالص تبدیل می‌شوند. اینکار بنوبه خود محاسبه مشتق‌های لازم در محاسبات تعادل فاز، در مورد ترم زنجیر کرات سخت (۳-۲) را ساده‌تر و سریع‌تر می‌کند. از این رو، با فرض اینکه تمامی سگمنت‌ها در مخلوط دارای قطر متوسط مشابه d هستند، یک جز حجمی مخلوط برابر با جزء حجمی مخلوط واقعی حاصل می‌گردد جزء حجمی $\zeta_3 = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^3$ ، اکنون براساس یک مخلوط یک جزئی است که دارای یک حجم متناظر با کسر ζ_3 می‌باشد:

$$\zeta_3 \equiv \eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3 \sum_i x_i m_i \quad (۳-۲۰)$$

که این قطر متوسط با عبارت زیر داده می‌شود:

$$d = \left(\frac{\sum_i x_i m_i d_i^3}{\sum_i x_i m_i} \right)^{1/3} \quad (۳-۲۱)$$

هرگاه این تصحیحات در معادلات (۳-۴) و (۳-۹) اعمال شود، این معادلات بصورت زیر ساده می شوند:

$$g_o^{hs} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (۳-۲۲)$$

$$g^{hs} = \frac{1 - \frac{1}{2}\eta}{(1-\eta)^3} \quad (۳-۲۳)$$

با توجه به مطالب فوق می توان انتظار داشت که انحراف عمده معادله حالت sPC-SAFT از معادله حالت PC-SAFT اصلی، موقعی بیشتر نمود پیدا می کند که وزن مولکولی زنجیر بلند افزایش پیدا کند، یا به بیان دیگر، وقتی که اختلاف اندازه بین دو جزء موجود در مخلوط بیشتر شود.

۳-۴ اعتبار معادله حالت PC-SAFT

در فصل چهارم پارامترهایی را جهت اعتبار سنجی نتایج معادله حالت PC-SAFT ارائه خواهیم کرد که نشان دهنده اعتبار نتایج محاسباتمان می باشد. ولی برای اینکه معادله حالت آماری PC-SAFT را از نظر تئوری ریاضی مورد اعتبار سنجی قرار دهیم بایستی معیارهای لازم جهت اعتبار یک معادله حالت آماری را داشته باشد. هر معادله حالت آماری باید در سه شرط زیر به طور همزمان صدق کند تا از صحت آن اطمینان حاصل کرد:

الف) سهم شیمیایی ضریب دوم ویرال باید به حد زیر همگرا شود

$$B^{ch} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial Z^{ch}}{\partial \rho} = \sum \sum x_i x_j (-RTK_{ij}) \quad (۳-۲۴)$$

ب) شکل جبری معادله در نهایت بایستی منجر به مقدار دهی ضریب فوگاسیته شود.

ج) خواص اجزاء تجمعی باید در یک محدوده فیزیکی معقول باشند.

معادله حالت PC-SAFT هریک از سه شرط فوق را به خوبی ارضا کرده و اطمینان لازم را جهت تعیین خواص ترمودینامیکی برقرار میکند [۲۷].

۳-۵ تعیین پارامترهای مستقل PC-SAFT

معادله حالت PC-SAFT به سه پارامتر مستقل ماده خالص برای مواد تجمع‌ناپذیر نیاز دارد. تعداد سگمنت‌ها (m)، انرژی برهمکنش (ϵ/k) با واحد K ، و شعاع سگمنت هسته سخت (σ) که مقادیر این پارامترها می‌تواند بوسیله تطبیق‌دهی با داده‌های تجربی، یعنی فشار بخار و دانسیته مایع، بدست آید. البته می‌توان این مقادیر را از فرمولهای سه گانه زیر را استخراج کرد. البته ثوابت نیز در آورده شده‌است.

$$\sigma_i = q_{01} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{11} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{21} \quad (3-25)$$

$$(m_i / M_i) = q_{02} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{12} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{22} \quad (3-26)$$

$$(\epsilon_i / k) = q_{03} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{13} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{23} \quad (3-27)$$

جدول ۳-۱) ثوابت پارامترهای مستقل

J	واحد ها	۰	۱	۲
q_{j1}	Å	۳/۷۰۳۹	-۰/۳۲۲۶	۰/۶۹۰۷
q_{j2}	mol/g	۰/۰۶۲۳۳	-۰/۰۲۲۳۶	-۰/۰۱۵۶۳
q_{j3}	K	۱۵۰/۰۳	۸۰/۶۸	۳۸/۹۶

لازم به ذکر است مقادیر آزمایشگاهی به تفکیک مواد، در پیوست (الف) ارائه شده‌است.

۳-۶ مخلوط دوتایی و قواعد اختلاط با استفاده از پارامتر برهم کنش

مزیت عمده معادلات حالت PC-SAFT مربوط به محاسبات تعادل فاز و خواص ترمودینامیکی شامل مخلوط‌ها می‌شود. در چنین محاسباتی فرض بر این است که همان معادله حالتی که برای سیالات خالص استفاده می‌شود، می‌تواند برای مخلوط‌ها نیز مورد استفاده قرار گیرد. بطور معمول این امر با استفاده از قواعد اختلاط^۱ و قواعد ترکیب^۲، که خواص مواد خالص را به مخلوط‌ها ارتباط می‌دهند، میسر می‌شود. معمولاً قواعد اختلاط در مدل‌های مختلف مربوط به مخلوط‌ها، از معادلات حالت درجه سه گرفته تا مدل مولکولی با مبنای تئوری، بکار می‌روند.

پارامتر برهمکنش دوتایی^۳ k_{ij} ، یک پارامتر تطبیق داده شده برای مخلوط دوتایی است که سهم انرژی متوسط میدانی^۴ در PC-SAFT را تصحیح می‌کند. این پارامتر بوسیله تطبیق‌دهی داده‌های تجربی تعادل فاز و مخلوط با مقادیر محاسبه شده تعیین می‌گردد. مقادیر مربوط به پارامتر برهمکنش دوتایی با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی، بین هر دو ماده موجود در ترکیب در مقالات مربوطه قابل دسترسی می‌باشد. نکته قابل ذکر اینست که وقتی قرار است یک هیدروکربن خالص را آنالیز کنیم مقدار k_{ij} ، را در رابطه (۳-۱۵) صفر منظور می‌شود. برای یک ترکیب پیچیده همانند گاز طبیعی که شامل ۲۱ عنصر است، مقادیر پارامتر برهمکنش شامل یک ماتریس 21×21 خواهد بود، که البته عناصر روی قطر اصلی‌اش صفر خواهد بود. برای گاز طبیعی و ترکیب هیدروکربنهای دو-دویی و چندتایی از مرجع [۱۱] استفاده شده‌است.

¹ mixing rules

² combining rules

³ binary interaction parameter

⁴ mean-field energy

۳-۷ استخراج روابط جهت تعیین خواص ترمودینامیکی

در این بخش قصد داریم روابط مورد نیاز جهت تعیین خواص ترمودینامیکی را از معادله حالت PC-SAFT استخراج کنیم. همانطور که در روابط بخش (۳-۲) نشان داده شد، ما هم اکنون می‌توانیم انرژی آزاد هلمهولتز را بر اساس مفاهیم ترمودینامیک و مکانیک آماری و با استفاده از نظریه PC-SAFT محاسبه کنیم. البته دیگر خواص را نیز از انرژی آزاد با استفاده از روابط گرند کانونیکال که در بخشهای بعدی ارائه می‌گردد قابل محاسبه هستند. این روابط را به تفکیک خواص برای معادله حالت PC-SAFT بدست آورده ایم.

۳-۷-۱ چگالی

چگالی به عنوان یکی از مهمترین خواص ترمودینامیکی مواد در صنعت به حساب می‌آید. جهت تعیین دبی حجمی، دبی جرمی و استفاده از روابط و معادلات حاکم بر سیالات به عنوان پارامتری مهم قابل محاسبه است. جهت محاسبه چگالی، بعد از محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز از طریق رابطه (۳-۲۸) ضریب تراکم پذیری Z را محاسبه می‌کنیم.

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (3-28)$$

سپس با یک روش حل معادلات غیر خطی، نظیر نیوتن رافسون، معادله (۳-۲۹) را که تنها مجهولش چگالی است حل می‌کنیم.

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{\text{m}} \right)^3 \quad (3-29)$$

۲-۷-۳ آنتالپی

هرگاه فرایندی هم فشار بر روی دستگاهی انجام شود گرمای داده شده یا گرفته شده از دستگاه با تغییر آنتالپی آن برابر است. از آنجا که در شیمی و مهندسی بیشتر فرآیندها در فشار ثابت انجام می شود مفهوم آنتالپی کاربرد زیادی دارد و یکی از پر کاربرد ترین خواص حرارتی می باشد.

با استفاده از روابط ترمودینامیکی و استخراج خواص از این روابط، آنتالپی مواد خالص و مواد مرکب را با استفاده از رابطه زیر می توان بدست آورد. فقط کفایت از روابط انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به دما و با فرض چگالی ثابت مشتق گرفته و با بکاربری سهم آنتالپی گاز ایده ال آنتالپی مولار مخلوط را بدست آورد.

$$\frac{\hat{h}^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + (Z-1) \quad (30-3)$$

در رابطه (۳۰-۳) که از مرجع [۲۷] استخراج شده است، Z را از معادله (۳-۲۸) محاسبه کرده ایم. R ثابت جهانی گازها و T هم دمای مطلق مخلوط است. کافی است از روابطی که ارائه در ادامه آورده می شود مشتق مرتبه اول انرژی آزاد هلمهولتز را نسبت به دمای مطلق بدست آوریم. بنابر این خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} \quad (31-3)$$

و همچنین

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} \quad (32-3)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3(\zeta_{1,T}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,T})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3\zeta_{3,T}(3\zeta_3-1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^3} + \right. \\ \left. \left(\frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}\zeta_3 - 2\zeta_2^3\zeta_{3,T}}{\zeta_3^3} \right) \ln(1-\zeta_3) \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)} \right] \quad (33-3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T} = & \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{1}{2}d_{i,T}\right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{1}{2}d_i\right) \left(\frac{3\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \\ & \left(\frac{1}{2}d_id_{i,T}\right) \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \left(\frac{1}{2}d_i\right)^2 \left(\frac{4\zeta_2\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^3\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad (34-3)$$

و با ادامه روند برای ترم پراکندگی خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = -2\pi\rho \left(\frac{\partial I_1}{\partial T} - \frac{I_1}{T} \right) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} \left[\frac{\partial C_1}{\partial T} I_2 + C_1 \frac{\partial I_2}{\partial T} - 2C_1 \frac{I_2}{T} \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (35-3)$$

عبارات رابطه اخیر را نیز به شکل زیر خواهیم داشت:

$$\frac{\partial I_1}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) i \zeta_{3,T} \eta^{i-1} \quad (36-3)$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) i \zeta_{3,T} \eta^{i-1} \quad (37-3)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial T} = \zeta_{3,T} C_2 \quad (38-3)$$

و البته با مشتق گیری از رابطه قطر سگمنت (3-5) و دانسیته کاهیده و (3-6) صورت زیر:

$$d_{i,T} = \frac{\partial d_i}{\partial T} = \sigma_i \left(3 \frac{\varepsilon_i}{kT^2} \right) \left[-0.12 \exp \left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (39-3)$$

$$\zeta_{n,T} = \frac{\partial \zeta_n}{\partial T} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i n d_{i,T} (d_i)^{n-1} \quad n \in \{1, 2, 3\} \quad (40-3)$$

روند مشتق گیری مرتبه اول از انرژی آزاد هلمهولتز تکمیل شده و با جایگذاری در رابطه (3-30) به

محاسبه آنتالپی می پردازیم.

۳-۷-۳ آنتروپی

آنتروپی بیانگر میزان بی نظمی ذرات است و معمولاً با استفاده از روابط ترمودینامیکی اختلاف آنتروپی را در یک سیستم اندازه گیری می‌کنیم.

$$\frac{\hat{S}^{\text{res}}(P, T)}{R} = -T \left[\left(\frac{\partial \hat{a}^{\text{res}}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \frac{\tilde{a}^{\text{res}}}{T} \right] + \ln(Z) \quad (41-3)$$

رابطه (۴۱-۳) نیز از مرجع [۲۷] استخراج شده است و تنها ترم $\tilde{a}^{\text{res}}$ را نسبت به آنتالپی بیشتر دارد که آنها هم از روابطی که در بخش (۲-۳) به تفصیل بیان شد، قابل محاسبه می‌باشد

۴-۷-۳ انرژی درونی

انرژی درونی بسیار وابسته به ذرات سازنده و فاز مربوطه می‌باشد و همانند آنتالپی و آنتروپی نمی‌توان با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری مقادیرشان را محاسبه کرد. برای محاسبه این خاصیت مهم ترمودینامیکی از رابطه (۴۲-۳) مرجع [۵۵] به صورت زیر استفاده می‌کنیم.

$$\frac{U^{\text{res}}}{RT} = -T \left(\frac{\partial a^{\text{res}}}{\partial T} \right)_{\rho} \quad (42-3)$$

روابط مربوط به این رابطه نیز در بخش (۲-۳) ذکر گردید.

۵-۷-۳ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

مفهوم ظرفیت حرارتی در مواقعی که تبادل حرارتی سیستم با محیط سبب تغییر دما می‌شود اهمیت پیدا می‌کند. از اینرو با استفاده از مرجع [۵۵] می‌توان خواص ظرفیت حرارتی در حجم و فشار ثابت را از طریق روابط (۴۳-۳) و (۴۴-۳) بدست آورد.

$$C_p^{res} = C_v^{res} + R \frac{\left[\left(\rho T \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial \rho \partial T} \right) + \rho \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} \right) + 1 \right)^2 \right]}{\left[\rho^2 \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial \rho^2} \right) + 2\rho \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} \right) + 1 \right]} \quad (43-3)$$

$$C_v^{res} = -RT \left[2 \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_\rho + T \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial T^2} \right)_\rho \right] \quad (44-3)$$

همانطور که ملاحظه می‌شود در روابط اخیر با مشتقات مرتبه دوم انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به دما و چگالی مواجه هستیم که به مراتب روابطی پیچیده تر نسبت به معادلات مشتق مرتبه اول دارد.

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} \right)_{x_i} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial \rho} \right)_{x_i} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial \rho} \right)_{x_i} \quad (45-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial^2 \rho} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{hc}}{\partial \rho^2} \right)_{T, x_i} + \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{disp}}{\partial \rho^2} \right)_{T, x_i} \quad (46-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial T^2} \right)_{\rho, x_i} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{hc}}{\partial T^2} \right)_{\rho, x_i} + \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{disp}}{\partial T^2} \right)_{\rho, x_i} \quad (47-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial T \partial \rho} \right)_{x_i} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{hc}}{\partial T \partial \rho} \right)_{x_i} + \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{disp}}{\partial T \partial \rho} \right)_{x_i} \quad (48-3)$$

هر یک از قسمت‌های سه رابطه اخیر را به شکلی که در ادامه آورده شده است محاسبه می‌کنیم. لازم به ذکر است برای سادگی، بجای مشتق گیری نسبت به چگالی، مشتق نسبت به η گرفته شده است.

$$\frac{\partial(\tilde{a}^{hc})}{\partial \eta} = \frac{5-2\eta}{(2-\eta)(1-\eta)} + m \frac{3+4\eta-7\eta^2+2\eta^3}{(2-\eta)(1-\eta)^3} \quad (49-3)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{a}^{hc}}{\partial \eta^2} = \frac{11-10\eta+2\eta^2}{(2-\eta)^2(1-\eta)^2} + m \frac{29-24\eta-7\eta^2+10\eta^3-2\eta^4}{(2-\eta)^2(1-\eta)^4} \quad (50-3)$$

$$\frac{\partial^2 g_0^{hc}}{\partial T^2} = \frac{1}{T^4(1-\eta)^4} \left(3c_1\rho.c_3c_2 \text{Exp} \left[\frac{c_3}{T} \right] (-1 + c_2 \text{Exp}[c_3 / T]).\text{tg}3a \right) \quad (51-3)$$

$$\frac{\partial^2 g_0^{hc}}{\partial T. \partial \rho} = \frac{-3c_1c_2c_3 \text{Exp} \left[\frac{c_3}{T} \right] \left(c_2 \text{Exp} \left[\frac{c_3}{T} \right] - 1 \right)^2 - ((1-\eta)^2(10-8\eta+\eta^2) + m(-6-28\eta+47\eta^2-22\eta^3+3\eta^4))}{T^2(1-\eta)^4(2-\eta)^2} \quad (52-3)$$

حال مقادیر که در سه رابطه اخیر جهت اختصار نامگذاری شده در ادامه ارائه می شود:

$$\eta = c_1.\rho. \left[1 - c_2 \text{Exp} \left(\frac{c_3}{T} \right) \right]^3 \quad (53-3)$$

$$c_1 = \left(m. \frac{\pi}{6} \sigma_0^3 \right) \quad (54-3)$$

$$c_2 = 0.12 \quad (55-3)$$

$$c_3 = -\frac{3\varepsilon}{k} \quad (56-3)$$

$$\text{Tgla} =$$

$$5 - 8c_1\rho + 3c_1^2\rho^2 + 117c_1^2\rho^2c_2^5 \text{Exp} \left[\frac{5c_3}{T} \right] - 51c_1^2\rho c_2^6 \text{Exp} \left[\frac{6c_3}{T} \right] + 9c_1^2\rho^2c_2^7 \text{Exp} \left[\frac{7c_3}{T} \right] \quad (57-3)$$

$$-3c_1\rho c_2^2 \text{Exp} \left[\frac{2c_3}{T} \right] (3c_1\rho - 4) - 3c_1\rho c_2^4 \text{Exp} \left[\frac{4c_3}{T} \right] (45c_1\rho - 4) + c_1\rho c_2^3 \text{Exp} \left[\frac{3c_3}{T} \right] (75c_1\rho - 28)$$

$$-3c_2 \text{Exp} \left[\frac{c_3}{T} \right]. (5 - 4c_1\rho + 3c_1^2\rho^2)$$

$$\text{Tg2a} = -10 + 19c_1\rho - 11(c_1\rho)^2 + 2(c_1\rho)^3 + 18c_1^3\rho^3c_2^8 \text{Exp} \left[\frac{8c_3}{T} \right] - 2c_1^3\rho^3c_2^9 \text{Exp} \left[\frac{9c_3}{T} \right] \quad (58-3)$$

$$-3c_1^2\rho^2c_2^7 \text{Exp} \left[\frac{7c_3}{T} \right] (24c_1\rho - 1) - 3c_1^2\rho^2c_2^5 \text{Exp} \left[\frac{5c_3}{T} \right] (8c_1\rho - 37)$$

$$+ c_1^2\rho^2c_2^3 \text{Exp} \left[\frac{6c_3}{T} \right] (168c_1\rho - 29) - c_2 \text{Exp} \left[\frac{c_3}{T} \right] (-10 + 27c_1\rho - 23c_1^2\rho^2 + 6c_1^3\rho^3)$$

$$\begin{aligned}
& -c_1\rho c_2^3 \text{Exp}\left[\frac{3c_3}{T}\right] \left(01 - 265c_1\rho + 168c_1^2\rho^2\right) \\
& + 3c_1\rho c_2^2 \text{Exp}\left[\frac{2c_3}{T}\right] (43 - 61c_1\rho + 24c_1^2\rho^2) + 3c_1\rho c_2^4 \text{Exp}\left[\frac{4c_3}{T}\right] (8 - 75c_1\rho + 84c_1^2\rho^2) \\
& Tg3a = m\eta \left(2T \left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] \right) (5 - 8\eta + 3\eta^2) + c_3 \text{tgla} \right) \\
& + \frac{1}{(2-\eta)^2} \left((m-1)(1-\eta)^2 \left(2T \left(c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] - 1 \right) (19 - 19\eta + 11\eta^2 - 2\eta^3) + c_3 \text{tg2a} \right) \right. \\
& \left. - m \left(c_3 \left(3c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] - 1 \right) + 2T \left(c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] - 1 \right) \right) (1-\eta)^2 (4-3\eta) \right. \\
& \left. - 6m\eta c_2 c_3 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] (1-\eta)(5-3\eta) \right)
\end{aligned} \tag{۵۹-۳}$$

تا اینجا روابط مشتق مرتبه دوم را برای ترم زنجیره سخت (hc) انرژی آزاد هلمهولتز معادله حالت PC-

SAFT استخراج کردیم. در ادامه همین روند را برای ترم اغتشاش (disp) دنبال می‌کنیم. در ابتدای کار

جهت سادگی فرم a_0^{disp} را به دو قسمت تقسیم می‌کنیم:

$$a_0^{\text{disp}} = a_f^{\text{disp}} + a_g^{\text{disp}} \tag{۶۰-۳}$$

$$a_f^{\text{disp}} = -2\pi\rho I_{112}(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} \tag{۶۱-۳}$$

$$a_g^{\text{disp}} = -\pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \tag{۶۲-۳}$$

$$\frac{\partial a_f^{\text{disp}}}{\partial \eta} = -12m \frac{ep}{T} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \sum_{i=0}^6 (i+1) a_i \eta^i \tag{۶۳-۳}$$

$$\frac{\partial^2 a_f^{\text{disp}}}{\partial \eta^2} = -12m \frac{ep}{T^2} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_1}{T}\right]\right)^3} \sum_{i=0}^6 i(i+1) a_i \eta^{i-1} \tag{۶۴-۳}$$

$$\frac{\partial^2 q_1^{\text{disp}}}{\partial T^2} = \text{tg}3b + \text{tg}4b - \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \text{tg}2b \quad (۶۵-۳)$$

$$\frac{\partial^2 q_1^{\text{disp}}}{\partial T \cdot \partial \rho} = 12m \frac{\text{ep}}{T^2} \cdot \quad (۶۶-۳)$$

$$\left(\frac{-3}{T} c \rho \cdot c_1 c_2 c_3 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] \left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right) \sum_{i=0}^6 i(i+1) a_i \eta^{i-1} + c_1 \sum_{i=0}^6 (i+1) a_i \eta^i \right)$$

در ادامه مقادیر نامگذاری شده جهت ساده سازی روابط چهارگانه اخیر را ارائه می کنیم:

$$\text{Tg}1 = \eta \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_1/T]}{c_4 T^4} \left[9\eta \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4} \text{Sum}3 + 6 \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4} \text{Sum}2 - 3c_3 \text{Sum}2 - 6\text{Sum}2 \right] \quad (۶۷-۳)$$

$$\text{Tg}2b = 12m \frac{\text{ep}}{T} \left[6\eta \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T^3} \text{Sum}2 + \frac{2}{T^2} \text{Sum}1 + \text{tg}1 \right] \quad (۶۸-۳)$$

$$\text{Tg}3b = -12m \frac{\text{ep}}{c_4^4 T^4} c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T] \left[12 \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T} + 3 \frac{c_3}{T} + 6 \right] \text{Sum}1 \quad (۶۹-۳)$$

$$\text{Tg}4b = -72m \frac{\text{ep}}{c_4^4 T^4} c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T] \left[3\eta \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T} + \text{Sum}2 - \text{Sum}1 \right] \quad (۷۰-۳)$$

$$\text{Sum}1 = \sum_{i=0}^6 a_i \eta^{i+1} \quad (۷۱-۳)$$

$$\text{sum}2 = \sum_{i=0}^6 a_i (i+1) \eta^i \quad (۷۲-۳)$$

$$\text{sum}3 = \sum_{i=0}^6 i(i+1) a_i \eta^{i-1} \quad (۷۳-۳)$$

$$\text{ep} = \frac{\varepsilon}{k} \quad (۷۴-۳)$$

$$c_4 = 1 - c_2 \text{Exp}\left(\frac{c_3}{T}\right) \quad (۷۵-۳)$$

سپس معادلات مربوط به بخش دوم سهم اغتشاش را استخراج می‌کنیم.

$$\frac{\partial a_2^{\text{disp}}}{\partial \eta} = 6m^2 \frac{ep^2}{T^2} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \frac{1}{\text{tgz}} \sum_{i=0}^6 b_i (i+1) \eta^i$$

$$= -6m^2 \frac{ep^2}{T^2} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \frac{1}{\text{tgz}} \left(\frac{\text{tg}5}{\text{tgz}} \sum_{i=0}^6 b_i \eta^{i+1} - \sum_{i=0}^6 b_i (i+1) \eta^i \right)$$
(۷۶-۳)

$$\frac{\partial a_2^{\text{disp}}}{\partial \eta^2} = -6m^2 \frac{ep^2}{T^2} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \frac{1}{\text{tgz}}.$$
(۷۷-۳)

$$\left(\left(\frac{2.\text{tg}5^2}{\text{tgz}^2} - \frac{\text{tg}6}{\text{tgz}} \right) \sum_{i=0}^6 b_i \eta^{i+1} - \frac{2.\text{tg}5}{\text{tgz}} \sum_{i=0}^6 (i+1) \eta^i + \sum_{i=0}^6 b_i i (i+1) \eta^{i-1} \right)$$

$$\frac{\partial a_2^{\text{disp}}}{\partial T^2} = \frac{ep^2 m^2}{c_4^3 T^3 \text{tgz}} \left[-6 \text{sum}1 \frac{c_2 c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} \left(\frac{12 c_2 c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} + \frac{3 c_3}{T} + 6 \right) \right.$$
(۷۸-۳)

$$\left. + \frac{36 c_2 c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} \left(\frac{c_2 c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} \left(3 \eta \text{sum}2 - \frac{6 \text{tg}7}{\text{tgz}} \text{sum}1 \right) - 6 \text{tg}43 \right) \right]$$

$$\frac{\partial a_2^{\text{disp}}}{\partial T \partial \rho} = \frac{ep^2 m^2 c_2 c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4} (\text{tg}30 - \text{tg}31 - \text{tg}32)$$
(۷۹-۳)

مجدداً برای مقادیر نامگذاری شده داریم.

$$\text{tgz} = 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{\text{tg}1^4} + (1-m) \frac{\text{tg}3}{\text{tg}1^2 \text{tg}2^2}$$
(۸۰-۳)

$$\text{tg}1 = 1 - \eta$$
(۸۱-۳)

$$\text{Tg}2 = 2 - \eta$$
(۸۲-۳)

$$\text{T}12\text{g} = (1 - \eta)^2 (2 - \eta)^2 = \text{tg}1^2 \text{tg}2^2$$
(۸۳-۳)

$$\text{tg}3 = 20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4$$
(۸۴-۳)

$$tg4 = 20 - 54\eta + 36\eta^2 - 8\eta^3 \quad (۸۵-۳)$$

$$tg5 = \frac{m}{Tg1^4} (8 - 4\eta + 4(8\eta - 2\eta^2) / tg1) + \frac{1-m}{t12g} (tg4 + 2tg3 / tg2 + 2tg3 / tg1) \quad (۸۶-۳)$$

$$tg6 = \frac{m}{Tg1^4} (8(8 - 4\eta) / tg1 + 4 + 20(8\eta - 2\eta^2) / tg1^2) \\ + \frac{1-m}{t12g} ((-54 + 22\eta - 24\eta^2) + (4gt4 / tg2) + (4tg4 / tg1)) \\ + (6tg3 / tg2^2) + (8tg3 / tg1 / tg2) + (6tg3 / tg1^2) \quad (۸۷-۳)$$

$$tg7 = ym(16\eta - 4\eta^2) / tg1^5 + (4 - 2\eta) / tg1^4 + \frac{\eta(1-m)}{t12g} ((tg3 / tg2) + (tg3 / tg1) + (tg4 / 2)) \quad (۸۸-۳)$$

$$tg30 = \frac{18c_1 2tg7}{T^2 tgz^2} Sum2 - \frac{18.2.tg7}{\rho.c_4 T^2 .Tgz^2} Sum1 - \frac{12.2.tg7}{\rho.c_2 c_3 Exp[c_3 / T] c_4^2 T.tgz^2} Sum1 \quad (۸۹-۳)$$

$$tg31 = \frac{18c_1 2tg7}{T^2 tgz^2} Sum3 + \frac{6(tg27 + tg28 + tg29)}{\rho.c_4^3 T^2 .Tgz^2} Sum1 + \frac{12c_1 c_4}{c_2 c_3 Exp[c_3 / T] T.tgz} Sum2 \quad (۹۰-۳)$$

$$Tg32 = \frac{12(12tg7^2)}{\epsilon.c_4^3 T^2 .Tgz^3} Sum1 + \frac{36c_1 tg7}{T^2 .tgz^2} Sum2 \quad (۹۱-۳)$$

$$Tg28 = \frac{(1-m)}{t12g} . \\ ((60\eta - 324\eta^2 + 324\eta^3 - 96\eta^4) + 18\eta^2 tg3 / tg2^2 + 24\eta^2 tg3 / tg2 / tg1 + 6\eta tg3 / tg2) \quad (۹۲-۳)$$

$$Tg29 = \frac{(1-m)}{t12g} . \\ (18\eta^2 (tg3) / tg1^2 + 6\eta (tg3) / tg1 + 6\eta^2 (tg4) / tg2 + 6\eta^2 (tg4) / tg1) \quad (۹۳-۳)$$

$$\begin{aligned} Tg43 = 6sum - 1 \frac{4c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} (3\eta sum2 - tg7sum1 / tgz) + \\ \frac{c_2 \cdot c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} \left[\eta \left(\frac{9c_2 \cdot c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} \eta sum3 + \frac{6c_2 \cdot c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} \right. \right. \\ \left. \left. sum2 - \frac{3c_3 sum2}{T} - 6sum2 \right) - \frac{36c_2 \cdot c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T tgz} tg7\eta sum2 + \frac{tg42}{tgz} sum1 \right] \end{aligned} \quad (94-3)$$

$$\begin{aligned} tg42 = -(tg40 + tg41 + \frac{(1-m)tg10}{(tg1tg2)^2} + \frac{12(1-m)c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T tg1^2 tg2^3} \\ tg4(1/tg1 + 1/tg2)] + \frac{36c_2 \cdot c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T tgz} tg7tg7 \end{aligned} \quad (95-3)$$

$$tg10 = -3y \left(\frac{c_3}{T} + 2 \right) tg4 + \frac{c_2c_3 \text{Exp}[c_3 / T] y}{c_4 T} (120 - 810y + 864y^2 - 264y^3) \quad (96-3)$$

$$\begin{aligned} tg41 = \frac{(1-m)\eta tg3}{(tg1 \cdot tg2)^2} \left(18 \frac{c_2c_3 \text{Exp}[c_3 / T] \eta}{c_4} \left(\frac{23 - 30\eta + 10\eta^2}{(2 - 3\eta + \eta^2)^2} \right) + \right. \\ \left. \left(\frac{12c_2c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} - \frac{6c_3}{T} - 12 \right) \left(\frac{1}{tg1} + \frac{1}{tg2} \right) \right) \end{aligned} \quad (97-3)$$

$$\begin{aligned} tg40 = \frac{m}{tg1^4} \left[\frac{c_2c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T tg1} \frac{24\eta^2(32 + 14\eta - \eta^2)}{tg1} - \frac{\eta(8\eta - 2\eta^2)}{tg1} \right. \\ \left. \left(\frac{12c_3}{T} + 24 \right) + \frac{c_2c_3 \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4 T} \eta(48 - 64\eta) + \frac{12(c_3 + 2T)(\eta - 2)\eta}{T} \right] \end{aligned} \quad (98-3)$$

همانطور که ملاحظه می‌کنید روابط استخراج شده بسیار طولانی و دارای پارامترهای فراوانی می‌باشند. البته در ابتدای این پایان نامه از این نکته به عنوان ضعف مجموعه معادلات حالت آماری یاد کردیم. لازم به ذکر است این روابط فقط برای هیدرو کربن‌های خالص برقرار بوده، و اگر بخواهیم برای یک ترکیب پیچیده عینا روابط بالا را استخراج کنیم عملا به صورت دستی امکان پذیر نبوده و این مهم به کمک برنامه نویسی کامپیوتر امکان پذیر خواهد بود.

۴- فصل چہارم: نتایج

۴-۱ معتبر سازی محاسبات

در این قسمت برای اینکه به درستی روابط و همچنین اعتبار نتایج معادله حالت PC-SAFT جهت تعیین خواص ترمودینامیکی هیدروکربنها و همچنین گاز طبیعی پی ببریم، نتایج مان را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کردیم. همچنین سعی شده تمامی ادعاهای مطرح شده، از جمله تعیین خواص ترمودینامیکی در: فشارهای بالا، دماهای پایین و فاز مایع، مواد خالص و مرکب، مواد درشت مولکول و پلیمری، هیدروکربن های سنگین با جرم مولکولی بالا، و ... را به صورت عینی اثبات کنیم. بدین منظور از دو پارامتر خطا و انحراف مطلق میانگین (AAD)^۱ که به صورت زیر تعریف می‌شود استفاده می‌کنیم:

$$Error(\%) = 100 * \frac{Property_{Experimental} - Property_{Calculate}}{Property_{Experimental}} \quad (۴-۱)$$

$$AAD(\%) = \frac{100}{N} \sum_1^N \left| \frac{Property_{Experimental} - Property_{Calculate}}{Property_{Experimental}} \right| \quad (۴-۲)$$

در این فصل بارها از این دو پارامتر جهت اعتبار سنجی محاسباتمان استفاده خواهیم کرد. مقادیر خطای مطلق را به صورت گراف ارائه کرده و مقادیر انحراف مطلق میانگین را در جداول ارزیابی ذکر می‌کنیم.

۴-۲ اعتبار سنجی محاسبات چگالی

در این قسمت محاسبات چگالی را برای هیدروکربنهای خالص (شامل هیدروکربنهای سنگین و درشت مولکول)، مخلوطهای دوتایی و سه تایی و همچنین مخلوطهایی شامل ترکیب پیچیده‌ی گاز طبیعی ارائه خواهیم کرد. دقت بالای نتایج حاصله مخصوصا در نمودارهای خطای مطلق، نشان از دقت بالای معادله PC-SAFT در تعیین دقیق چگالی مواد می‌باشد.

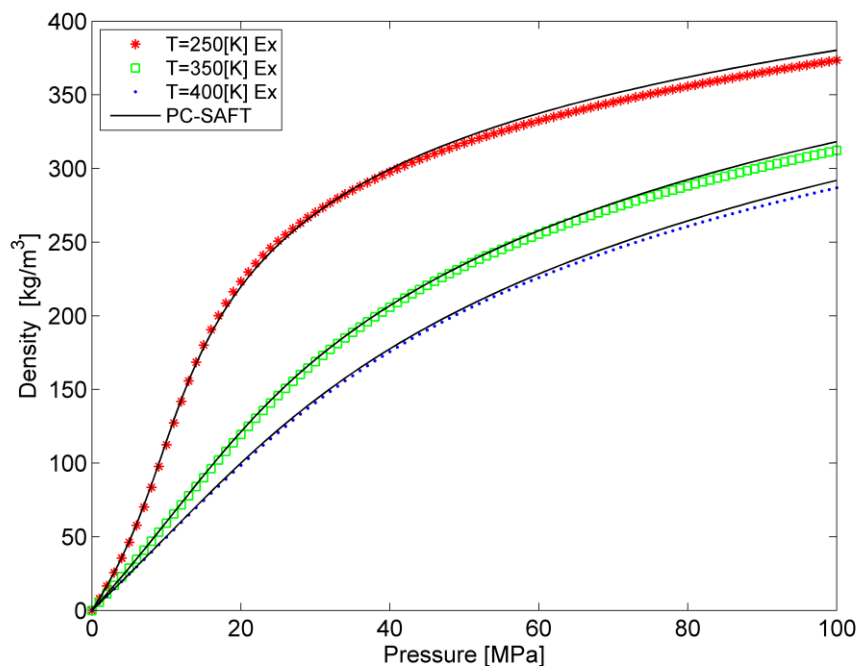
^۱ Average Absolute Deviation

۱-۲-۴ محاسبه چگالی برای هیدروکربنهای خالص

در این بخش قصد داریم به محاسبه چگالی در هیدروکربنهای خالص بپردازیم. لازم به ذکر است ضریب برهمکنش بدلیل خالص بودن ماده صفر در نظر گرفته شده است. با کاهش دما، مولکولهای ماده به هم نزدیک و چگالی افزایش می یابد که در شکلهای زیر به وضوح قابل ملاحظه است.

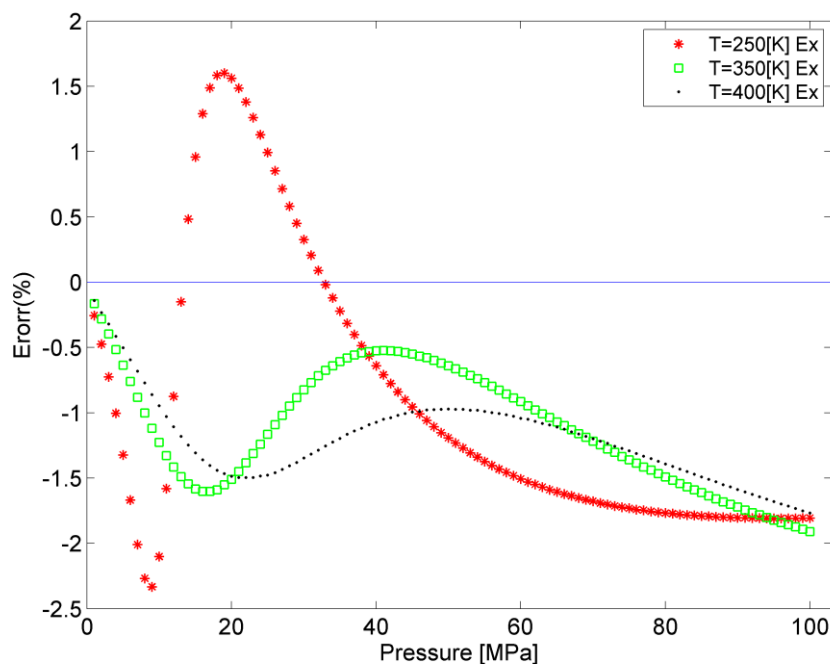
۱-۱-۲-۴ محاسبه چگالی برای متان خالص

در گذشته، جهت سادگی محاسبات در نرم افزارهای صنعتی، و بدلیل درصد مولی بالای متان در گاز طبیعی، در مدل کردن یک سیستم گازطبیعی را با متان خالص مدل می کنند. اعتبار سنجی نتایج در شکل (۱-۴) نشانگر درصد خطای محاسبات تا فشار ۱۰۰ مگاپاسکال می باشد، نشان داده شده است. این محاسبات برای ۳ حالت دمایی ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ کلوین انجام شده است. همانطور که انتظار داریم با افزایش دما چگالی، کاهش می یابد که این مهم در این شکل به وضوح قابل ملاحظه می باشد.



شکل (۱-۴) محاسبه چگالی خالص برای متان خالص

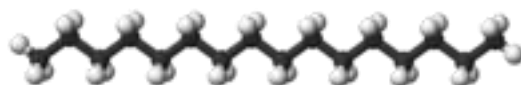
در شکل (۲-۴) درصد خطای نتایج حاصل از محاسبات در مقایسه با داده‌های معتبر NIST [۵۶] نمایش داده شده است. حداکثر خطا برای دمای ۲۵۰ کلوین برابر ۲/۳۴ و برای دمای ۳۰۰ کلوین ۱/۸۸ و برای دمای ۴۰۰ کلوین ۱/۷۸ می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود درصد خطای مطلق برای متان خالص در دمای ۲۵۰ کلوین و فشار ۱۰۰ مگاپاسکال ۱/۷۵ محاسبه شده است که نشان از دقت بالای نتایج مان می‌باشد.



شکل (۲-۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی متان خالص

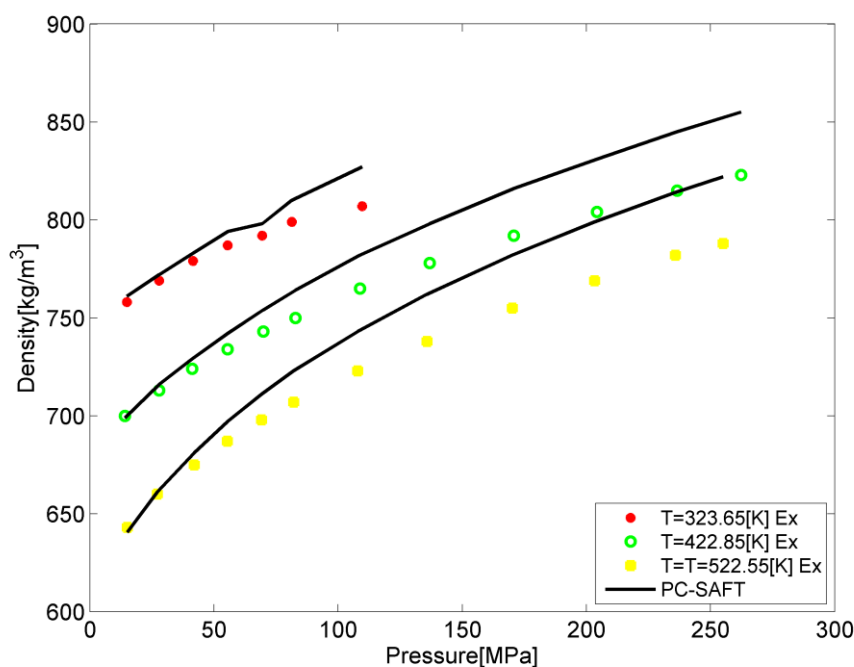
۲-۱-۲-۴ محاسبه چگالی برای هیدروکربنهای سنگین

یکی از مزایای PC-SAFT تعیین خواص ترمودینامیکی هیدروکربنهای سنگین تا C_{20} است. در این قسمت قصد داریم چگالی را برای یک آلکان سنگین به نام n-Hexadecane با وزن مولکولی g/mol ۲۲۶/۴۴۶ آن هم تا فشار ۲۶۲ مگاپاسکال محاسبه نماییم. چیزی که اکثر معادلات حالت دیگر با خطاهای بسیار زیاد از محاسبه فعل و انفعالات بین مولکولی آن ترکیب عاجزند. هگزادکان نرمال با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{34}$ به صورت شکل (۳-۴) می باشد.



شکل (۳-۴) نمایش مولکولی هگزادکان نرمال

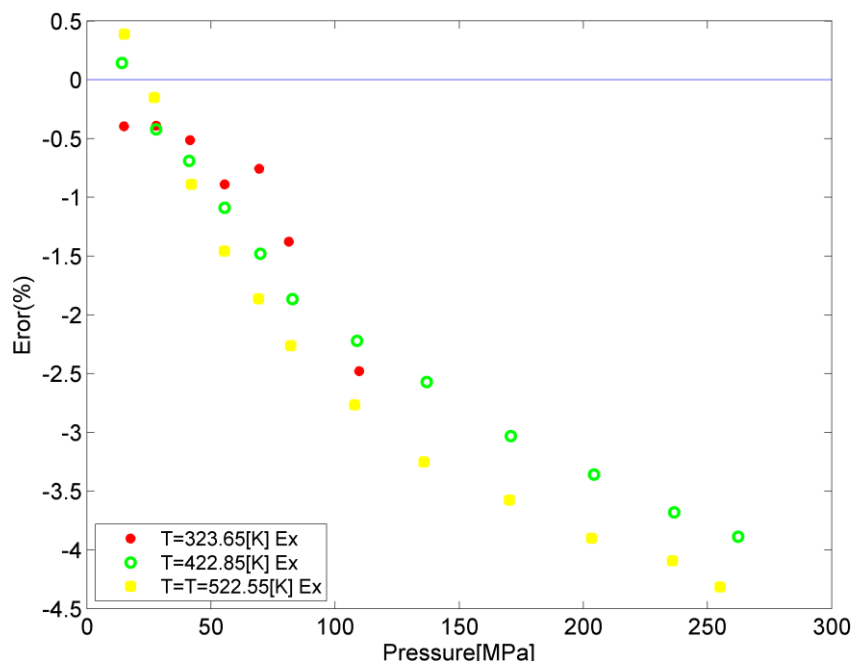
همانطور که در شکل (۳-۴) ملاحظه می‌شود چگالی برای فشارهای بالای این آلکان سنگین حدود ۸۰۰ تا 850 kg/m^3 پیش بینی شده است که دور از ذهن نبود. جهت اثبات دقت بالای معادله PC-SAFT با مراجعه به [۵۷] ملاحظه می‌شود که Yue Wu و همکاران همین محاسبات را با استفاده از معادله حالت PR با درصد انحراف مطلق میانگین ۱۵/۵ گزارش کردند. و این در حالی است که محاسبات ما این مقدار را ۱/۹۴ درصد نشان می‌دهد. محاسبات چگالی در سه دمای ۳۲۳/۶۵ کلوین، ۴۲۲/۸۵ کلوین و ۵۲۲/۵۵ کلوین در شکل (۴-۴) ارائه شده است.



شکل (۴-۴) محاسبه چگالی برای هگزادکان نرمال

بالاترین درصد خطای این محاسبات برای دما ۳۲۳/۶۵ کلوین برابر ۲/۴۷-، برای دمای ۴۲۲/۸۵ کلوین برابر ۳/۸۸- و برای دمای ۵۲۲/۵۵ کلوین برابر ۴/۳۱- می‌باشد. نمودار خطا در

شکل (۵-۴) به نشان داده شده است.

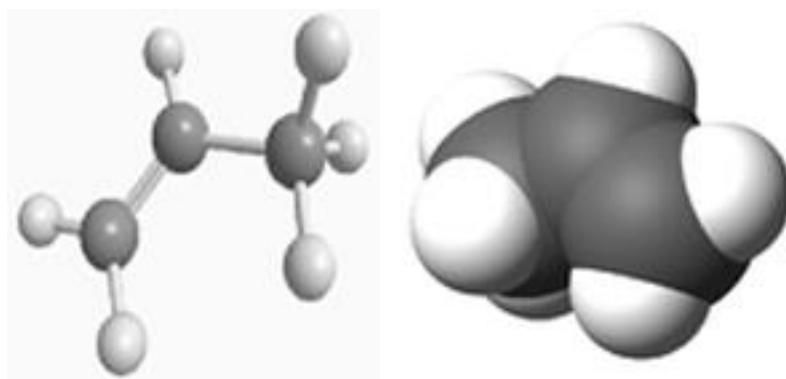


شکل (۵-۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی هگزادکان نرمال

۳-۱-۲-۴ محاسبه چگالی هیدروکربنهای درشت مولکول (پلیمری)

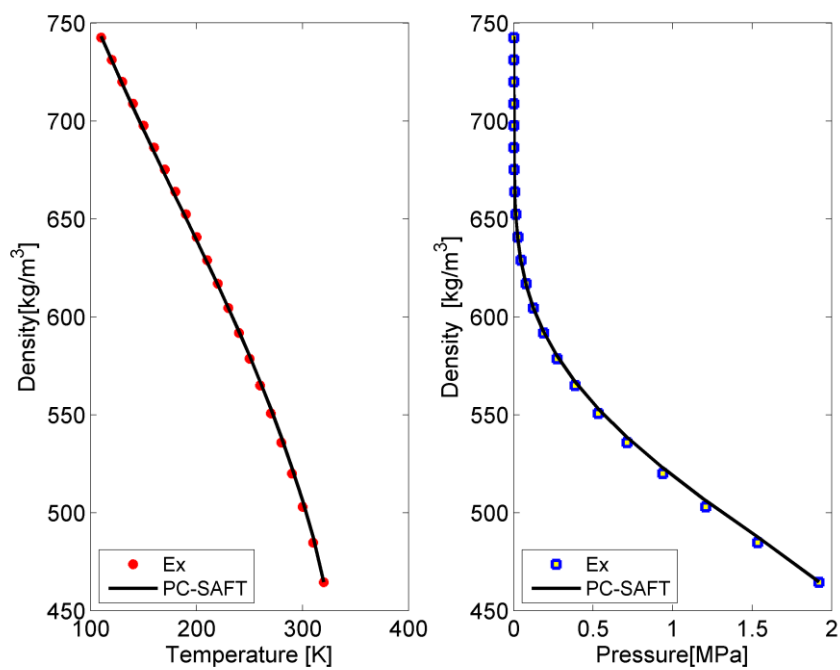
مواد درشت مولکول نظیر پلیمرها از جمله موادی هستند که به علت چگال بودن نیاز به معادلات حالتی دارند که بتواند محل قرار گیری اتمها و مولکولها و نیروهای بین سگمنت ها را به خوبی پیش بینی کند. معادله حالت PC-SAFT با در نظر گرفتن پتانسیل بین مولکولی چاه مربعی اصلاح شده قادر به محاسبه سیالات درشت مولکول می باشد. این تابع پتانسیل همانطور که در فصل سوم توضیح داده شد، مواد را نه صرفاً یک جامد (فاصله بین مولکولی صفر) نه صرفاً گاز (فاصله مولکولی بالا و انرژی برهمکنش پایین) در نظر می گیرد. لازم به ذکر است PC-SAFT بهترین معادله حالت جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی و تحلیل فاز پلیمرها می باشد [۵۸].

در این قسمت چگالی پروپیلن را در بازه دمایی ۱۰۰ تا ۳۲۰ کلوین و در محدوده فشار کمتر از دو مگاپاسکال محاسبه کردیم. پروپیلن یکی از محصولات کلیدی پتروشیمیایی است که به عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای مختلف و محصولات میانی به کار می‌رود. این پلمر پرکاربرد، با فرمول شیمیایی C_3H_6 شکل (۴-۶) و جرم مولکولی ۴۲/۰۸ یک هیدروکربن سبک ولی چگال محسوب می‌شود. داده های تجربی را از مرجع [۵۹] استخراج کردیم.

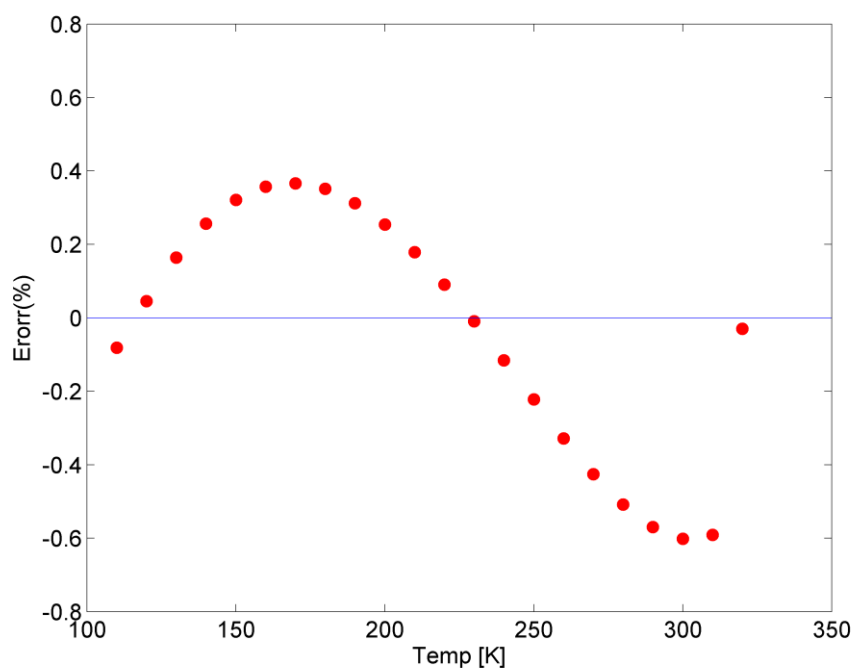


شکل (۴-۶) نمایش شکل مولکولی و فضایی پروپیلن

همانطور که در شکل (۴-۷) دیده می‌شود با اینکه محاسبه چگالی در فشار پایین و دمای بالا صورت گرفته ولی چگالی این ماده درشت مولکول، تقریباً $750 \frac{kg}{m^3}$ بوده که دو برابر چگالی متان در دمای ۲۵۰ کلوین و فشار ۱۰۰ مگاپاسکال است. این تحلیل، در مکانیک آماری بستری را فراهم می‌نماید که علت این مهم را به وضوح ملاحظه نماییم. نمودار خطای مطلق نیز در شکل (۴-۸) ارائه شده است که بیانگر خطایی در بازه ۰/۶۵ - تا ۰/۳۱ می‌باشد.



شکل (۷-۴) محاسبه چگالی برای پروپیلن



شکل (۸-۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی پروپیلن

در پایان این بخش مقادیر AAD مربوط به سه هیدروکربن خالصی که چگالی شان در قسمت قبل مورد محاسبه قرار گرفت در جدول (۱-۴) نشان داده شده است. به طور کلی شاهد آن هستیم که PC-SAFT به دما، فشار، جرم مولکولی، پلیمر بودن ماده، سبک و سنگین بودن و ... محدود نمی‌شود. این معادله حالت با بررسی دقیق بر روی خواص هر ماده نحوه کنش و واکنش های بین هر زنجیره را با دقت مناسبی مدل می‌کند.

جدول (۱-۴) درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی هیدروکربنهای خالص

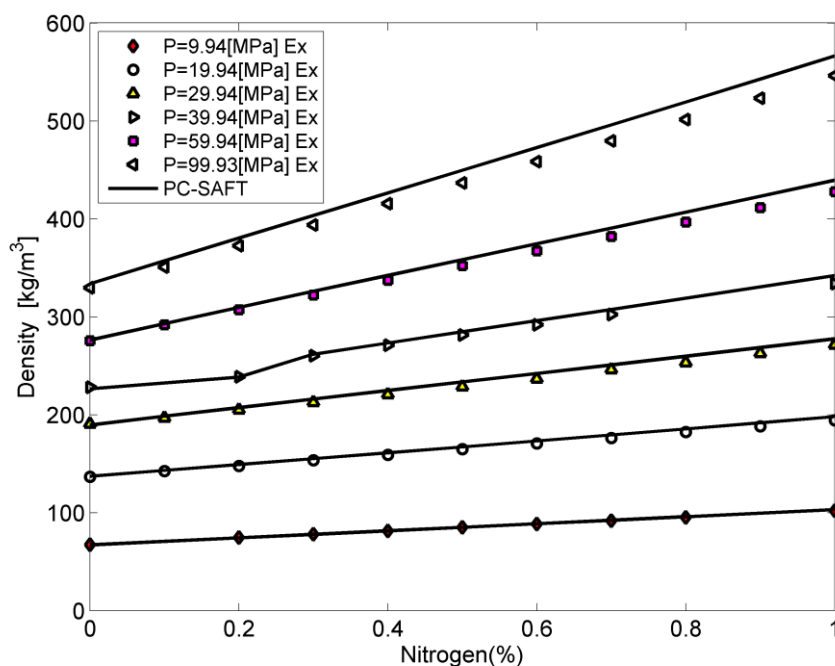
AAD (%)	P Range [MPa]	T Range [K]	Number of Data	Ref	Mixture
1.21	0-100	250-400	300	[56]	CH_4
1.94	14-262.3	323.65-522.55	32	[57]	$C_{12}H_{36}$
0.28	1.1e-6-1.91	110-320	22	[59]	C_3H_6

۲-۲-۴ محاسبه چگالی برای ترکیبات دوتایی

در معادله حالت PC-SAFT قادر هستیم هر درصد ترکیبی که مدنظرمان می‌باشد را مورد تحلیل قرار دهیم. بعضی از معادلات حالات نظیر AGA [۶۰-۶۱] محدودیت ترکیب دارند. مثلاً نمیتوان خواص ترمودینامیکی را برای ترکیب دوتایی که متان در آن سهمی ندارد حساب کرد. یا فقط در ترکیباتی کاربرد دارد که متان حداقل ۵۰ درصد ترکیب را تشکیل دهد. ولی خوشبختانه PC-SAFT این محدودیت را ندارد. ما قادر هستیم برای هر ترکیب دوتایی یا چند تایی با هر درصد ترکیبی خواص ترمودینامیکی را محاسبه نماییم. در این بخش ترکیبات متفاوتی را در بازه های دمایی و فشاری دلخواه بررسی کرده و نمودار چگالی و درصد خطا را برای هر یک ترسیم می‌نماییم.

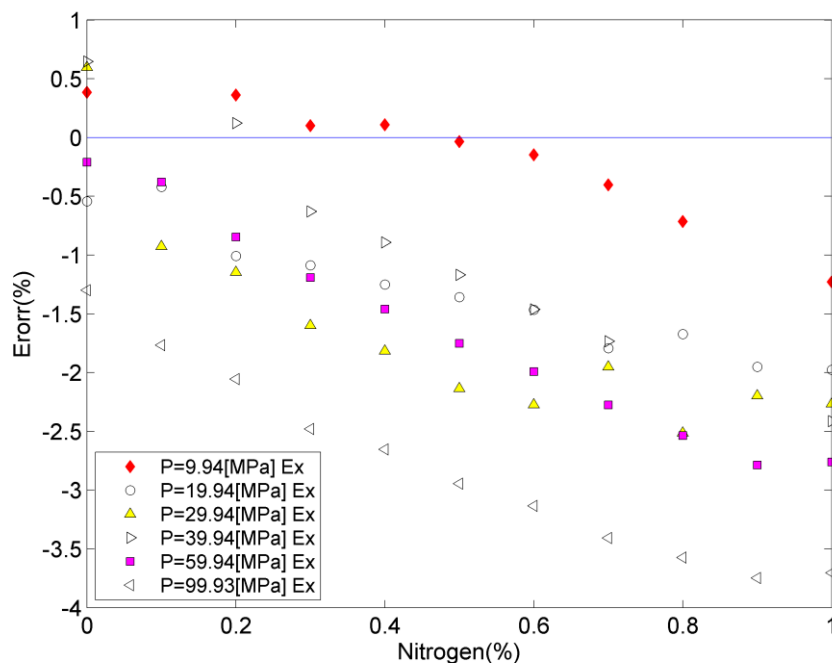
۱-۲-۲-۴ محاسبه چگالی ترکیب دوتایی متان-نیتروژن

در ابتدا محاسبه چگالی ترکیبات دوتایی را بررسی می‌کنیم. همانطور که در شکل (۹-۴) ملاحظه می‌کنید ترکیب دوتایی متان-نیتروژن به صورت $(1-x)CH_4 + xN_2$ بررسی می‌شود. محاسبه چگالی این ترکیب در دمای ثابت ۳۲۳/۱۵ کلین و در بازه‌ی فشار ۱۰ تا ۱۰۰ مگاپاسکال به ازای تغییرات جزء مولی نیتروژن انجام شده است. این شکل همخوانی و پوشش مناسب نتایج معادله حالت PC-SAFT با داده‌های تجربی را ارائه می‌کند. لازم به ذکر است که محور افقی نمایانگر تغییرات جزء مولی نیتروژن از صفر تا یک در این ترکیب دوتایی می‌باشد. توجه شود که پارامتر دودویی را برای این ترکیب ۰/۰۳۰۷ در نظر گرفته ایم.



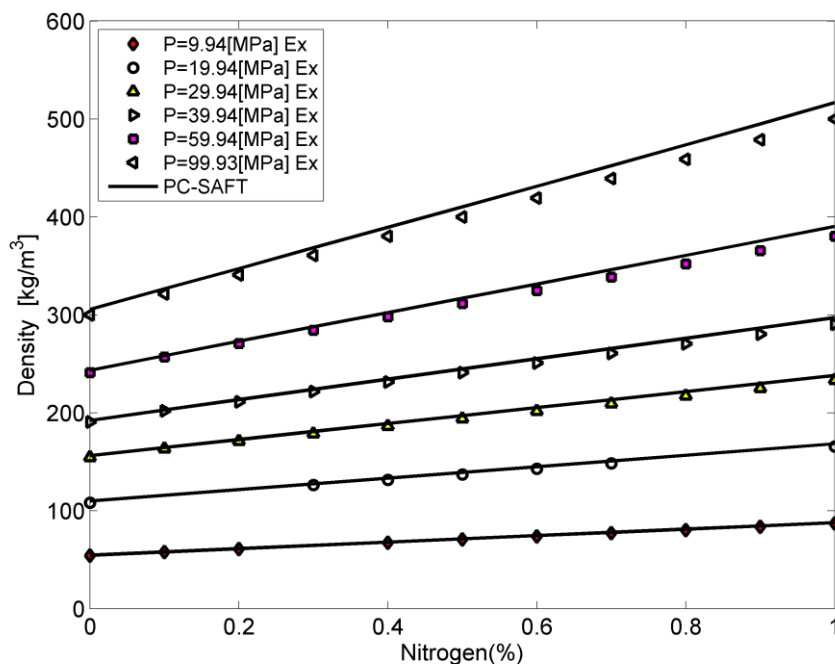
شکل (۹-۴) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی متان-نیتروژن در دمای ۳۲۳/۱۵ کلین

شکل (۴-۱۰) خطای مطلق ترکیب دوتایی متان- نیتروژن را در دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین نشان می‌دهد. همچنین بازه فشار از ۹/۹۴ تا ۹۹/۹۳ مگاپاسکال در نظر گرفته شده‌است. همانطور که ملاحظه می‌شود درصد خطای مطلق در مقایسه با داده های تجربی [۶۲] مقادیری بین ۳/۶- و ۰/۶+ می‌باشد.



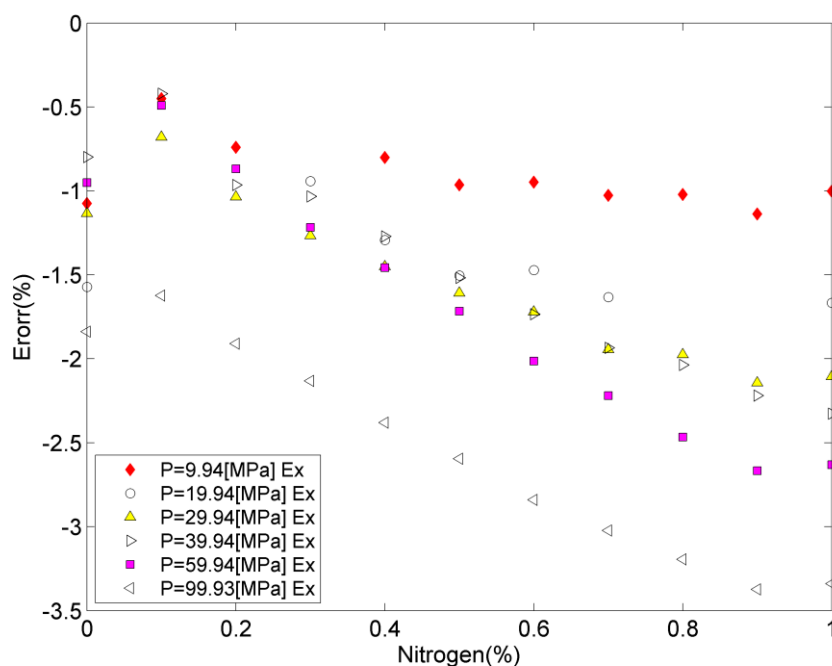
شکل (۴-۱۰) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی متان - نیتروژن در دمای ۳۲۳/۱۵ کلوین

در شکل (۴-۱۱) همین روند را برای دمای ۳۷۵/۱۵ کلوین انجام دادیم و نتایج را ارائه کردیم. بدلیل افزایش دما چگالی کل کاهش پیدا می‌کند.



شکل (۴-۱۱) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی متان-نیتروژن در دمای ۳۷۵/۱۵ کلوین

همچنین شکل (۴-۱۲) خطای مطلق ترکیب دوتایی متان- نیتروژن را در دمای ۳۷۵/۱۵ کلوین نشان می‌دهد. همچنین بازه فشار از ۹/۹۴ تا ۹۹/۹۳ مگاپاسکال در نظر گرفته شده‌است. همانطور که ملاحظه می‌شود درصد خطای مطلق در مقایسه با داده های تجربی [۶۲] مقادیری بین ۳/۴- و ۵۸/۰ می‌باشد.



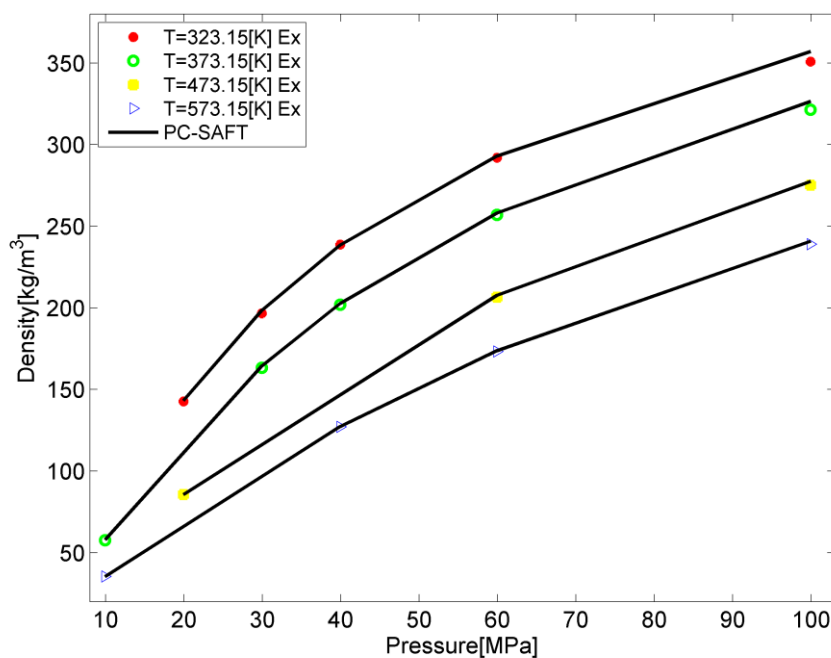
شکل (۴-۱۲) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی متان - نیتروژن در دمای ۳۷۵/۱۵ کلین

در جدول (۴-۲) مقادیر AAD مربوط به ترکیب متان- نیتروژن که چگالی شان در قسمت قبل مورد محاسبه قرار گرفت نشان داده شده است. به طور کلی شاهد آن هستیم که PC-SAFT قادر است دامنه کاملی از درصد ترکیب از ۰ تا ۱۰۰ را تحلیل کند.

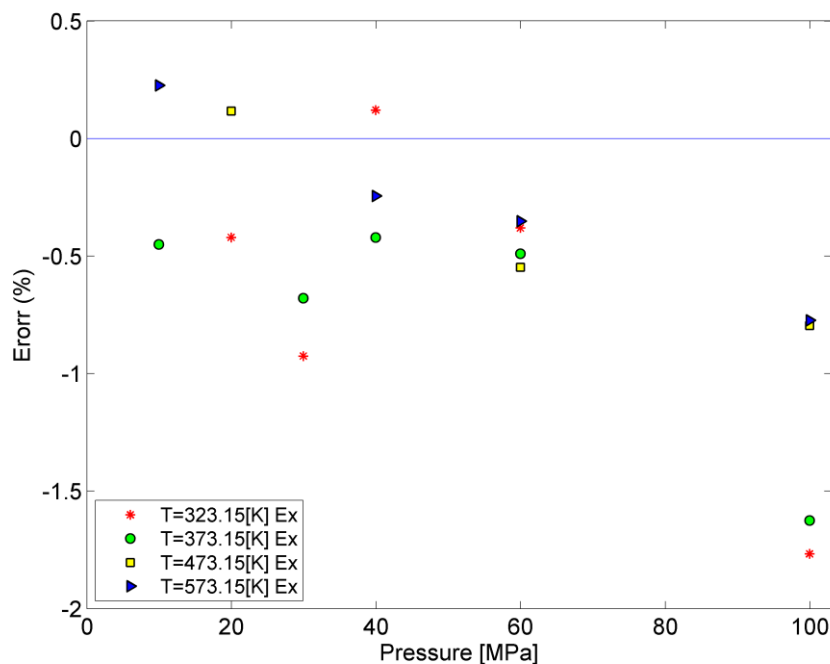
جدول (۴-۲) درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی ترکیب دوتایی متان- نیتروژن

AAD(%)	N	T [K]	P Range [MPa]	Range X_i	Reference	Mixture
1.56	61	323.15	9.94-99.93	0-1	[62]	$CH_4 + N_2$
1.63	61	373.15	9.94-99.93	0-1	[62]	$CH_4 + N_2$

در شکل (۴-۱۳) چگالی ترکیب متان- نیتروژن را با شکل ترکیبی $0.9CH_4 + 0.1N_2$ یعنی در یک جزء مولی مشخص نشان داده شده است. خطوط دما ثابت دماهای ۳۲۳/۱۵ کلوین، ۳۷۳/۱۵ کلوین، ۴۷۳/۱۵ کلوین و ۵۷۳/۱۵ کلوین را نشان می‌دهد. فشار ترکیب نیز از ۰ تا ۱۰۰ مگاپاسکال متغیر است. همچنین در ادامه شکل (۴-۱۴) بیانگر خطای مطلق در مقایسه با داده های آزمایشگاهی است. این نمودار نشان می‌دهد که حتی در فشار های نزدیک ۱۰۰ مگاپاسکال بیشینه خطای بدست آمده کمتر از ۲ درصد می‌باشد. ضمناً AAD این محاسبه نیز ۰/۶۰ درصد تعیین گردید.



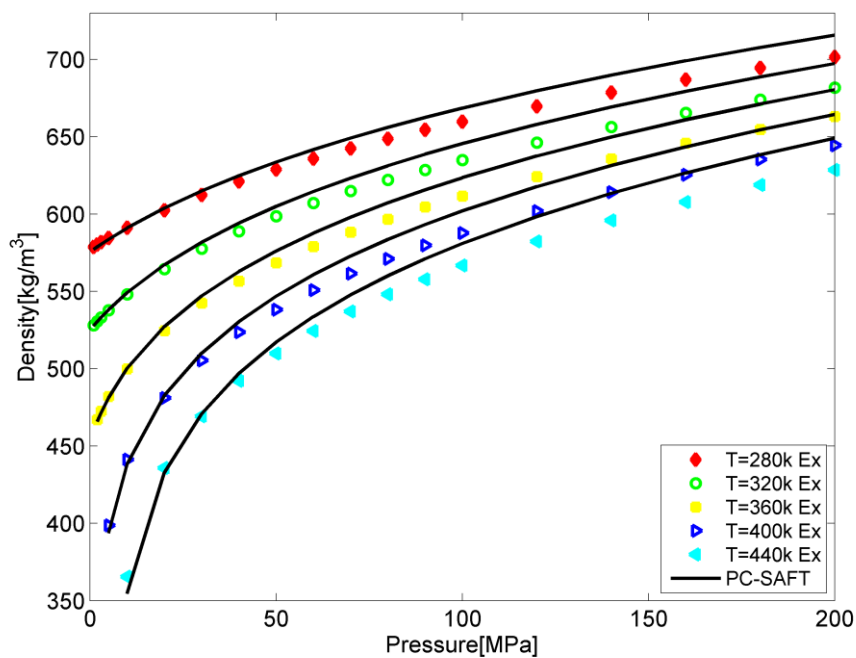
شکل (۴-۱۳) محاسبه چگالی برای ترکیب متان- نیتروژن $0.9CH_4 + 0.1N_2$



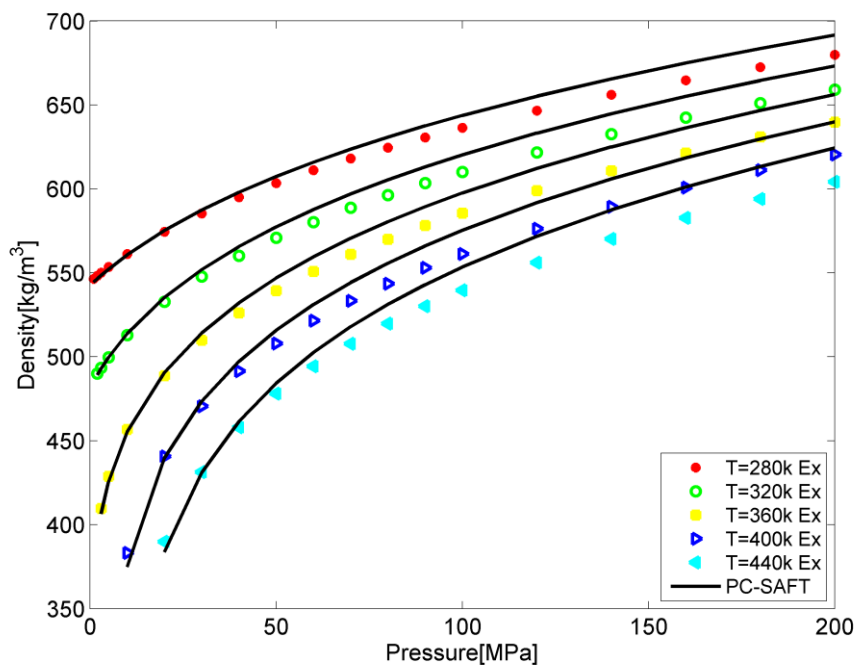
شکل (۴-۱۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب متان- نیتروژن

۴-۲-۲-۲ محاسبه چگالی ترکیب دوتایی پروپان- بوتان

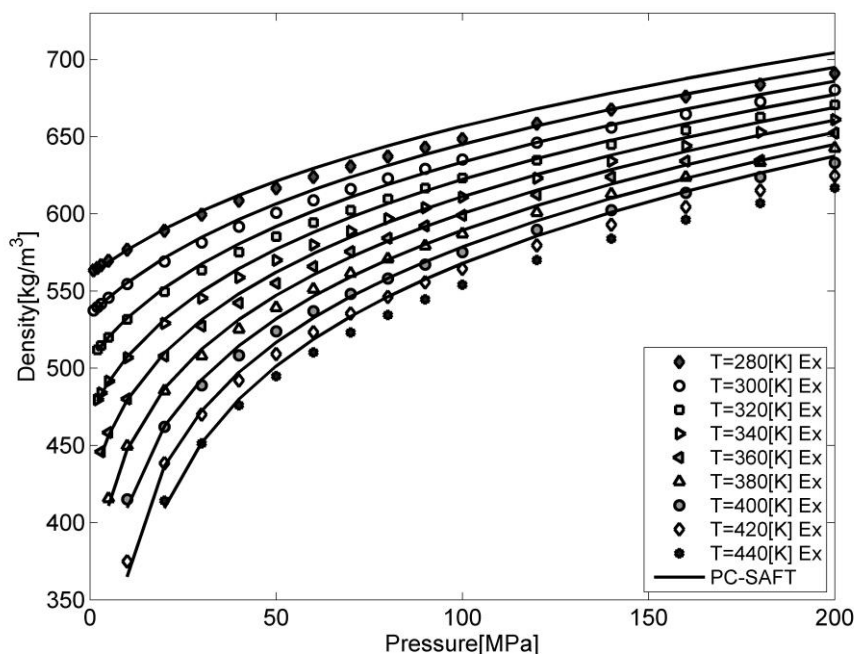
در این بخش چگالی ترکیب دو تایی پروپان- بوتان را ملاحظه می‌کنید. چگالی این ترکیب به صورت $0.5021C_3H_8 + 0.4979C_4H_{10}$ و $0.2729C_3H_8 + 0.7271C_4H_{10}$ و $0.7308C_3H_8 + 0.2692C_4H_{10}$ در فشارهای بالا تا ۲۰۰ مگا پاسکال محاسبه شده است. همچنین مقادیر [۶۳] با مقایسه شده اند. شکل (۴-۱۵)، شکل (۴-۱۶) و شکل (۴-۱۷) نشانگر دقت بالای معادله حالت PC-SAFT در تعیین چگالی ترکیبات دو-دویی در فشارهای بالا می‌باشد. در این ترکیب نیز جهت اعمال سهم نیروهای بین مولکولی بین دو عنصر پروپان و بوتان مقدار عددی ۰/۰۰۰۳۴ به عنوان پارامتر برهمکنش دودویی برایشان لحاظ شده است.



شکل (۴-۱۵) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی پروپان- بوتان $0.2729C_3H_8 + 0.7271C_4H_{10}$

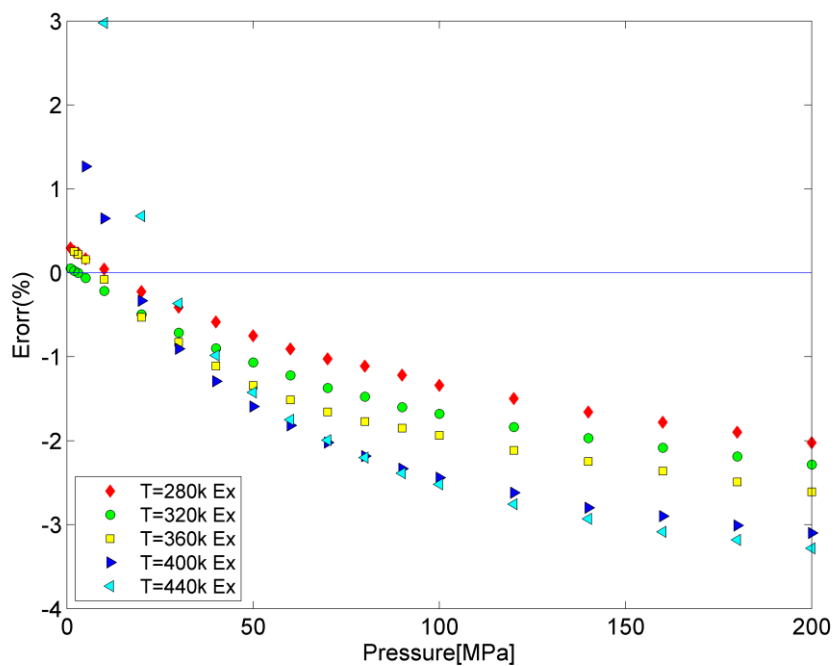


شکل (۴-۱۶) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی پروپان- بوتان $0.7308C_3H_8 + 0.2692C_4H_{10}$

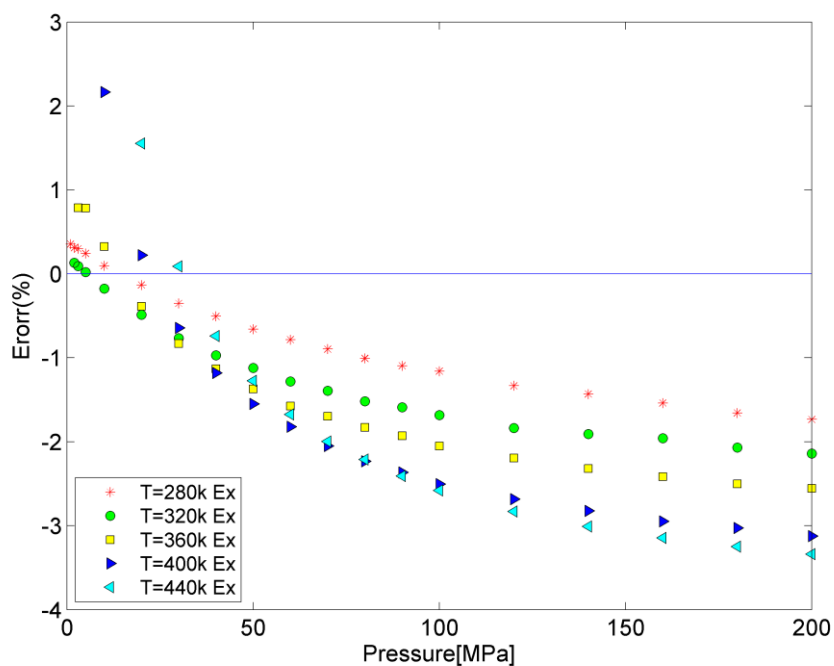


شکل (۴-۱۷) محاسبه چگالی برای ترکیب دوتایی پروپان- بوتان $0.5021C_3H_8 + 0.4979C_4H_{10}$

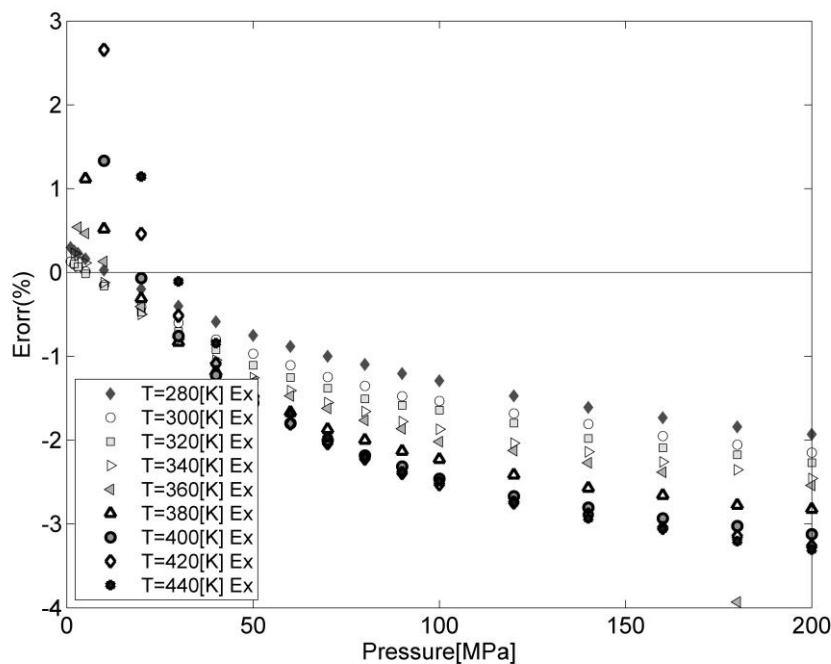
تا کنون این محاسبات با استفاده از PC-SAFT برای ترکیب دو-دویی آن هم در فشارهای بالا محاسبه نشده است ولی تشابه رفتار معادله حالت PC-SAFT در این مطالعه و پاسخهای آقای Yue Wu و همکاران [۵۷] برای مواد خالص هیدرو کربنی سنگین نظیر $C_{19}H_{40}$ و $C_{20}H_{42}$ می تواند این اطمینان را حاصل کند که محاسبات ما نیز منطقی و قابل قبول است. در ادامه شکل (۴-۱۸) ، شکل (۴-۱۹) و شکل (۴-۲۰) خطای مطلق این سه ترکیب را نشان می دهد. برای ترکیب $0.2729C_3H_8 + 0.7271C_4H_{10}$ درصد خطا در بازه ۳ تا ۳/۳- و برای ترکیب $0.7308C_3H_8 + 0.2692C_4H_{10}$ مقداری مابین ۲/۳ تا ۳/۳- و در نهایت برای ترکیب ۲/۸۵ تا ۳/۱۶- بدست آمده است.



شکل (۱۸-۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی پروپان - بوتان $0.2729C_3H_8 + 0.7271C_4H_{10}$



شکل (۱۹-۴) خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی پروپان - بوتان $0.7308C_3H_8 + 0.2692C_4H_{10}$



شکل (۴-۲۰) درصد خطا برای محاسبه چگالی ترکیب دوتایی پروپان - بوتان $0.5021C_3H_8 + 0.4979C_4H_{10}$

در جدول (۴-۳) نیز مقدار AAD را برای سه ترکیب مشابه ولی با جزء مولی های متفاوت نمایش داده شده است. در آن مطالعه آقای Yue Wu و همکاران به وضوح نشان دادند رفتار PC-SAFT به مراتب از معادلات حالت PR و SRK از دقت بالاتری برخوردار است.

جدول (۴-۳) درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی ترکیب دوتایی پروپان-بوتان

AAD(%)	N	P [MPa]	T Range [K]	Refer ence	Mixture
1.10	87	0-200	280-440	[63]	$0.2729C_3H_8 + 0.7271C_4H_{10}$
1.50	83	0-200	280-440	[63]	$0.7308C_3H_8 + 0.2692C_4H_{10}$
1.10	151	0-200	280-440	[63]	$0.5021C_3H_8 + 0.4979C_4H_{10}$

۳-۲-۴ محاسبه چگالی ترکیبات چندتایی شبیه گاز طبیعی

ترکیباتی که در جدول (۴-۴) ملاحظه می‌شود ترکیبات مختلفی از ۵ مخلوط پیچیده گاز طبیعی می‌باشد. این جدول نشاندهنده جزء مولی ترکیباتی است که در این قسمت بررسی خواهد شد. در این بررسی حداکثر ۱۴ عنصر از ۲۱ عنصر گاز طبیعی مورد تحلیل قرار می‌گیرد که نزدیک‌ترین داده آزمایشگاهی در دسترس جهت تعیین دقت PC-SAFT می‌باشد. در این جدول همانطور که ملاحظه می‌شود عناصر غیر هیدرو کربنی نظیر اکسیژن، دی اکسید کربن و هلیوم وجود دارد که مسلماً چگالی آنها هم باید محاسبه شده و در معادله لحاظ شود.

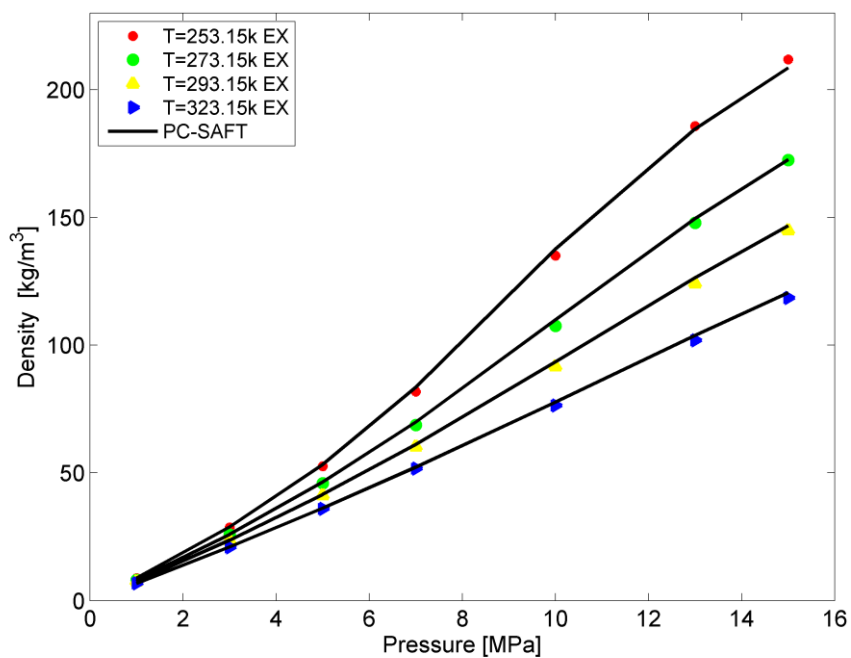
جدول (۴-۴) درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات چگالی گاز طبیعی

Component	NG1	NG2	NG3	NG4	NG5
CH_4	90.362	98.352	92.436	90.991	89.982
C_2H_6	5.708	0.511	1.285	2.949	3.009
C_3H_8	1.124	0.153	0.348	1.513	1.506
C_4H_{10}	0.169	0.031	0.046	0.755	0.753
$i-C_4H_{10}$	0.301	0.021	0.041	0.755	0.752
C_5H_{12}	0.029	0.011	0.014	0.304	0.3
$i-C_5H_{12}$	0.059	0.008	0.015	0.299	0.3
C_6H_{14}	0.058	0.005	0.012	-	-
C_7H_{16}	0.035	0.001	-	-	-
C_8H_{18}	0.008	0.0003	-	-	-
He	0.015	-	-	-	-
O_2	0.011	-	-	-	-

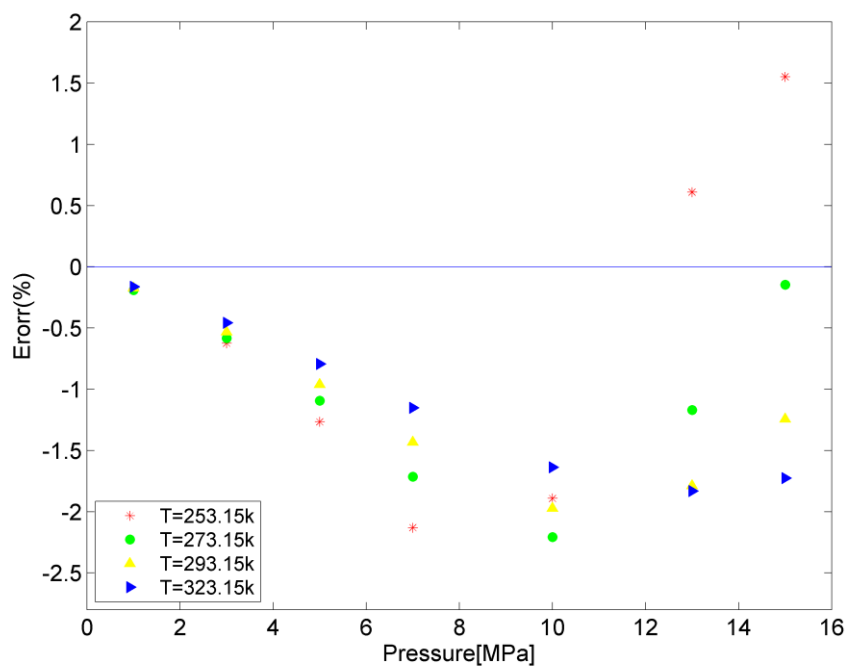
ادامه از صفحه قبل					
Component	NG1	NG2	NG3	NG4	NG5
CO_2	0.647	0.066	0.052	0.403	1.701
N_2	1.474	0.841	5.751	2.031	1.697

۱-۳-۲-۴ محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG1

برای گاز طبیعی NG1، با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۴) چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۵ مگاپاسکال و برای حالت های دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین، ۲۷۳/۱۵ کلوین، ۲۹۳/۱۵ کلوین و ۳۲۳/۱۵ کلوین محاسبه شده است. شکل (۴) محاسبات چگالی را برای این مخلوط در دماهای ثابت نشان می دهد. شکل (۴-۲۲) درصد خطای مقایسه شده با داده های آزمایشگاهی را برای این ترکیب نشان می دهد. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین برابر با ۲/۱۱-، برای حالت دما ثابت ۲۷۳/۱۵ برابر با ۲/۱۸، برای حالت دما ثابت ۲۹۳/۱۵ کلوین برابر با ۲/۰۹- و برای حالت دما ثابت ۳۲۳/۱۵ کلوین ۱/۷۵- می باشد.



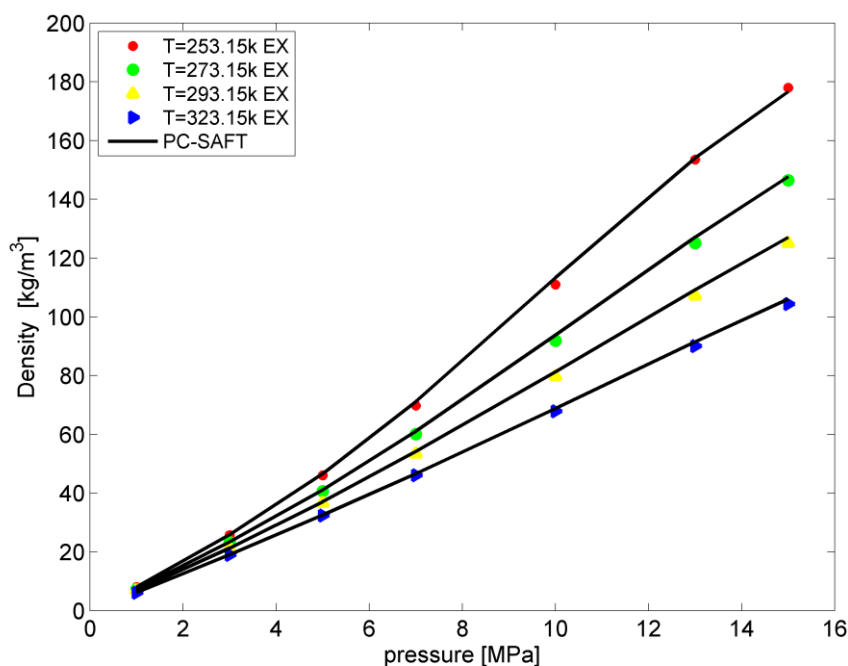
شکل (۴-۲۱) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG1



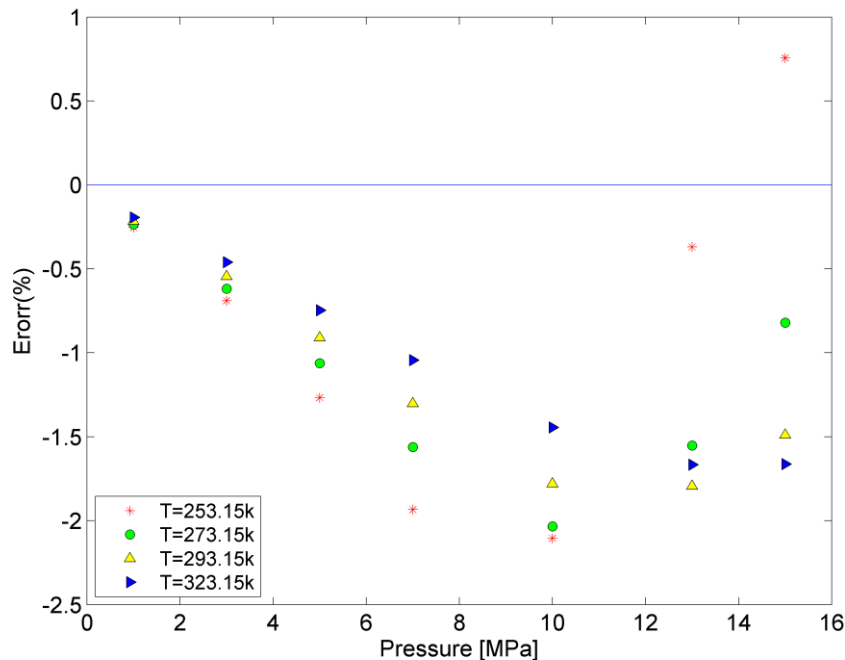
شکل (۴-۲۲) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG1

۲-۳-۲-۴ محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG2

برای گاز طبیعی NG2، با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۴) چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۵ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین، ۲۷۳/۱۵ کلوین، ۲۹۳/۱۵ کلوین و ۳۲۳/۱۵ کلوین محاسبه شده است. شکل (۴) محاسبات چگالی را برای این مخلوط در دماهای ثابت نشان می‌دهد. شکل (۴-۲۱) درصد خطای مقایسه شده با داده های آزمایشگاهی را برای این ترکیب نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین برابر با ۲/۱۷-، برای حالت دما ثابت ۲۷۳/۱۵ برابر با ۲/۰۳-، برای حالت دما ثابت ۲۹۳/۱۵ کلوین برابر با ۱/۷۳- و برای حالت دما ثابت ۳۲۳/۱۵ کلوین ۱/۶۵- می‌باشد.



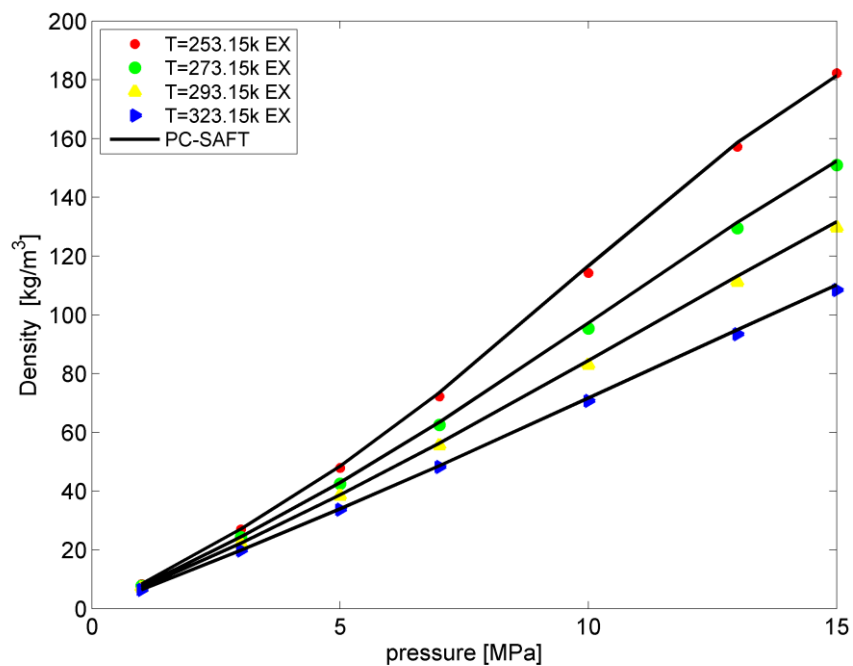
شکل (۴-۲۳) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG2



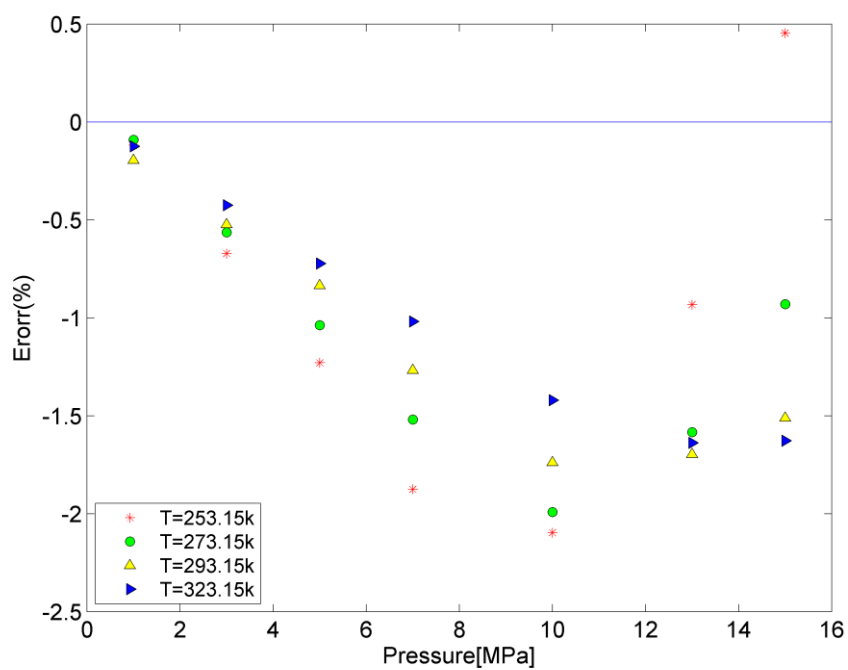
شکل (۴-۲۱) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG2

۳-۳-۲-۴ محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG3

برای گاز طبیعی NG3، با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۴) چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۵ مگاپاسکال و برای حالت های دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین، ۲۷۳/۱۵ کلوین، ۲۹۳/۱۵ کلوین و ۳۲۳/۱۵ کلوین محاسبه شده است. شکل (۴-۲۲) محاسبات چگالی را برای این مخلوط در دماهای ثابت نشان می دهد. شکل (۴-۲۳) درصد خطای مقایسه شده با داده های آزمایشگاهی را برای این ترکیب نشان می دهد. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین برابر با ۲/۱۳-، برای حالت دما ثابت ۲۷۳/۱۵ برابر با ۱/۹۵-، برای حالت دما ثابت ۲۹۳/۱۵ کلوین برابر با ۱/۷۱- و برای حالت دما ثابت ۳۲۳/۱۵ کلوین ۱/۴۵- می باشد.



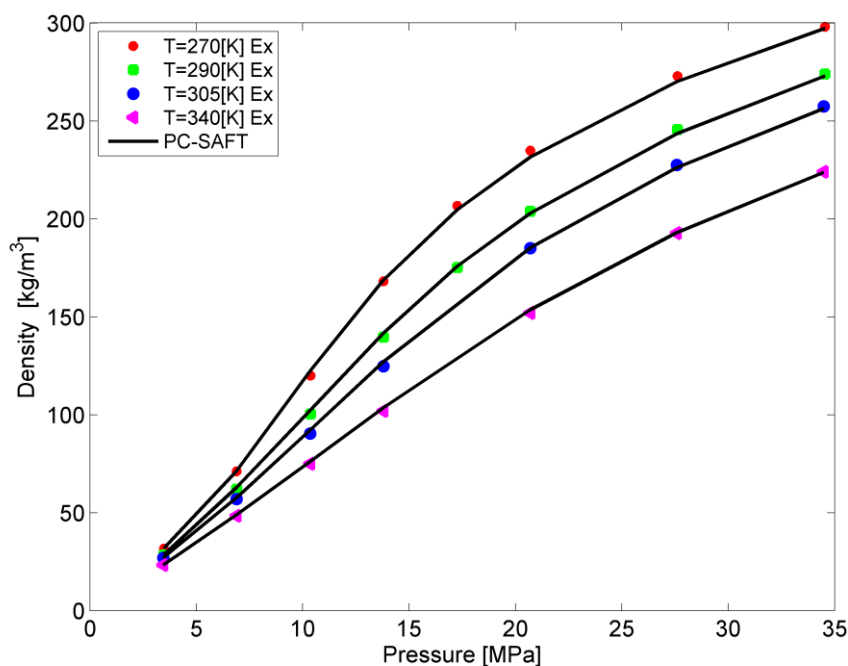
شکل (۴-۲۲) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG3



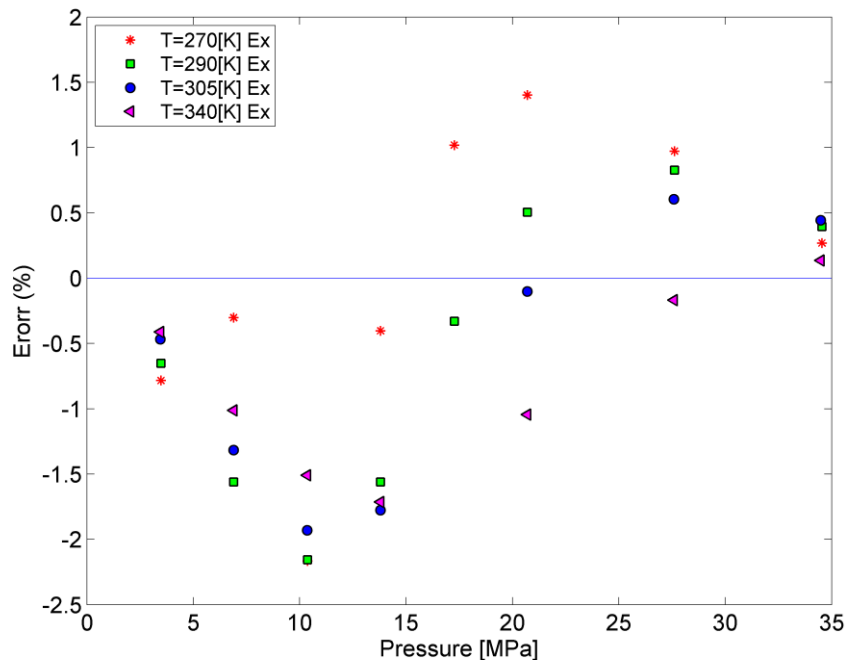
شکل (۴-۲۳) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG3

۴-۳-۲-۴ محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG4

برای گاز طبیعی NG4، با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۴) چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۳۵ مگاپاسکال و برای حالت های دما ثابت ۲۷۰ کلوین، ۲۹۰ کلوین، ۳۰۵ کلوین و ۳۴۰ کلوین محاسبه شده است. شکل (۲۴-۴) محاسبات چگالی را برای این مخلوط در دماهای ثابت نشان می دهد. شکل (۲۵-۴) درصد خطای مقایسه شده با داده های آزمایشگاهی را برای این ترکیب نشان می دهد. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۷۰ کلوین برابر با ۱/۴۸، برای حالت دما ثابت ۲۹۰ برابر با ۲/۱۸، برای حالت دما ثابت ۳۰۵ کلوین برابر با ۱/۸۹ و برای حالت دما ثابت ۳۴۰ کلوین ۱/۶۱- می باشد.



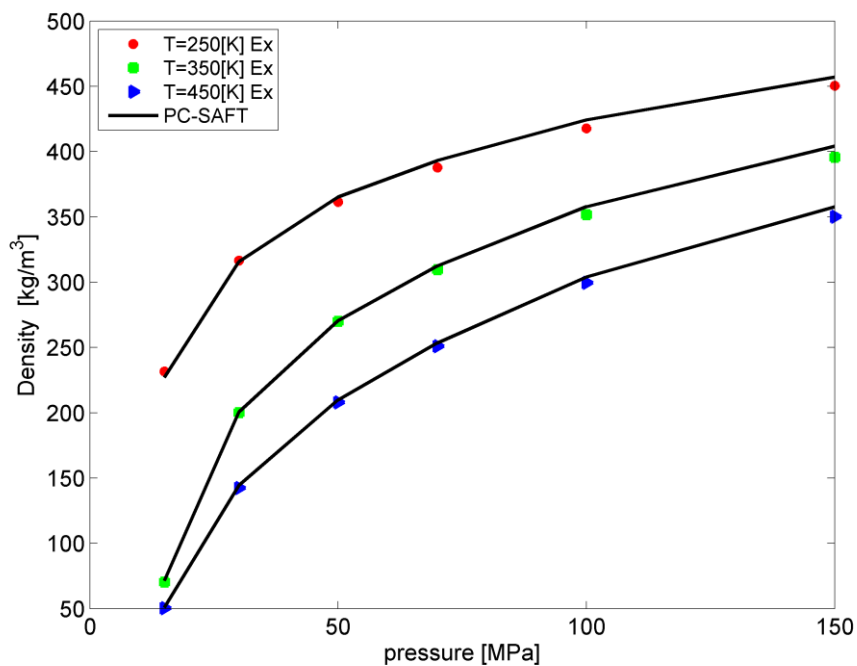
شکل (۲۴-۴) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG4



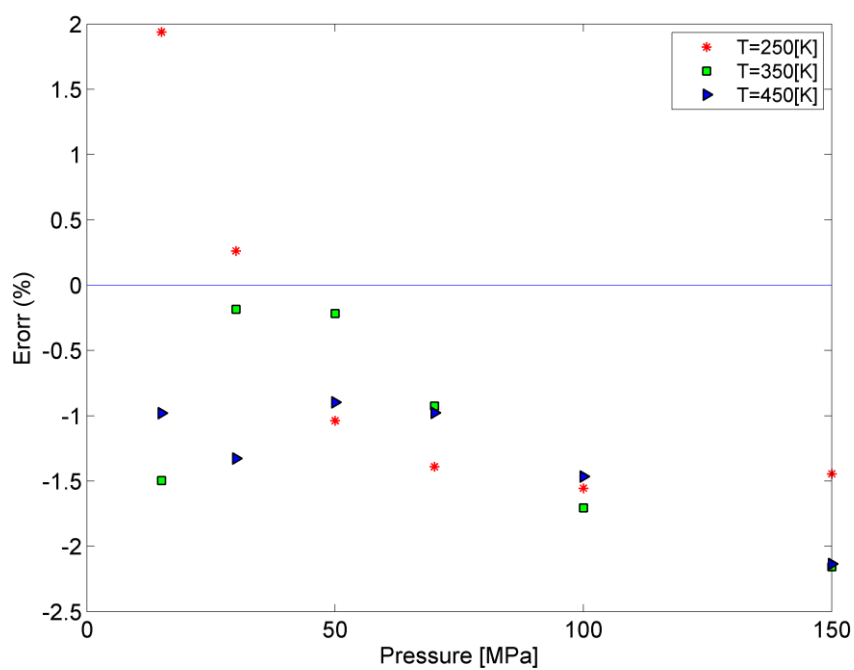
شکل (۴-۲۵) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG4

۵-۳-۲-۴ محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG5

برای گاز طبیعی NG5، با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۴) چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۳۵ مگاپاسکال و برای حالت های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۳۵۰ کلوین و ۴۵۰ کلوین محاسبه شده است. شکل (۴-۲۶) محاسبات چگالی را برای این مخلوط در دما پهای ثابت نشان می دهد. شکل (۴-۲۷) درصد خطای مقایسه شده با داده های آزمایشگاهی را برای این ترکیب نشان می دهد. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۱/۴۸-، برای حالت دما ثابت ۳۵۰ برابر با ۲/۲۱-، برای حالت دما ثابت ۴۵۰ کلوین برابر با ۱/۲۰- می باشد.



شکل (۲۶-۴) محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG5



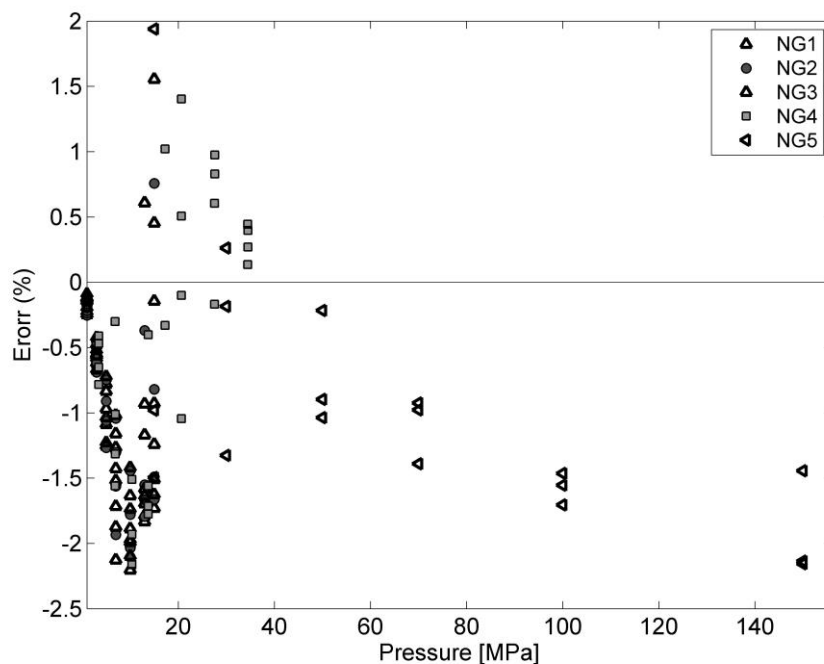
شکل (۲۷-۴) درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG5

جهت اعتبار سنجی دقیق و منطقی محاسبات انجام شده برای چگالی ترکیبات شبیه گاز طبیعی جدول (۵-۴) که شامل AAD ترکیبات مورد بحث ارائه گردیده است. همانطور که مشاهده می شود در بازه گسترده ای از دما و همچنین در فشارهای پایینتر از ۱۵ مگاپاسکال برای NG1 تا NG3 و همچنین فشارهایی تا ۱۵۰ مگاپاسکال برای NG% درصد انحراف مطلق میانگین کمتر از ۱/۳ بوده که این مصدق دقت بالای نتایج PC-SAFT می باشد.

جدول (۵-۴) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه چگالی گاز طبیعی

AAD(%)	N	T Rang[K]	P Range[MPa]	Reference	Mixture
1.11	28	253.15-323.15	1-15	[64]	NG1
1.09	28	253.15-323.15	1-15	[64]	NG2
1.06	28	253.15-323.15	1-15	[64]	NG3
0.93	30	270-340	2-35	[65]	NG4
1.22	18	250-450	1-150	[66]	NG5

در انتها، توسط شکل (۴-۲۸) نموداری کلی از درصد خطای ترکیبات NG1 تا NG5 ترسیم شده است. درصد خطای مطلق این نمودار مابین ۲ و ۲/۳۵- می باشد. گاز NG5 بدلیل فشار بالاتر و دورتر بودن از وضعیت ایده آل درصد خطای بیشتر از بقیه گازها دارد.



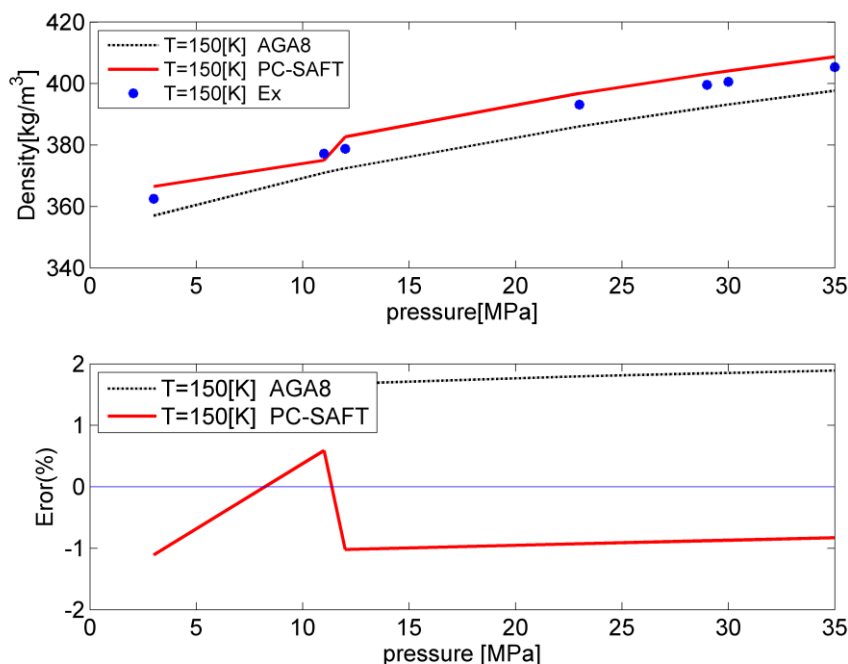
شکل (۴-۲۸) درصد خطا برای ترکیبات شبیه گاز طبیعی

۴-۲-۴ مقایسه نتایج معادله حالت PC-SAFT با AGA8 در محاسبه چگالی

همانطور که قبلاً اشاره شد تعیین خواص ترمودینامیکی در دماهای پایین یا به عبارتی فاز مایع و دوفازی از ویژگی های منحصر به فرد PC-SAFT می باشد. این بدان معناست که معادله حالت PC-SAFT پاسخی به مراتب قابل قبولتر نسبت به دیگر معادلات خواهد داشت.

در این بخش قصد داریم چگالی متان خالص را در دمای ۱۵۰ کلوین با استفاده از دو معادله حالت PC-SAFT و AGA8 محاسبه کنیم. شکل (۴-۲۹) نشان میدهد که معادله حالت PC-SAFT در مقایسه با داده های آزمایشگاهی [۵۶] پاسخی دقیق تر از معادله حالت AGA8 خواهد داشت. بدلیل عدم پوشش دماهای پایین تر توسط معادله حالت AGA8 قادر به مقایسه با داده های بیشتری نبودیم. ولی همین

شکل هم به وضوح نشان می‌دهد در دمای ثابت ۱۵۰ کلوین هرچه فشار بیشتر میشود خطای AGA8 صعودی ولی خطای PC-SAFT در بازه ۱ تا ۱- درصد متغیر است.



شکل (۴-۲۹) مقایسه چگالی متان خالص با استفاده از دو معادله حالت PC-SAFT و AGA8

۳-۴ اعتبارسنجی محاسبات آنتالپی

در این قسمت قصد داریم با توجه به روابط استخراج شده از فصل ۳، افزایش آنتالپی را در فرآیند فشار ثابت محاسبه کنیم. این محاسبات با نتایج و داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده و درصد انحراف میانگین مقایسه شده است.

این محاسبات برای متان خالص، ترکیب دوتایی متان - اتان، متان - نیتروژن، ترکیب سه تایی متان - اتان - نیتروژن و یک مخلوط پیچیده شبیه گاز طبیعی ارائه می‌شود. روند محاسبات بدین گونه است که در نقطه ورودی، با اطلاع دقیق از دما، فشار و جزء مولی ترکیب آنتالپی محاسبه شده است. سپس در نقطه

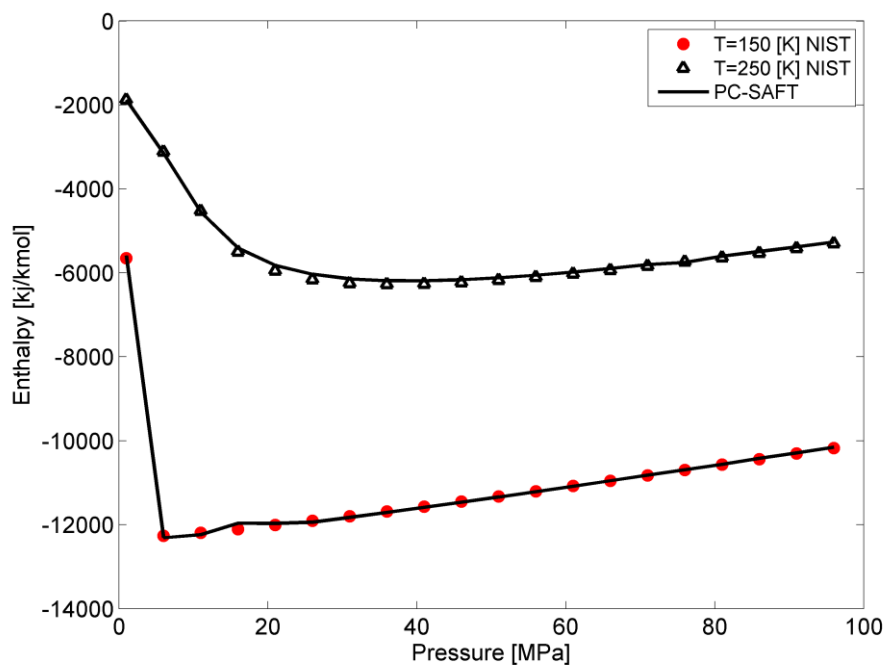
خروج با مشخص بودن دما، جزء مولی و با توجه به اینکه فرآیند فشار ثابت بوده و فشار ورود و خروج برابرند آنتالپی محاسبه شده و اختلاف این آنتالپی دو نقطه را به عنوان افزایش آنتالپی گزارش می‌کنیم. محاسباتی که قرار است در این بخش انجام شود در جدول (۴-۶) به طور کامل ارائه شده‌است. ذکر این نکته لازم است که در بخش اول آنتالپی مطلق برای متان خالص و در قسمت های بعدی افزایش آنتالپی مورد محاسبه قرار گرفته‌است.

جدول (۴-۶) درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات افزایش آنتالپی

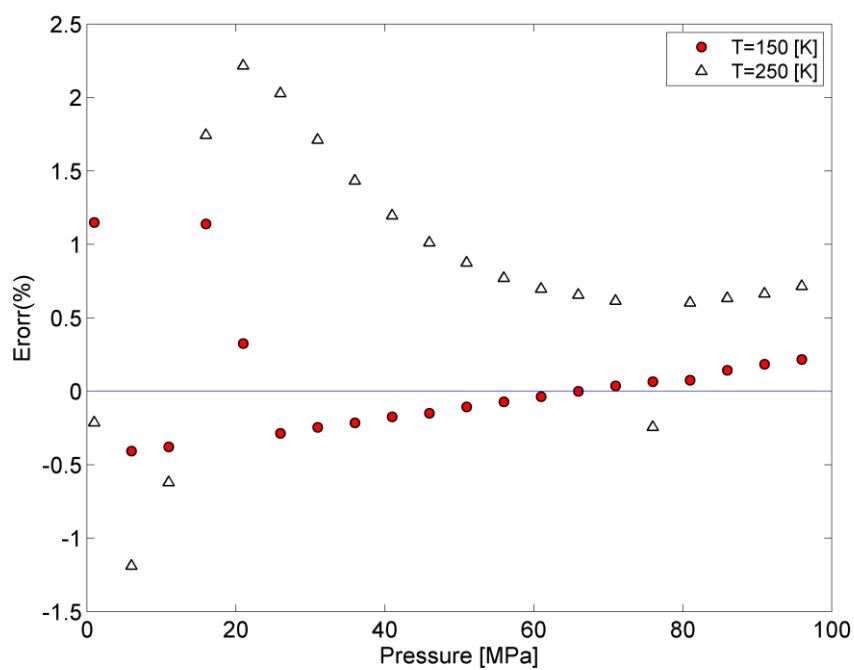
Component	Mix1	Mix2	Mix3	Mix4	Mix5	Mix6
C_1H_4	100	0.89	0.75	0.4955	0.59991	0-1
C_2H_6	-	0.11	0.25	-	0.29992	0-1
N_2	-	-	-	0.5045	0.10017	0-1
C_3H_8	-	-	-	-	-	0-1
C_4H_{10}	-	-	-	-	-	0-1
$i-C_4H_{10}$	-	-	-	-	-	0-1

۴-۳-۱ محاسبه آنتالپی برای متان خالص

در این قسمت همانطور که در شکل (۴-۳۰) ملاحظه می‌شود آنتالپی خالص را برای متان خالص در نقاط مشخص دمایی و فشاری تعیین شده‌است. مطابق شکل (۴-۳۱) درصد خطا برای هر نقطه با داده‌های آزمایشگاهی [۵۶] محاسبه شده‌است. این محاسبات تا فشار ۱۰۰ مگاپاسکال و در دماهای ۱۵۰ و ۲۵۰ کلوین اعتبار سنجی شده‌است.



شکل (۳۰-۴) محاسبه آنتالپی برای متان خالص

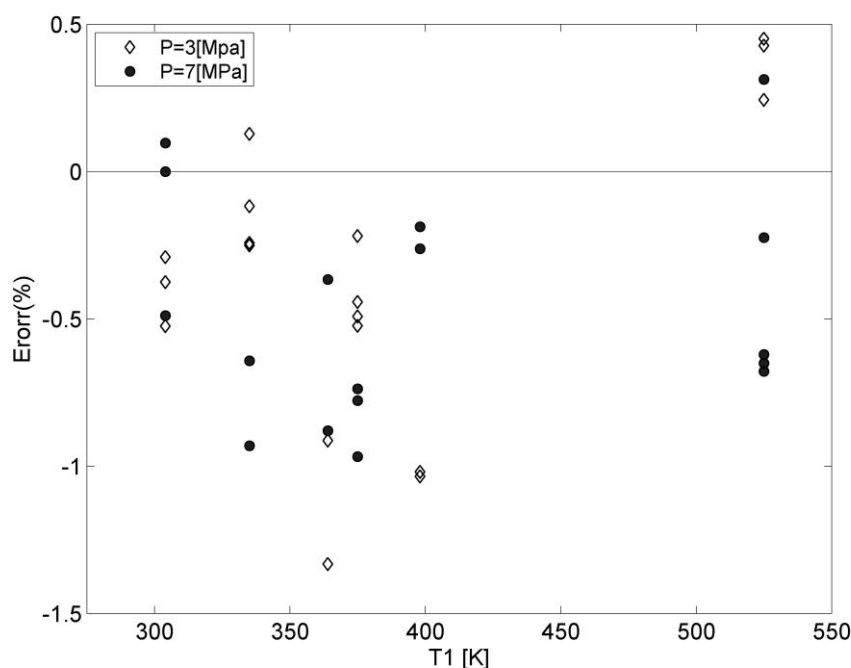


شکل (۳۱-۴) درصد خطا برای محاسبه آنتالپی متان خالص

این شکل نشان می‌دهد بیشترین خطا در دمای ۱۵۰ کلوین ۱/۹۲ درصد و بیشترین خطا در دمای ۲۵۰ کلوین ۲/۲۹ درصد می‌باشد.

۲-۳-۴ افزایش آنتالپی برای متان خالص

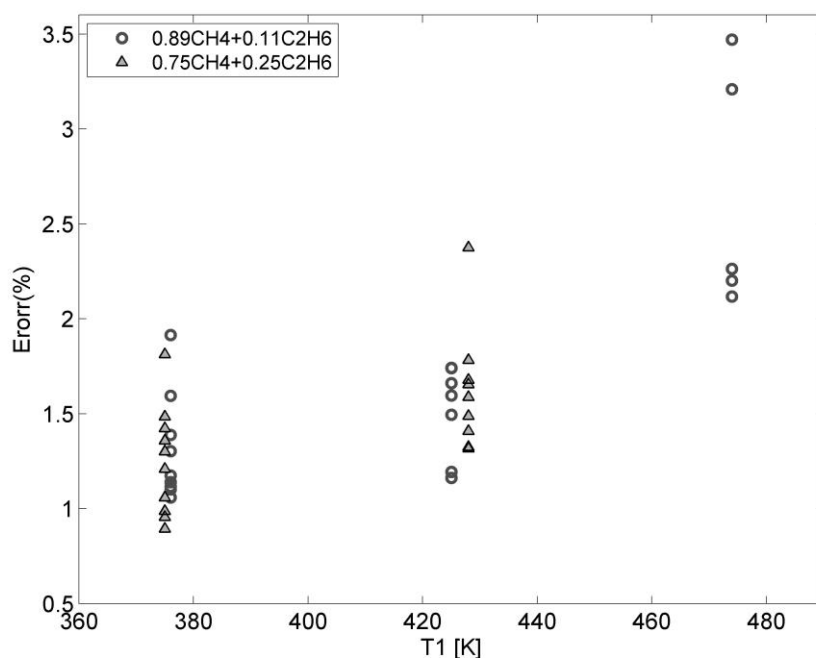
در این بخش قصد داریم افزایش آنتالپی برای متان خالص در یک فرایند فشار ثابت در دو حالت ۳ و ۷ مگاپاسکال را ارائه دهیم. این محاسبات با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده‌اند که در شکل (۴-۳۲) نشان داده شده‌است. توجه شود محور افقی تمامی نمودار ها در این بخش دمای ورود بر حسب کلوین و محور عمودی هم همانند گذشته درصد خطا را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود بیشترین خطا برای فشار ۳ مگاپاسکال ۱/۳۳- درصد و برای فشار ۷ مگاپاسکال ۰/۹۸- محاسبه شده است.



شکل (۴-۳۲) درصد خطا برای محاسبه افزایش آنتالپی متان خالص

۳-۳-۴ افزایش آنتالپی برای مخلوط دوتایی متان-اتان

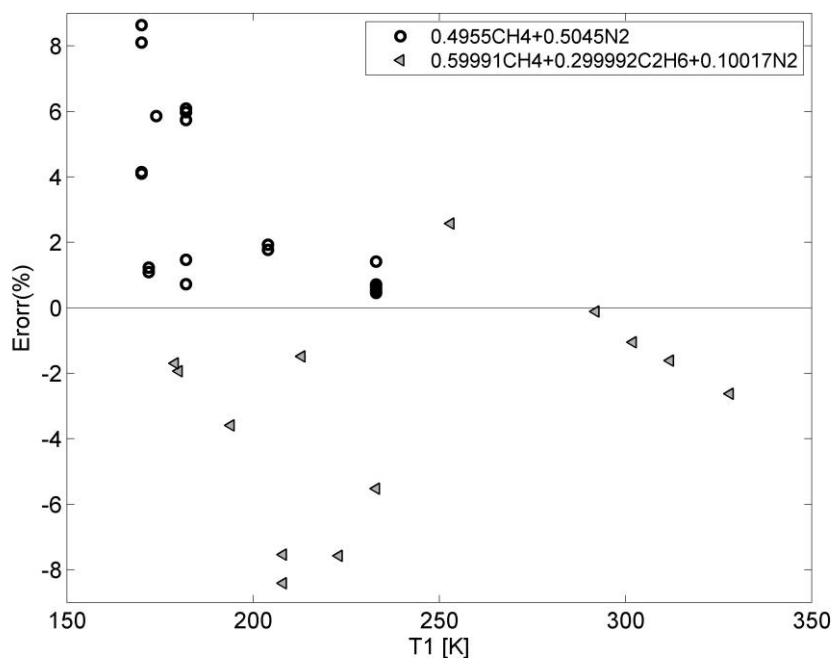
در این قسمت افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای دو مخلوط دوتایی متان-اتان به صورت $0.89CH_4 + 0.11C_2H_6$ و $0.75CH_4 + 0.25C_2H_6$ در شکل (۳۳-۴) نشان داده شده است. مقادیر محاسبه شده نسبت به داده های آزمایشگاهی [۶۷] اعتبار سنجی شده اند. دمای ورودی که محور افقی را نشان می دهد بین ۳۷۰ تا ۴۸۰ کلوین بوده و فشار هم ثابت و ۷ مگاپاسکال می باشد. همانطور که در شکل دیده می شود بیشترین خطا برای ترکیب $0.89CH_4 + 0.11C_2H_6$ ، ۳/۴۲ درصد و برای ترکیب $0.75CH_4 + 0.25C_2H_6$ ، ۲/۴۵ درصد محاسبه شده است.



شکل (۳۳-۴) درصد خطا برای محاسبه افزایش آنتالپی ترکیب دوتایی متان-اتان

۴-۳-۴ افزایش آنتالپی برای مخلوط سه تایی متان-اتان-نیتروژن

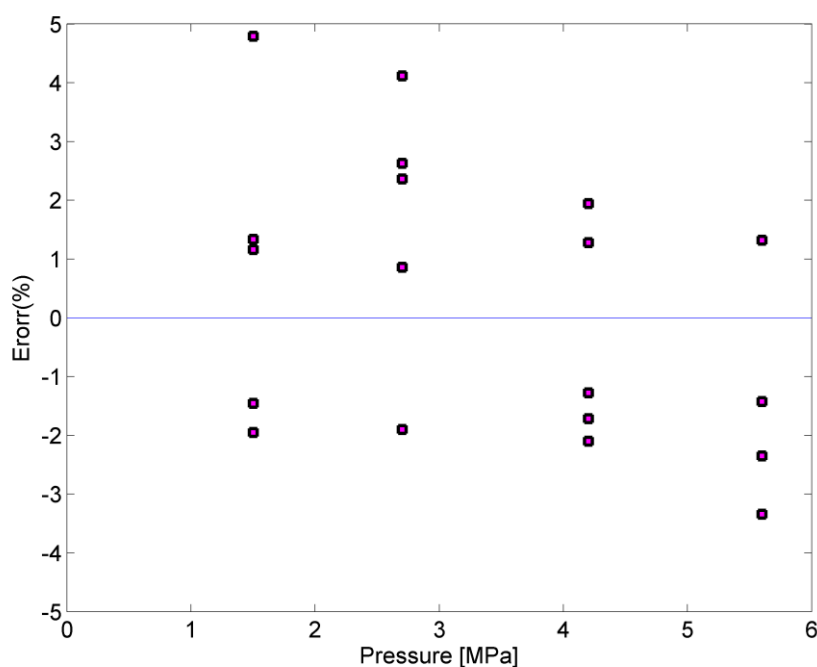
در این قسمت افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای دو مخلوط دوتایی متان-نیتروژن به صورت $0.4955CH_4 + 0.5045N_2$ و مخلوط سه تایی متان-اتان-نیتروژن به صورت $0.59991CH_4 + 0.299992C_2H_6 + 0.10017N_2$ در شکل (۴-۳۴) نشان داده شده است. مقادیر محاسبه شده نسبت به داده های آزمایشگاهی [۶۸] اعتبار سنجی شده اند. دمای ورودی که محور افقی را نشان میدهد که بین ۱۵۰ تا ۳۵۰ کلون بوده و فشار هم ثابت و ۷ مگاپاسکال می باشد. همانطور که در شکل دیده می شود بیشترین خطا برای ترکیب $0.4955CH_4 + 0.5045N_2$ ، ۸/۳ درصد و برای ترکیب $0.59991CH_4 + 0.299992C_2H_6 + 0.10017N_2$ ، ۸/۲۷ درصد محاسبه شده است.



شکل (۴-۳۴) درصد خطا برای محاسبه افزایش آنتالپی ترکیب سه تایی متان-اتان-نیتروژن

۵-۳-۴ افزایش آنتالپی برای مخلوط شبیه گاز طبیعی

در این قسمت افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای یک ترکیب پیچیده شبیه گاز طبیعی که شامل متان، اتان، پروپان، بوتان و ایزو بوتان می‌باشد محاسبه کردیم. در این مقایسه که با داده های آزمایشگاهی [۶۹] مقایسه شده است محدوده فشار ثابت بین فشارهای ۱/۵ تا ۵/۶ مگاپاسکل و محدوده دمای ورودی از ۳۶۰ تا ۳۶۵ کلوین متغیر است. محور افقی دمای ورودی و محور عمودی درصد خطا را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۴-۳۵) ملاحظه می‌شود بیشترین درصد خطا برای این مقایسه ۴/۹۶ بدست آمده است.



شکل (۴-۳۵) درصد خطا برای محاسبه افزایش آنتالپی ترکیبی شبیه گاز طبیعی

در انتها جهت اثبات دقت محاسبات معادله حالت PC-SAFT محاسبات AAD برای تمامی ترکیبات این بخش انجام شده است. مطابق جدول (۴-۷) بیشترین مقدار درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه

افزایش آنتالپی ترکیب Mix5 می‌باشد. همچنین نشان دادیم PC-SAFT قابلیت محاسبه مقدار دقیق آنتالپی را برای یک هیدروکربن خالص نظیر متان و یا ترکیب چند هیدروکربن دارد.

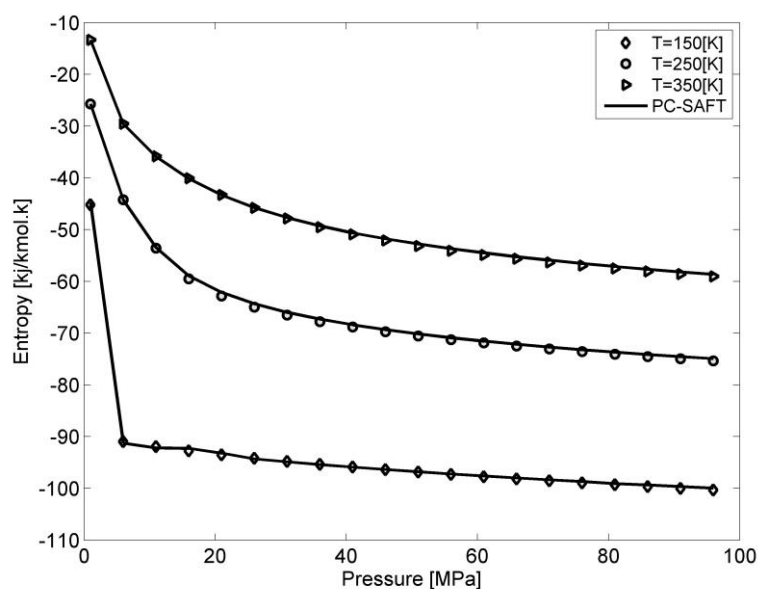
جدول (۴-۷) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه افزایش آنتالپی

AAD(%)	N	T Rang[K]	P Range[MPa]	Reference	Mixture
0.63	200	150-250	1-100	[56]	Pure methane
1.76	40	304-525	3,7	[67]	Mix1
1.69	21	376-474	7	[67]	Mix2
1.42	20	375-428	7	[67]	Mix3
3.00	24	170-233	1-7	[68]	Mix4
3.51	13	179-328	1-7	[68]	Mix5
2.40	20	361-367	1.5-5.6	[69]	Mix6

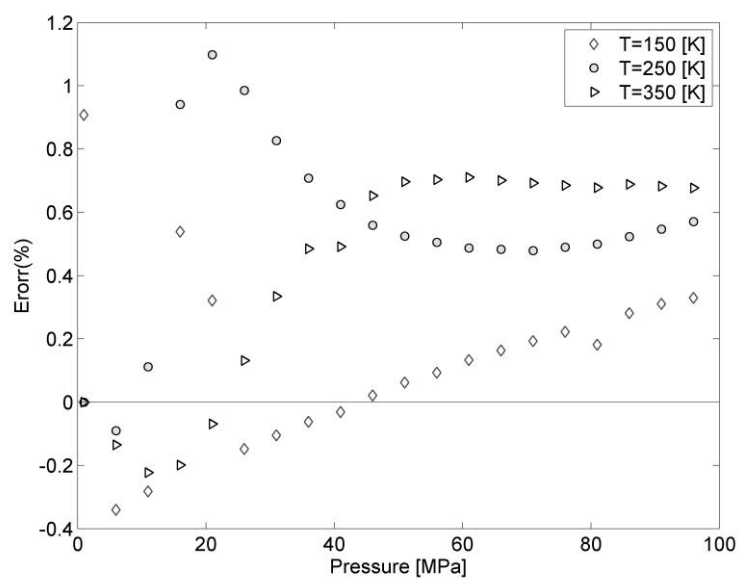
۴-۴ اعتبار سنجی محاسبات آنتروپی

در این بخش محاسبات مربوط به آنتروپی برای متان خالص انجام شده‌است. به دلیل کمبود داده‌های آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری آنتروپی و عدم وجود داده‌های تجربی برای ترکیب هیدروکربنها این محاسبات را برای متان خالص انجام داده ایم. نتایج معادله حالت PC-SAFT را با داده‌های آزمایشگاهی معتبر [۷۰] مقایسه کرده‌ایم. مطابق شکل (۴-۳۶) محاسبات آنتروپی متان خالص برای دماهای ۱۵۰ کلوین، ۲۵۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین انجام شده است. فشارهای در نظر گرفته شده در این مقایسه از ۰ تا ۱۰۰ مگاپاسکال متغیر بوده و نشان از قابلیت این معادله حالت جهت محاسبات آنتروپی در دماهای بالا

می‌باشد. شکل (۴-۳۷) نشان‌دهنده خطای مطلق برای این محاسبات می‌باشد. مطابق این شکل درصد خطا در دمای ۱۵۰ کلوین ۰/۹۲، در دمای ۲۵۰ کلوین ۱/۱۶ و در دمای ۳۵۰ کلوین ۰/۷۴ می‌باشد.



شکل (۴-۳۶) محاسبه آنتروپی برای متان خالص

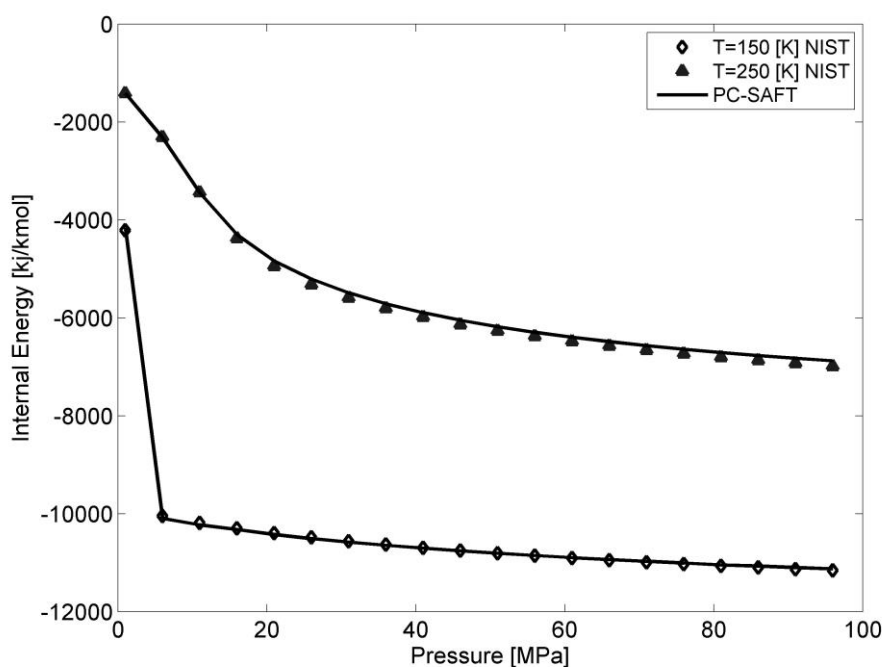


شکل (۴-۳۷) درصد خطا برای محاسبه آنتروپی متان خالص

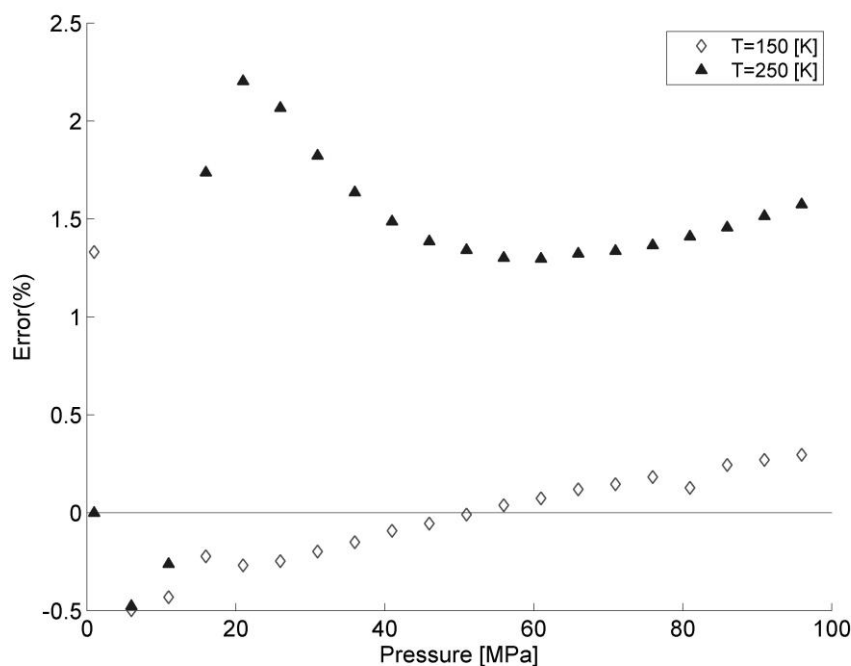
۴-۵ اعتبار سنجی محاسبات انرژی درونی

در این بخش محاسبات مربوط به انرژی درونی برای متان خالص انجام شده است. به دلیل کمبود داده‌های آزمایشگاهی برای اندازه گیری انرژی درونی و عدم وجود داده های تجربی برای ترکیب هیدروکربنها این محاسبات را برای متان خالص انجام داده‌ایم. نتایج معادله حالت PC-SAFT را با داده های آزمایشگاهی معتبر [۷۰] مقایسه کرده‌ایم.

مطابق شکل (۴-۳۸) محاسبات انرژی درونی متان خالص برای دماهای ۱۵۰ کلوین و ۲۵۰ کلوین انجام شده است. فشارهای در نظر گرفته شده در این مقایسه از ۰ تا ۱۰۰ مگاپاسکال متغیر بوده و نشان از قابلیت این معادله حالت جهت محاسبات انرژی درونی در دماهای بالا می‌باشد. شکل (۴-۳۹) نشان‌دهنده خطای مطلق برای این محاسبات می‌باشد. مطابق این شکل درصد خطا در دمای ۱۵۰ کلوین ۱/۳۱ و در دمای ۲۵۰ کلوین ۲/۲۹ می‌باشد.



شکل (۴-۳۸) محاسبه انرژی درونی برای متان خالص



شکل (۴-۳۹) درصد خطا برای محاسبه انرژی درونی متان خالص

در پایان جدول (۴-۸) جهت نمایش درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه انرژی درونی و آنتروپی متان خالص ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود محاسبات در دماهای ۱۵۰ کلوین تا ۳۵۰ کلوین و تا فشارهای ۱۰۰ مگاپاسکال درصد انحراف مطلق میانگینی کمتر از ۱ دارد که نشان از اعتبار بالا و دقت قابل قبول PC-SAFT در تعیین آنتروپی و انرژی داخلی می باشد.

جدول (۴-۸) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه انرژی درونی و آنتروپی متان خالص

AAD(%)	P Range [MPa]	T Rang [K]	N	Reference	Property	Component
0.77	1-100	150-350	200	[70]	Internal Energy	Pure Methane
0.43	1-100	150-350	300	[70]	Entropy	Pure Methane

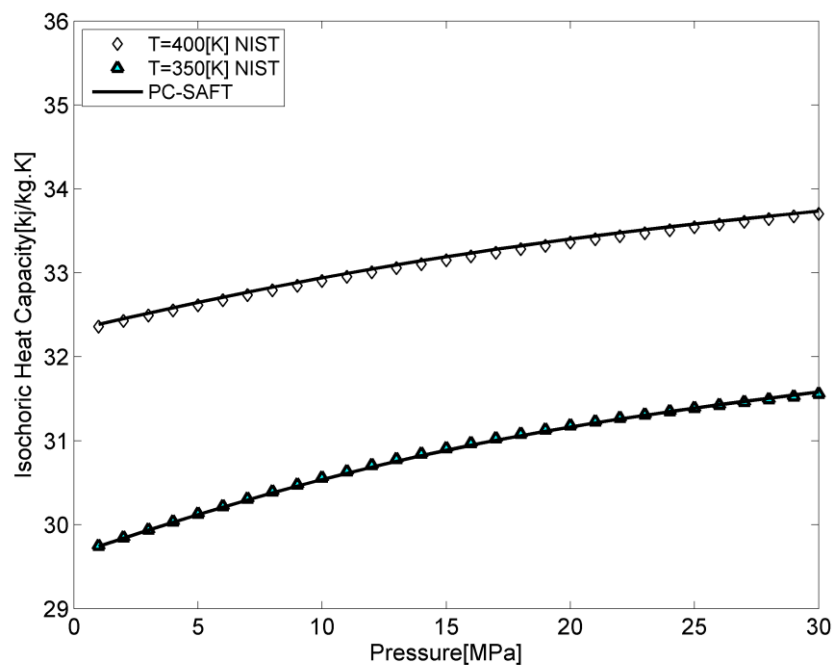
۴-۶ اعتبار سنجی محاسبات ظرفیت حرارتی در حجم ثابت

در این بخش قصد داریم ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای هیدروکرنهای خالص و مرکب را محاسبه و با داده‌های تجربی مقایسه کنیم. در ابتدا ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای متان خالص محاسبه شده است. سپس ترکیب دوتایی متان - اتان در دو ترکیب با جزء مولی متفاوت مورد بررسی قرار می‌گیرد و در نهایت این دو بخش را در دماهای پایین و در فاز مایع تحلیل می‌کنیم.

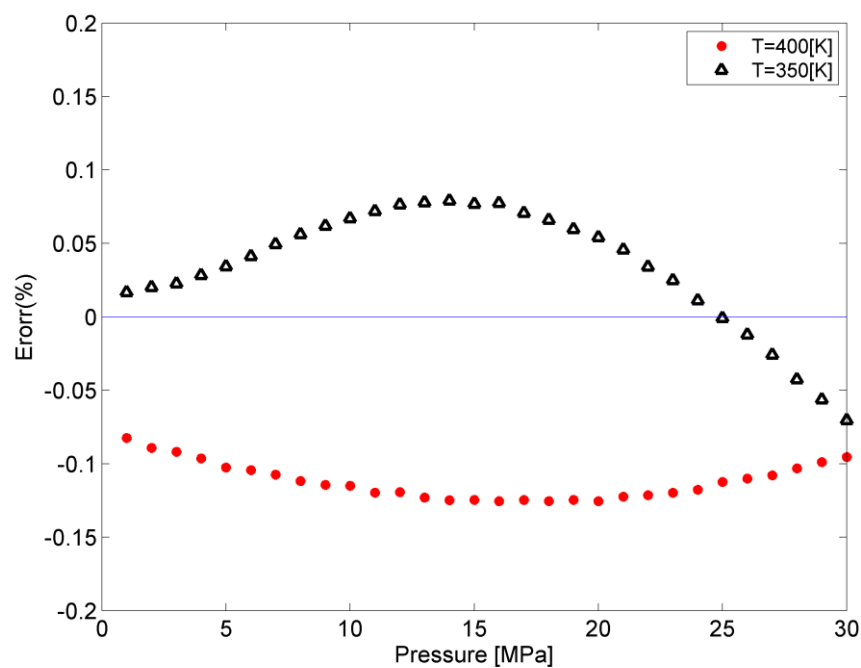
۴-۶-۱ محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای متان خالص

در این قسمت ظرفیت حرارتی در حجم ثابت متان خالص با داده‌های تجربی [۵۶] مقایسه شده است. همانطور که در شکل (۴-۴۰) ملاحظه می‌شود این محاسبات برای دماهای ثابت ۳۵۰ کلوین و ۴۰۰ کلوین و تا فشار ۳۰ مگاپاسکال انجام شده است. همچنین

شکل (۴-۴۱) نشان دهنده درصد خطای مطلق میانگین می‌باشد. برطبق آن، بیشترین درصد خطای میانگین برای دمای ۳۵۰ کلوین ۰/۰۸۹ و برای دمای ۴۰۰ کلوین ۰/۱۳ - تعیین می‌گردد.



شکل (۴۰-۴) محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای متان خالص

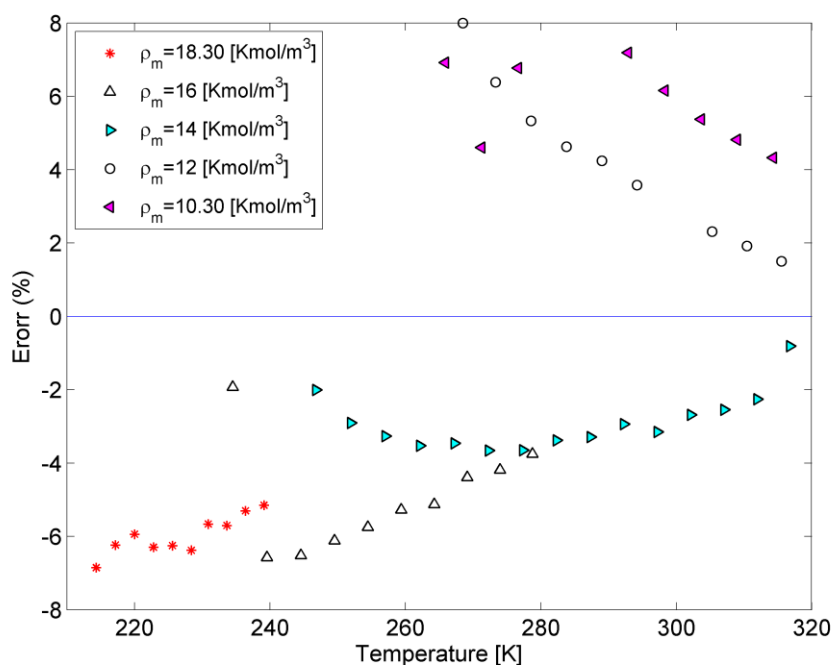


شکل (۴۱-۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت متان خالص

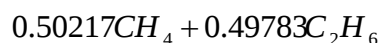
۲-۶-۴ محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای مخلوط دوتایی متان - اتان

در این قسمت ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای مخلوط دوتایی متان - اتان به صورت $0.50217CH_4 + 0.49783C_2H_6$ و $0.65526CH_4 + 0.31474C_2H_6$ محاسبه شده است. این محاسبات در چگالی های ثابت و تا فشارهای کمتر از ۴۰ مگاپاسکال و در دماهای ۲۱۰ تا ۳۳۰ کلوین با داده های آزمایشگاهی [۷۱] اعتبار سنجی شده است.

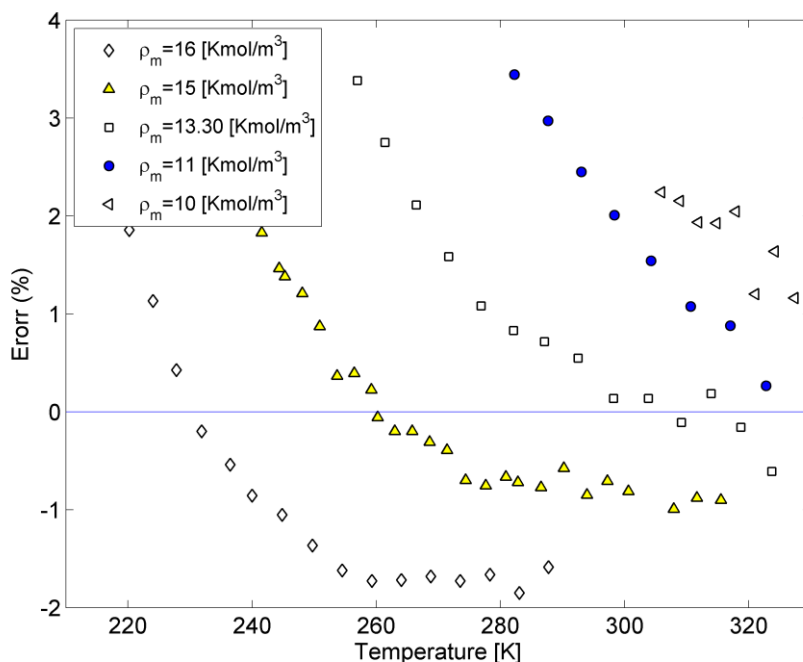
مطابق شکل (۴-۴۲) که مربوط به درصد خطای ترکیب $0.50217CH_4 + 0.49783C_2H_6$ می باشد، محاسبات برای چگالی های 10.30 ، 12 ، 14 ، 16 و 18.30 کیلومول بر متر مکعب انجام شده است. بیشترین خطا مربوط به چگالی 12 کیلومول و برابر ۸ درصد است.



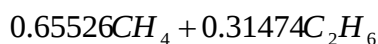
شکل (۴-۴۲) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ترکیب دوتایی متان - اتان



همچنین مطابق شکل (۴-۴۳) که مربوط به درصد خطای ترکیب $0.65526CH_4 + 0.31474C_2H_6$ می‌باشد، محاسبات برای چگالی‌های ۱۰، ۱۱، ۱۳/۳۰، ۱۵ و ۱۶ کیلومول بر متر مکعب انجام شده است. بیشترین خطا مربوط به چگالی ۱۲ کیلومول بر متر مکعب با مقدار ۳/۲۹ درصد می‌باشد.



شکل (۴-۴۳) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ترکیب دوتایی متان - اتان



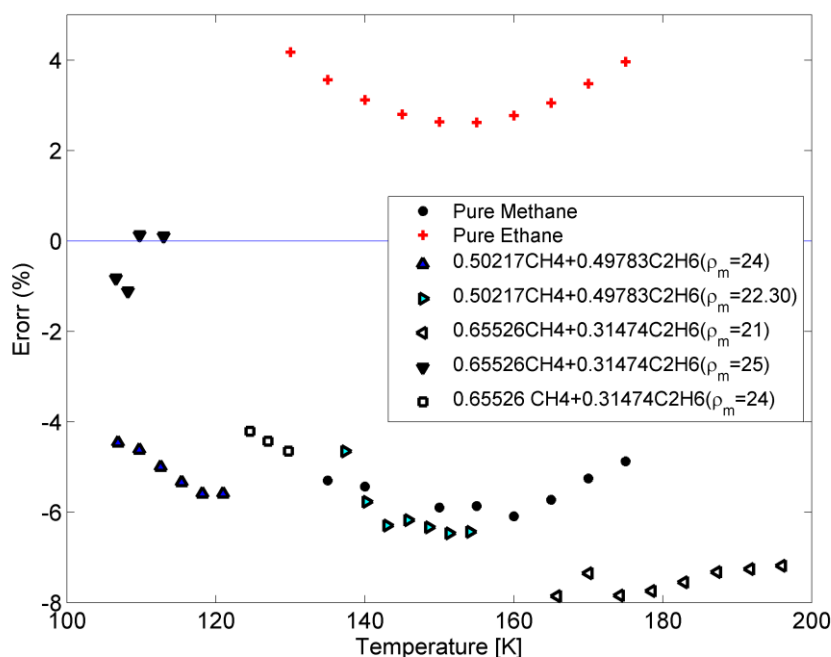
۴-۶-۳ محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت برای مخلوط دوتایی متان - اتان در

دماهای پایین

محاسبات خواص ترمودینامیکی در فاز مایع، محلول‌های دوفازی یکی از ویژگی‌های PC-SAFT می‌باشد که در این بخش قصد داریم به آن بپردازیم. محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت متان، اتان و

ترکیب‌های متفاوت با جزء مولی های مختلف از متان- اتان در شکل (۴-۴۴) نمایش داده شده‌است. بر اساس این محاسبه، ظرفیت حرارتی در حجم ثابت متان خالص، اتان خالص و ترکیب متان- اتان در بازه دمایی ۱۰۰ کلوین تا ۲۰۰ کلوین با داده های آزمایشگاهی [۷۱] مقایسه شده‌است. مقادیر فشار نیز کمتر از ۱۰ مگاپاسکال در نظر گرفته شده‌است.

بیشترین درصد خطا مربوط ترکیب $0.65526CH_4 + 0.31474C_2H_6$ و در دمای ۱۶۵ کلوین با مقدار ۷/۹۸- می‌باشد. محدوده خطای این محاسبه نشان از دقت مناسب و قابل قبول PC-SAFT در تعیین خواصی همچون ظرفیت حرارتی در حجم ثابت در دماهای پایین می‌باشد.



شکل (۴-۴۴) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ترکیب دوتایی متان - اتان در دماهای پایین

درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ترکیباتی که در این بخش مورد بررسی قرار گرفت در جدول (۹-۴) ارائه شده است. این مقادیر مخصوصاً AAD محاسبات در دمای پایین نشان‌دهنده دقت مناسب معادله حالت PC-SAFT در محاسبات ظرفیت حرارتی می‌باشد.

جدول (۹-۴) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه ظرفیت حرارتی در حجم ثابت

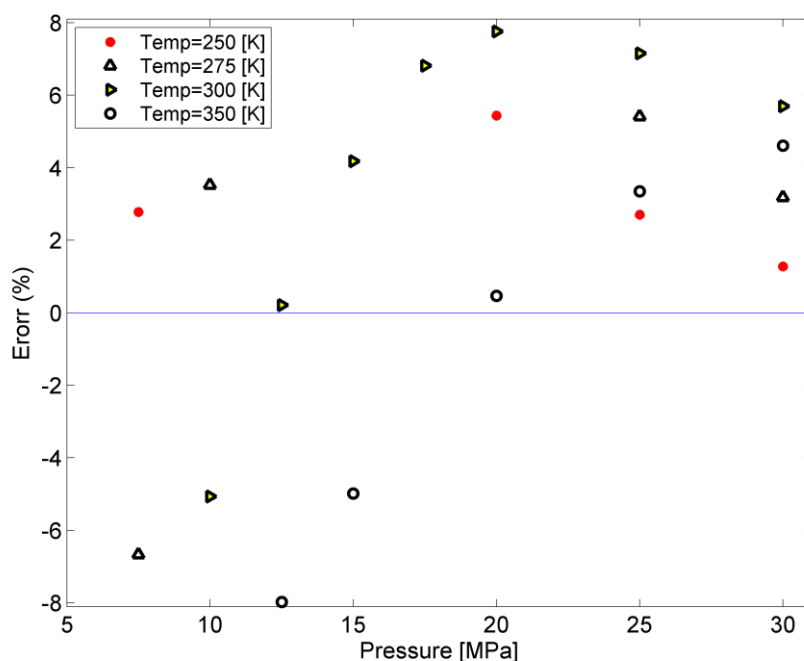
AAD(%)	N	T Range [K]	P Range [MPa]	Reference	Components
0.22	200	350-400	1-100	[56]	Pure Methane
4.95	56	210-320	1-40	[71]	$0.50217CH_4 + 0.49783C_2H_6$
1.6	75	210-330	1-40	[71]	$0.6553CH_4 + 0.3147C_2H_6$
6.18	47	100-200	1-10	[71]	Low Temperature

۷-۴ اعتبار سنجی محاسبات ظرفیت حرارتی در فشار ثابت

در این قسمت ظرفیت حرارتی در فشار ثابت، برای ترکیب‌هایی شامل متان - اتان و دو ترکیب پیچیده شبیه گاز طبیعی محاسبه شده است. سپس محاسبات هر بخش که با معادله حالت PC-SAFT انجام شده است را با داده‌های آزمایشگاهی موجود مقایسه کرده‌ایم. برای هر بخش درصد خطا و درصد انحراف میانگین ارائه شده است.

۱-۷-۴ محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت برای مخلوط دوتایی متان - اتان

در این حالت ظرفیت حرارتی برای یک ترکیب متان - اتان با درصد ترکیب $0.85CH_4 + 0.15C_2H_6$ در فشارهای کمتر از ۳۰ مگاپاسکال محاسبه شده است. مطابق شکل (۴-۴۵) این محاسبات برای دماهای ۲۵۰ کلوین، ۲۷۰ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین با داده های آزمایشگاهی [۷۲] مقایسه شده است. بیشترین درصد خطا برای دمای ثابت ۲۵۰ کلوین ۷/۸۶، برای دمای ثابت ۲۷۵ کلوین ۶/۷۸-، برای دمای ثابت ۳۰۰ کلوین ۸- و در دمای ثابت ۳۵۰ کلوین ۷/۹۸- محاسبه شده است.



شکل (۴-۴۵) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ترکیب دوتایی متان - اتان $0.85CH_4 + 0.15C_2H_6$

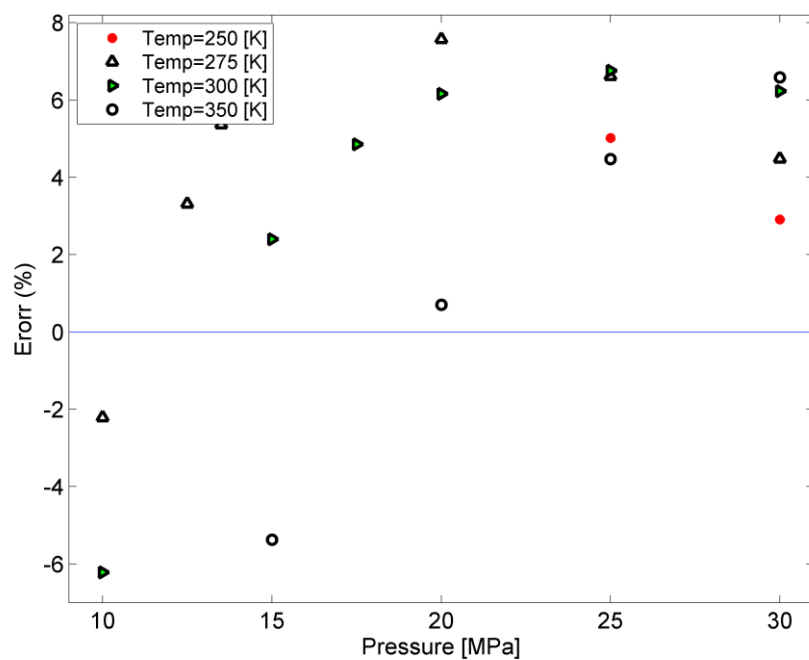
۲-۷-۴ محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت برای مخلوط شبیه گاز طبیعی

در این قسمت، ظرفیت حرارتی در فشار ثابت دو مخلوط با درصد ترکیبهای متفاوت ارائه شده است جدول (۴-۱۰) جزء مولی ترکیب های مورد بحث را نشان می دهد.

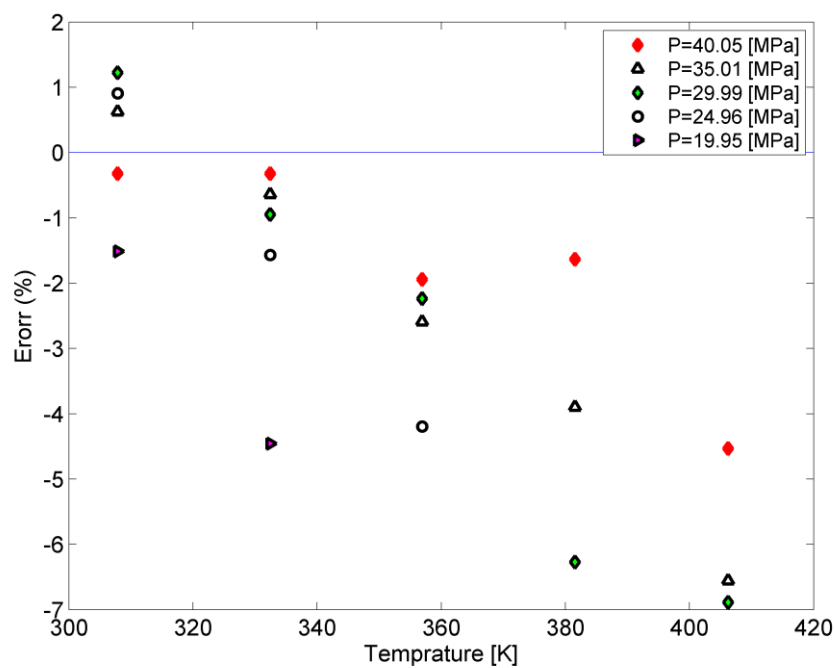
جدول (۴-۱۰) درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ترکیبات شبیه گاز طبیعی

Component	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$i-C_4H_{10}$	$i-C_5H_{12}$	N_2	CO_2
Mix1	89.569	8.348	1.197	0.149	0.226	0.015	0.496	-
Mix2	79.942	5.029	3.00	-	-	-	9.939	2.09

ظرفیت حرارتی در فشار ثابت برای مخلوط Mix1 در شکل (۴-۴۶) و برای مخلوط Mix2 در شکل (۴-۴۷) ارائه شده است. نتایج PC-SAFT برای Mix1 با داده های آزمایشگاهی [۷۲] و برای Mix2 با داده های آزمایشگاهی [۷۳] مقایسه شده است. مطابق شکل (۴-۴۶) محاسبات ظرفیت حرارتی در فشار ثابت برای دماهای ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین و در بازه فشارهای ۱۰ تا ۳۰ مگاپاسکال انجام شده است. همچنین محدوده خطای مطلق بین ۷/۸۷ و ۶/۱۱- متغیر می باشد. همین روند برای مخلوط Mix2 مطابق شکل (۴-۴۷) و اینبار در فشارهای ثابت ۱۹/۹۵، ۲۴/۹۶، ۲۹/۹۹، ۳۵/۰۱، ۴۰/۰۵ مگاپاسکال و بر حسب دماهای ۳۰۰ تا ۴۲۰ کلوین تکرار شده است. محدوده خطای مطلق برای این محاسبات بین ۱/۱۹ تا ۶/۹۷- درصد متغیر می باشد.



شکل (۴-۴۶) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ترکیب Mix1



شکل (۴-۴۷) درصد خطا برای محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ترکیب Mix2

درصد انحراف میانگین محاسبات ظرفیت حرارتی در حجم ثابت در جدول (۴-۱۱) ارائه شده است. مقدار انحراف مطلق میانگین ۲/۶۶ درصدی برای یک ترکیب شبیه گاز طبیعی نشان از دقت بالای محاسبات، با استفاده از معادله حالت PC-SAFT می باشد.

جدول (۴-۱۱) درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه ظرفیت حرارتی در فشار ثابت

AAD(%)	N	T Rang [K]	P Range [MPa]	Reference	Components
4.51	21	250-350	7.5-30	[73]	$0.85CH_4 + 0.15C_2H_6$
4.84	18	250-350	10-30	[73]	Mix1
2.66	20	300-410	19.94-40.05	[73]	Mix2

۴-۸ محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی استان سمنان

در این فصل نتیجه محاسبات خواص ترمودینامیکی، با استفاده از معادله حالت PC-SAFT مورد بررسی قرار گرفت. با استخراج معادلات مربوط به چگالی، آنتالپی، انرژی داخلی، آنتروپی، ظرفیت حرارتی در حجم ثابت و ظرفیت حرارتی در فشار ثابت که در فصل سوم به طور کامل توضیح داده شد، توانستیم این خواص را برای PC-SAFT محاسبه نماییم. محاسبه خواص ترمودینامیکی با توجه به پیچیده‌گی معادلات و وابستگی به پارامترهای گسترده با کمک کامپیوتر انجام پذیرفت. نتایج حاصل از این محاسبات با استفاده از دو پارامتر خطای مطلق و انحراف معیار میانگین با داده‌های آزمایشگاهی مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصله حاکی از این است که PC-SAFT معادله حالتی دقیق و قابل اعتماد در جهت تعیین خواص ترمودینامیکی مواد خالص و حتی مواد مرکب می‌باشد. این ادعا با نشان دادن نمودارهای مربوط به درصد خطای مطلق برای ترکیبات در دما و فشارهای متفاوت به وضوح قابل ملاحظه است.

با توجه به دقت بالای معادله حالت PC-SAFT، در تعیین خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، و نتایج مورد اعتماد آن، در این قسمت نتایج حاصل از خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی استان سمنان ارائه خواهد شد. با توجه به اینکه گاز استان سمنان توسط منطقه گازی پارس جنوبی تامین می‌شود در ابتدا باید جزء مولی و محدوده دما و فشار مورد استفاده را تعیین کرد.

همانطور که ملاحظه می‌شود جزء مولی ترکیب گاز طبیعی منطقه پارس جنوبی [۴] بر اساس جدول (۴-۱۲) در محاسبات منظور گردیده است. معادله حالت PC-SAFT برخلاف دیگر معادلات حالت، محدودیت دمایی و فشاری ندارد و قادر است بازه گسترده‌ای از دما و فشار را به عنوان وردی مسئله در نظر بگیرد. استان سمنان گاز طبیعی را به صورت خانگی (صنعتی، تجاری و ...) و همچنین به صورت سوخت خودرو^۱ (CNG) مصرف می‌کند. تفاوت عمده این دو شیوه مصرف در دما و فشار مصرفی

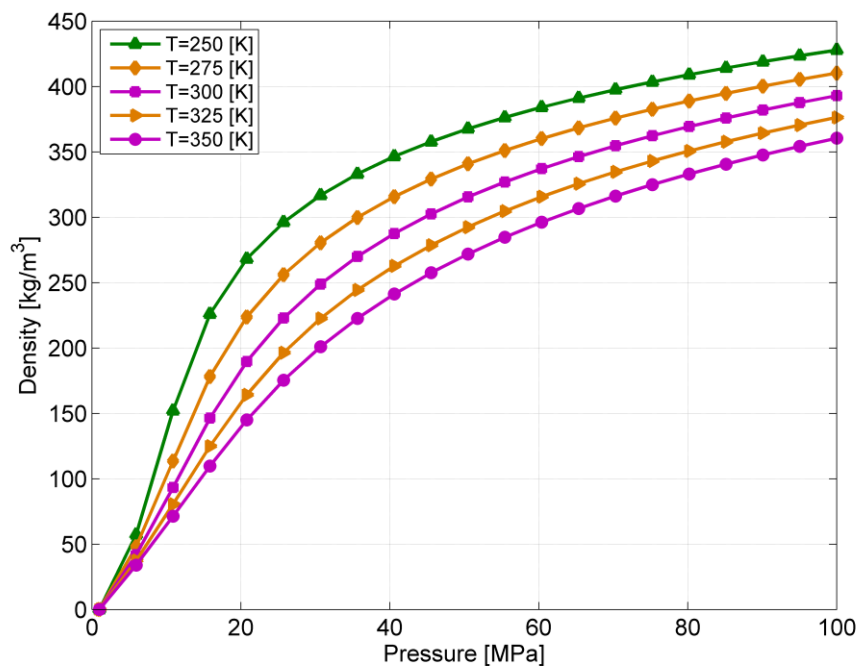
¹ Compressed Natural Gas

می‌باشد. با استفاده از [۴] محدوده دمایی ۲۹۰ کلوین تا ۳۳۳ کلوین و محدوده فشاری ۱ مگاپاسکال تا ۸ مگاپاسکال برای مصرف خانگی و محدوده دمایی ۲۵۰ کلوین تا ۳۵۰ کلوین و محدوده فشاری ۱۰ تا ۲۵ مگاپاسکال را برای مصرف به صورت CNG مورد استفاده قرار می‌گیرد.

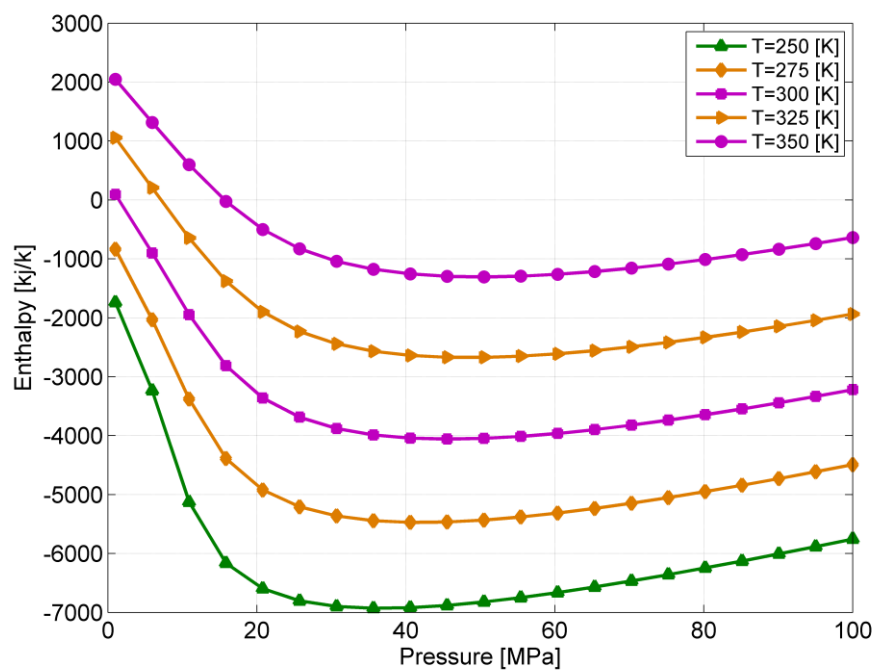
جدول (۴-۱۲) اجزاء مولی گاز طبیعی منطقه پارس جنوبی

Component	Percent (%)
C1	87.00
C2	5.40
C3	1.70
i-C4	0.30
n-C4	0.45
i-C5	0.13
n-C5	0.11
n-C6	0.07
n-C7+	0.03
N2	3.10
CO2	1.85

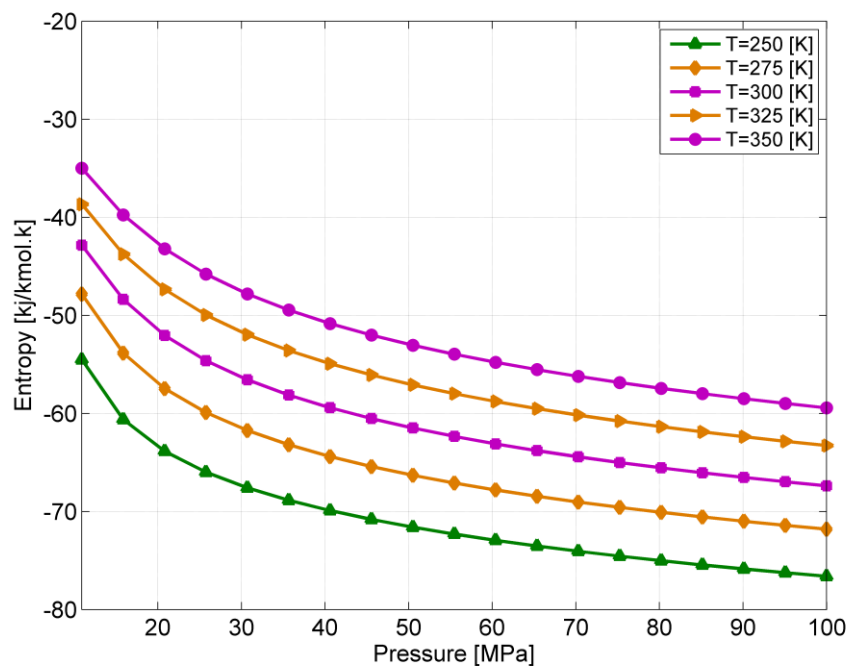
ما نیز بر اساس محدوده فشاری و دمایی گاز مصرفی استان سمنان و جزء مولی های مربوط به منطقه گازی مورد استفاده (پارس جنوبی) محاسباتمان را بر اساس بازه دمایی ۲۵۰ تا ۳۵۰ کلوین و فشارهای ۱ تا ۱۰ مگاپاسکال انجام داده‌ایم. این محاسبات برای چگالی مطابق شکل (۴-۴۸) برای آنتالپی مطابق شکل (۴-۴۹) برای آنتروپی مطابق شکل (۴-۵۰) و برای انرژی داخلی مطابق شکل (۴-۵۱) ارائه شده‌است.



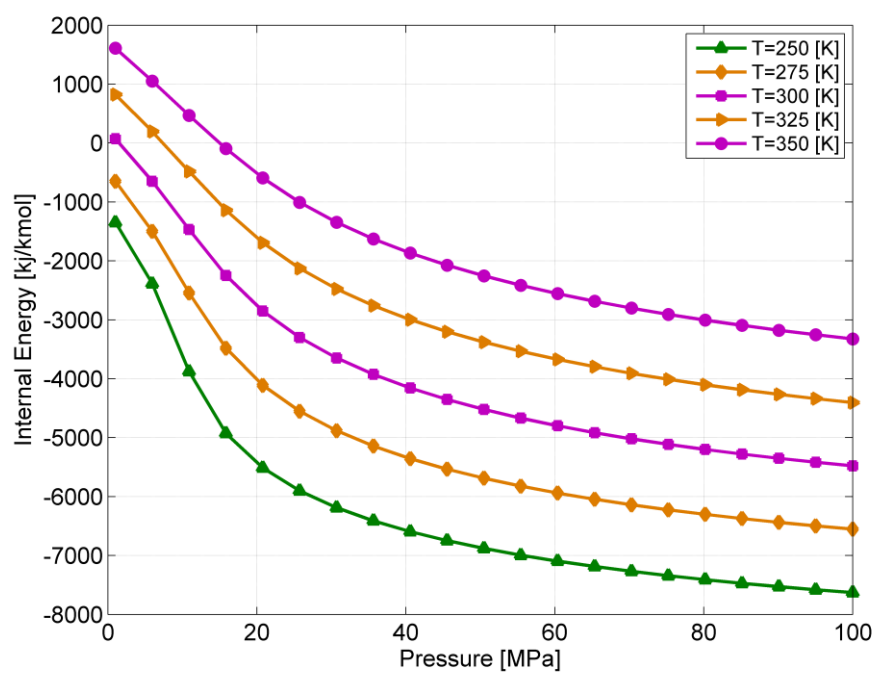
شکل (۴۸-۴) محاسبه چگالی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی



شکل (۴۹-۴) محاسبه آنتالپی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی



شکل (۴-۵۰) محاسبه آنتروپی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی



شکل (۴-۵۱) محاسبه انرژی داخلی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی

۵- فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱ نتیجه‌گیری

معادله حالت PC-SAFT یکی از جدیدترین اصلاحات معادلات حالت ترمودینامیکی SAFT می‌باشد. در این پایان‌نامه با استفاده از معادله حالت PC-SAFT خواص ترمودینامیکی مواد هیدروکربنی مورد محاسبه قرار گرفت. ابتدا با استفاده از روابط گرند کانونیکال روابط مربوط به محاسبه خواص ترمودینامیکی با استفاده از انرژی آزاد هلمهولتز ارائه شد. سپس با استفاده معادله حالت PC-SAFT انرژی آزاد هلمهولتز محاسبه شد. در ادامه با توجه به تعداد زیاد پارامترهای دخیل در این معادله حالت، با استفاده از کامپیوتر روابط محاسبه خواص از PC-SAFT استخراج شد تا ارتباط به بین معادله حالت PC-SAFT و خواص ترمودینامیکی به وضوح تعیین گردد.

جهت اعتبار سنجی این نتایج حاصل از این معادله حالت، خروجی‌های این برنامه با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. نتیجه حاصل، نشان داد که این معادله حالت از دقت بالایی در تعیین خواص ترمودینامیکی برخوردار است. از ویژگی‌های آن می‌توان به پوشش گستره دمایی و فشاری بالای آن اشاره کرد. ما نیز در تعیین خواص محدوده فشارهای بالای ۲۵۰ مگاپاسکال و محدوده دمایی نزدیک ۱۰۰ کلوین را تجربه کردیم و نشان دادیم که حتی در این محدوده فشار بالا و دما پایین، PC-SAFT از دقت قابل قبولی برخوردار است.

در این پایان‌نامه نتایج حاصل از PC-SAFT با بیش از ۲۰۰۰ داده معتبر آزمایشگاهی اعتبار سنجی شده است. حاصل این اعتبار سنجی توسط پارامتر درصد انحراف معیار میانگین (AAD)، برای محاسبات چگالی ۱/۱۸، برای محاسبات آنتالپی ۲/۰۵، برای محاسبات آنتروپی ۰/۴۳، برای محاسبات انرژی داخلی ۰/۷۷، برای محاسبات ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ۳/۲۳، و برای ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ۴ می‌باشد. نتایج حاصله نشان دهنده دقت بالای معادله حالت PC-SAFT می‌باشد. نتایج این اطمینان را می‌دهد که می‌توان خواص ترمودینامیکی هر ترکیب هیدروکربنی را به دقت مناسب مهندسی با استفاده

از این معادله حالت محاسبه کرد. در پایان نیز خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی منطقه گازی پارس جنوبی که در استان سمنان مورد استفاده قرار می‌گیرد محاسبه شده‌است.

۲-۵ پیشنهادات

معادله حالت PC-SAFT قادر است خواص ترمودینامیکی مواد خالص و هر ترکیب دلخواهی را محاسبه نماید. همچنین برای بسیاری از مواد آلی شامل آلکانهای نرمال و آلکانهای زنجیره‌ای کاربرد دارد. برای سیکلو آلکانها، آلکن‌ها، گازها، استرها، اترها، مشتقات بنزنی و آروماتیکی، هیدروکربنهای هالوژن دار و حتی سیالات درشت مولکول نظیر پلیمرها نیز قابل استفاده می‌باشد. ما در این پایان‌نامه علاوه بر محاسبه خواص آلکان‌های نرمال و گازهایی همچون نیتروژن و دی اکسید کربن ترکیب آنها را هم مورد مطالعه قرار دادیم. پیشنهاداتی که جهت ادامه این روند از نظرنویسنده مطلوب است به صورت زیر ارائه می‌شود:

- (۱) محاسبه خواص ترمودینامیکی پلیمرها و مواد درشت مولکول
 - (۲) تحلیل و ترسیم دیاگرامهای تعادل فازی
 - (۳) تعیین خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی در شرایط LNG^۱ و LPG^۲ مقایسه با نتایج آزمایشگاهی
 - (۴) اضافه کردن ترم تجمعی در محاسبات PC-SAFT
 - (۵) محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد آروماتیکی و مشتقات بنزنی
 - (۶) تعیین خواص ترمودینامیکی مواد جداسازی شده در ستونهای تقطیر و دیگر فرآیندهای پالایشگاهها
- نظیر فیشر-تروپش^۳

^۱ Liquefied Natural Gas

^۲ Liquefied Petroleum Gas

^۳ Fischer-Tropsch process

- (۷) بکارگیری یکی دیگر از توابع پتانسیل ذکر شده در فصل دوم نظیر لئونارد-جونز، به جای پتانسیل اصلاح شده چاه مربعی موجود در PC-SAFT و مقایسه نتایج.
- (۸) محاسبه خواص ترمودینامیکی و روند انجام گرفته در این پایان نامه با دیگر اصلاحات معادله حالت SAFT که در فصل دوم به طور کامل ذکر شدند. و مقایسه نتایج و تعیین برتری های هر یک از معادلات.
- (۹) تحلیل نواحی بحرانی و محلولهای دوفازی و اعتبارسنجی نتایج

نتایج آزمایشگاهی، برای تعیین پارامترهای مستقل معادله حالت PC-SAFT [۲۷]

CAS no.	Compound	M_c [g/mol]	m [—]	σ [Å]	ϵ/k [K]	T range [K]
<i>n-alkanes</i>						
74-82-8	methane	16.04	1.0000	3.7039	150.03	97–300
74-84-0	ethane	30.07	1.6069	3.5206	191.42	90–305
74-98-6	propane	44.10	2.002	3.6184	208.11	85–523
106-97-8	butane	58.12	2.3316	3.7086	222.88	135–573
109-66-0	pentane	72.15	2.6896	3.7729	231.2	143–469
110-54-3	hexane	86.18	3.0576	3.7983	236.77	177–503
142-82-5	heptane	100.20	3.4831	3.8049	238.4	182–623
111-65-9	octane	114.23	3.8176	3.8373	242.78	216–569
111-84-2	nonane	128.25	4.2079	3.8448	244.51	219–595
124-18-5	decane	142.29	4.6627	3.8384	243.87	243–617
1120-21-4	undecane	156.31	4.9082	3.8893	248.82	247–639
112-40-3	dodecane	170.34	5.306	3.8959	249.21	263–658
629-50-5	tridecane	184.37	5.6877	3.9143	249.78	267–675
629-59-4	tetradecane	198.39	5.9002	3.9396	254.21	279–693
629-62-9	pentadecane	212.42	6.2855	3.9531	254.14	283–708
544-76-3	hexadecane	226.45	6.6485	3.9552	254.7	291–723
629-78-7	heptadecane	240.47	6.9809	3.9675	255.65	295–736
593-45-3	octadecane	254.40	7.3271	3.9668	256.2	301–747
629-92-5	nonadecane	268.53	7.7175	3.9721	256.00	305–758
112-95-8	eicosane	282.55	7.9849	3.9869	257.75	309–775
646-31-1	tetracosane	338.65	9.822	3.937	253.18	325–804
630-06-8	hexatriacontane	506.97	13.86	4.014	256.37	350–874
<i>branched alkanes</i>						
75-28-5	isobutane	58.12	2.2616	3.7574	216.53	113–407
78-78-4	isopentane	72.15	2.562	3.8296	230.75	113–460
463-82-1	neopentane	72.15	2.3543	3.955	225.69	256–433
75-83-2	2,2-dimethylbutane	86.18	2.6008	4.0042	243.51	174–488
79-29-8	2,3-dimethylbutane	86.18	2.6853	3.9545	246.07	145–500
107-83-5	2-methylpentane	86.18	2.9317	3.8535	235.58	119–498
96-14-0	3-methylpentane	86.18	2.8852	3.8605	240.48	110–504
565-59-3	2,3-dimethylpentane	100.20	3.0643	3.9278	249.83	280–500
464-06-2	2,2,3-trimethylbutane	100.20	2.7373	4.0914	258.65	170–560
617-78-7	3-ethylpentane	100.20	3.1396	3.9068	249.17	210–570
589-34-4	3-methylhexane	100.20	3.2570	3.8543	243.02	280–480
590-35-2	2,2-dimethylpentane	100.20	2.9552	4.0094	246.30	260–465
108-08-7	2,4-dimethylpentane	100.20	3.1426	3.9250	238.91	260–465
562-49-2	3,3-dimethylpentane	100.20	2.8915	4.0355	254.43	275–475
591-76-4	2-methylhexane	100.20	3.3478	3.8612	237.42	154–530
564-02-3	2,2,3-trimethylpentane	114.23	3.0954	4.0670	260.59	280–500
584-94-1	2,3-dimethylhexane	114.23	3.4634	3.9298	249.02	160–500
583-48-2	3,4-dimethylhexane	114.23	3.4026	3.9431	253.13	280–560
565-75-3	2,3,4-trimethylpentane	114.23	3.2154	4.0164	257.82	280–560
560-21-4	2,3,3-trimethylpentane	114.23	3.0170	4.1001	268.00	250–530
590-73-8	2,2-dimethylhexane	114.23	3.4476	3.9603	243.00	230–490
540-84-1	2,2,4-trimethylpentane	114.23	3.1413	4.0862	249.77	230–490
592-27-8	2-methylheptane	114.23	3.7035	3.8676	241.21	280–500
589-81-1	3-methylheptane	114.23	3.6225	3.8810	245.39	280–505
589-53-7	4-methylheptane	114.23	3.6536	3.8703	243.36	280–505
592-13-2	2,5-dimethylhexane	114.23	3.5480	3.9280	240.85	280–490
609-26-7	2-methyl-3-ethylpentane	114.23	3.3320	3.9610	254.65	285–505
1067-08-9	3-methyl-3-ethylpentane	114.23	3.0983	4.0683	266.66	285–515
594-82-1	2,2,3,3-tetramethylbutane	114.23	2.9241	4.1423	266.48	280–510
619-99-8	3-ethylhexane	114.23	3.5658	3.8849	247.45	290–505
589-43-5	2,4-dimethylhexane	114.23	3.4949	3.9447	242.99	280–498
563-16-6	3,3-dimethylhexane	114.23	3.2197	4.0177	256.55	280–505
540-84-1	2,2,4-trimethylpentane	114.23	3.1366	4.0875	249.987	270–510
1070-87-7	2,2,4,4-tetramethylpentane	128.26	3.1746	4.2086	262.92	180–570
3522-94-9	2,2,5-trimethylhexane	128.26	3.7620	3.9841	241.10	230–510
1071-26-7	2,2-dimethylheptane	128.26	3.8706	3.9496	243.30	230–515
16747-32-3	2,2-dimethyl-3-ethylpentane	128.26	3.4503	4.0698	259.84	250–530
1067-20-5	3,3-diethylpentane	128.26	3.2334	4.1403	278.43	310–545
3221-61-2	2-methyloctane	128.26	4.0707	3.8889	243.85	295–525
2216-33-3	3-methyloctane	128.26	3.9748	3.9126	247.57	295–525
2216-34-4	4-methyloctane	128.26	3.9538	3.9162	247.13	295–520
1072-05-5	2,6-dimethylheptane	128.26	4.0443	3.8888	239.47	290–520
1068-87-7	2,4-dimethyl-3-ethylpentane	128.26	3.5106	4.0456	259.44	295–530
15869-80-4	3-ethylheptane	128.26	3.9113	3.9254	248.56	295–530
7154-79-2	2,2,3,3-tetramethylpentane	128.26	3.1245	4.1789	279.57	310–540

ادامه جدول در صفحه بعدی

پیوست - الف

CAS no.	Compound	M_w [g/mol]	m [—]	σ [Å]	ϵ/k [K]	T range [K]
1186-53-4	2,2,3,4-tetramethylpentane	128.26	3.2491	4.1459	267.81	305-530
16747-38-9	2,3,3,4-tetramethylpentane	128.26	3.1835	4.1606	277.47	305-540
16747-30-1	2,4,4-trimethylhexane	128.26	3.4059	4.1091	258.97	295-520
15869-87-1	2,2-dimethyloctane	142.28	4.0461	4.0217	251.01	255-540
871-83-0	2-methylnonane	142.28	4.5569	3.8664	242.57	310-545
5911-04-6	3-methylnonane	142.28	4.4407	3.8840	246.30	315-540
17301-94-9	4-methylnonane	142.28	4.3810	3.9151	246.42	315-540
15869-85-9	5-methylnonane	142.28	4.3272	3.9261	247.94	315-540
7146-60-3	2,3-dimethyloctane	142.28	4.1480	3.9779	252.62	310-550
4032-94-4	2,4-dimethyloctane	142.28	4.3750	3.9220	240.62	310-540
15869-89-3	2,5-dimethyloctane	142.28	4.1938	3.9681	247.67	310-540
2051-30-1	2,6-dimethyloctane	142.28	4.3242	3.9403	244.67	310-540
1072-16-8	2,7-dimethyloctane	142.28	4.2935	3.9439	245.33	310-540
<i>cycloalkanes</i>						
75-19-4	cyclopropane	42.02	1.8258	3.5084	234.45	145-395
287-23-0	cyclobutane	56.11	2.0988	3.6189	254.45	185-490
287-92-3	cyclopentane	70.13	2.3655	3.7114	265.83	193-503
110-82-7	cyclohexane	84.15	2.5303	3.8499	278.11	279-533
96-37-7	methylcyclopentane	84.16	2.613	3.8253	265.12	183-532
1640-89-7	ethylcyclopentane	98.18	2.9062	3.8873	270.5	134-569
108-87-2	methylcyclohexane	98.18	2.6637	3.9993	282.33	203-572
291-64-5	cycloheptane	98.19	2.6975	3.9336	296.09	180-510
1638-26-2	1,1-dimethylcyclopentane	98.19	2.7863	3.9460	264.12	280-490
1192-18-3	cis-1,2-dimethylcyclopentane	98.19	2.8090	3.9180	272.78	285-505
822-50-4	trans-1,2-dimethylcyclopentane	98.19	2.8607	3.9202	263.27	285-500
590-66-9	1,1-dimethylcyclohexane	112.21	2.7196	4.1593	290.06	240-590
292-64-8	cyclooctane	112.21	2.8856	4.0117	307.03	290-640
3875-51-2	isopropylcyclopentane	112.21	3.0320	4.0022	278.15	165-590
2040-96-2	propylcyclopentane	112.21	3.2639	3.9042	270.48	200-590
2207-01-4	cis-1,2-dimethylcyclohexane	112.21	2.7880	4.1065	294.75	305-545
6876-23-9	trans-1,2-dimethylcyclohexane	112.21	2.7483	4.1487	291.38	305-535
2207-03-6	trans-1,3-dimethylcyclohexane	112.21	2.8762	4.0753	285.17	305-530
638-04-0	cis-1,3-dimethylcyclohexane	112.21	2.8686	4.1003	281.56	300-530
624-29-3	cis-1,4-dimethylcyclohexane	112.21	2.8645	4.0814	285.61	300-530
2207-04-7	trans-1,4-dimethylcyclohexane	112.21	2.7970	4.1387	284.87	300-530
1678-91-7	ethylcyclohexane	112.22	2.8256	4.1039	294.04	263-609
2040-95-1	butylcyclopentane	126.24	3.6442	3.9149	269.66	170-620
696-29-7	isopropylcyclohexane	126.24	3.2678	4.0418	284.66	185-625
1678-92-8	propylcyclohexane	126.24	3.2779	4.0499	285.91	180-630
493-01-6	cis-decahydronaphthalene	138.25	2.9850	4.1803	331.18	230-700
493-02-7	trans-decahydronaphthalene	138.25	2.9477	4.2365	325.91	245-685
1678-93-9	butylcyclohexane	140.27	3.6023	4.0637	285.97	200-660
1795-16-0	decylcyclohexane	224.43	6.0329	4.0083	272.23	280-750
<i>alkenes</i>						
74-85-1	1-ethylene	28.05	1.593	3.445	176.47	104-400
463-49-0	propadiene	40.06	1.5506	3.7082	257.73	140-390
115-07-1	propylene	42.08	1.9597	3.5356	207.19	87-364
590-19-2	1,2-butadiene	54.09	2.2979	3.5395	239.01	230-400
106-99-0	1,3-butadiene	54.09	2.2309	3.5892	228.60	170-420
106-98-9	1-butene	56.11	2.2864	3.6431	222.00	87-419
107-01-7	2-butene	56.11	2.3842	3.5640	226.296	150-390
115-11-7	isobutene	56.11	2.2826	3.6442	221.58	210-375
78-79-5	2-methyl-1,3-butadiene	68.12	2.3837	3.7501	249.88	245-430
1574-41-0	cis-1,3-pentadiene	68.12	2.4704	3.7070	253.73	255-445
2004-70-8	trans-1,3-pentadiene	68.12	2.3591	3.7913	258.26	255-450
591-93-5	1,4-pentadiene	68.12	2.3128	3.8357	246.23	245-430
591-95-7	1,2-pentadiene	68.12	2.4867	3.6949	253.50	260-450
591-96-8	2,3-pentadiene	68.12	2.7682	3.5581	241.21	250-445
598-25-4	3-methyl-1,2-butadiene	68.12	2.6171	3.6389	242.43	250-440
563-45-1	3-methyl-1-butene	70.13	2.4541	3.8146	231.15	110-450
563-46-2	2-methyl-1-butene	70.13	2.6485	3.6924	231.13	240-415
513-35-9	2-methyl-2-butene	70.13	2.6431	3.6916	237.55	240-415
109-67-1	1-pentene	70.13	2.6006	3.7399	231.99	108-464
513-81-5	2,3-dimethyl-1,3-butadiene	82.14	2.7005	3.7841	257.70	220-470
592-45-0	1,4-hexadiene	82.14	2.8076	3.7739	247.98	260-455
592-42-7	1,5-hexadiene	82.14	2.6060	3.8764	253.78	260-455
5194-50-3	cis,trans-2,4-hexadiene	82.14	2.8920	3.7275	259.09	270-480
5194-51-4	trans,trans-2,4-hexadiene	82.14	2.9256	3.7198	256.16	270-480
760-20-3	3-methyl-1-pentene	84.16	2.6583	3.9175	245.25	140-440
563-78-0	2,3-dimethyl-1-butene	84.16	2.9529	3.7347	247.15	120-500
763-29-1	2-methyl-1-pentene	84.16	2.8761	3.8011	241.33	255-450
625-27-4	2-methyl-2-pentene	84.16	2.9916	3.7446	240.24	260-460
691-37-2	4-methyl-1-pentene	84.16	2.7316	3.8841	241.15	250-440
563-79-1	2,3-dimethyl-2-butene	84.16	2.9546	3.7334	247.03	265-470
760-21-4	2-ethyl-1-butene	84.16	2.9398	3.7577	240.63	260-460
7688-21-3	cis-2-hexene	84.16	3.0051	3.7407	240.53	260-460
4050-45-7	trans-2-hexene	84.16	2.9747	3.7693	241.09	260-460
691-38-3	4-methyl-cis-2-pentene	84.16	2.8277	3.8311	238.83	255-445
674-76-0	4-methyl-trans-2-pentene	84.16	2.9017	3.8003	237.14	255-450

ادامه جدول در صفحه بعدی

- [1] B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer. *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Energy Supply, Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [2] *International Energy Outlook 2004*. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy: Washington, DC, <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>.
- [3] Melaaen, I. S.; Owren, G. How do the inaccuracies of enthalpy and vapor-liquid equilibrium calculations influence baseload LNG plant design? *Comput. Chem. Eng.* 1996, 20, 1.
- [4] National Iran Gas Company website available at: <http://www.NIGC.ir>.
- [5] Senegers J.V., Kayser R.F., Perees C.J., White H.J. Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. ELSEVIER, 2000.
- [6] D.Y, Peng, Robinson, D.B. A New two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 1976, 15, 59-64
- [7] Redlich, O., Kwong, J.N.S. on the thermodynamics of solutions: V. An equation of state: Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.* 1949, 44, 233-244.
- [8] Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 1197-1203.
- [9] Valderrama J. O. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and non-polar fluids and their mixtures *J. Chem. Eng. Japan* 23, 1990, 87-91.
- [10] S. Aparicio-Martínez, K.R. Hall, Thermodynamic properties of light synthetic natural gas mixtures using the RK–PR cubic equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3684–3692.
- [11] Daimler N. Justo-García, Fernando García-Sánchez, Néstor L. Díaz-Ramírez, Enrique Díaz-Herrera. "Modeling of three-phase vapor–liquid–liquid equilibria for a natural-gas system rich in nitrogen with the SRK and PC-SAFT EoS." *Fluid Phase Equilibria* 298, (2010): 92-96.
- [12] Ward A. Burgess, Deepak Tapriyal, Bryan D. Morreale , Yue Wu, Mark A. McHugh, Hseen Baled, Robert M. Enick. "Prediction of fluid density at extreme conditions using

the perturbed-chain SAFT equation correlated to high temperature, high pressure density data." *Fluid Phase Equilibria* 319, (2012): 55-66.

- [13] McCarty R. D., Extended Corresponding States as a Tool for the Prediction of the Thermodynamic Properties of Mixtures, *International Journal of Thermophysics* 7 (1986) 901-910.
- [14] J.F. Estela-Urbe, J.P.M. Trusler, Extended corresponding states equation of state for natural gas systems, *Fluid Phase Equilibria*. 183–184 (2001) 21–29.
- [15] O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, M. Jaeschke, The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures, *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 6, No. 557, VDI Verlag.
- [16] Martin Wendland, Bahaa Saleh, and Johann Fischer. "Accurate Thermodynamic Properties from the BACKONE Equation for the Processing of Natural Gas." *Energy & Fuels*, (2004), 18: 938-951.
- [17] Nasrifar, Kh., and O. Bolland. "Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state." *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006: 253-266.
- [18] M. Farzaneh-Gord, A.Khamforoush, S.Hashemi, H. Pourkhadem Namin, Computing thermal properties of Natural gas by utilizing AGA8 Equation of State, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*.1 (2010) 20-24.
- [19] AGA8-DC92 EoS ,Compressibility and super compressibility for natural gas and other hydrocarbon gases, Transmission Measurement Committee Report No. 8, AGA Catalog No. XQ 1285, Arlington,VA, (1992).
- [20] ISO-12213-2, Natural gas- Calculation of compression factor-Part 2: Calculation using molar-composition analysis, ISO, Ref. No. ISO- 12213-2:1997(E),(1997).
- [21] Hill, T. H. *Statistical mechanics*. Dover, (1980).
- [22] Senol, Ilke. "Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions ." *World Academy of Science, Engineering and Technology*, (2011): 59.
- [23] Diamantonis, Nikolaos I., and Ioannis G. Economou. "Evaluation of Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and Perturbed Chain-SAFT Equations of State for the

Calculation of Thermodynamic Derivative Properties of Fluids Related to Carbon Capture and Sequestration." *energy & fuel*, (2011): 3334-3343.

- [24] Aparicio-Martínez, Santiago, and Kenneth R. Hall. "Use of PC-SAFT for Global Phase Diagrams in Binary Mixtures Relevant to Natural Gases. 1. n-Alkane + n-Alkane." *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2007): 273-284.
- [25] Aparicio-Martínez, Santiago, and Kenneth R. Hall. "Use of PC-SAFT for Global Phase Diagrams in Binary Mixtures Relevant to Natural Gases. 2. n-Alkane + Other Hydrocarbons." *Ind. Eng. Chem. Res.* , (2007): 285-290.
- [26] Aparicio-Martínez, Santiago, and Kenneth R. Hall. "Use of PC-SAFT for Global Phase Diagrams in Binary Mixtures Relevant to Natural Gases. 3. Alkane + Non-Hydrocarbons." *Ind. Eng. Chem. Res.* , (2007): 291-296.
- [27] Gross, J.; Sadowski, G. "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules." *Ind. Eng. Chem. Res*, (2001): 1244-1260.
- [28] Statistical Thermodynamics, D.A. McQuarrie, Harper and Row inc (1973).
- [29] Mc Quarrie, D.A Stastistical Mechanics, Harper Collins Publisher, (1976).
- [30] Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng.Chem. Res.* 1990, 29, 1709.
- [31] Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites. *Mol. Phys.* 1988, 65, 1057.
- [32] Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules: Extensions to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1994.
- [33] J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White, Equation of State for Fluid Mixtures, Part II, ELSEVIER, New York (2000).
- [34] N. F. Carnahan, K. E. Starling, J." PC-SAFT for in Binary Mixtures and Natural Gas". *Chem. Phys.* 51, 635 (1969).
- [35] D. Ghonasgi and W. G. Chapman, "Prediction of the Properties of Model Polymer , *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 25, 1992.

- [36] D. Ghonasgi and W. G. Chapman, "Theory and Simulation for Associating Chain Fluids", *Molec. Phys.*, vol. 80, pp. 161–175, 1993.
- [37] Felix Liovell, Lourdes F. Vega, J. Measurements of enthalpy and phase equilibrium for simulated natural gas mixtures and correlation of the results by a modified Starling equation, *CRYOGENICS*. (1980) 41-47.
- [38] J.Chen, J.-g. Mi, Fluid Phase Equilib. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line,186, 165(2001).
- [39] T.Boublik, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem*, 63, 4084 (1975)
- [40] Chen, S. S.; Kreglewski, A. Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids. *Ber. Bunsen-Ges.***1977**, 81 (10), 1048.
- [41] Alder, B. J.; Young, D. A.; Mark, M. A. Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square-Well Fluid. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3013.Kays, W. M. and Crawford, M. E. (1993).
- [42] O. Pfohl, G. Brunner, *Ind. Eng. Chem. Res.*37, 2966 (1998).
- [43] Andrew J. Haslam, Nicolas von Solams, Claire s. Adjiman, Amparo Galindo, George Jackson, Patrice Paricaud, Michael L. Michelsen, Georgios M. Kontogeorgis, *Fluide Phase Equilib.*243, 74 (2006).
- [44] Jian-Guo Mi, Jian Chen, Guang-Hua Gao, Wei-Yang Fei, *Fluide Phase equilib.*201, 295 (2002).
- [45] A.Maghri, Z.Safaei, *J. Iran. Chem. Soc.* 4, 318 (2007).
- [46] J. Gross and G. Sadowski, "Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 5510–5515, 2002.
- [47] J. Gross, O. Spuhl, F. Tumakaka, and G. Sadowski, "Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, pp. 1266–1274, 2003
- [48] E. K. Karakatsani, T. Spyriouni, and I. G. Economou, "Extended SAFT Equations of State for Dipolar Fluids", *AIChE. J.*, vol. 51, pp. 2328–2342, 2005.
- [49] E. K. Karakatsani and I. G. Economou, "Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory Extended to Dipolar and Quadrupolar Molecular Fluids", *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 9252–9261, 2006.

- [50] M. Kleiner and J. Gross, "An Equation of State Contribution for Polar Components: Polarizable Dipoles", *AIChE J.*, vol. 52, pp. 1951–1961, 2006.
- [51] J. Gross and J. Vrabec, "An Equation of State Contribution for Polar Components: Dipolar Molecules", *AIChE J.*, vol. 52, pp. 1194–1204, 2006.
- [52] J. Gross, "An Equation of State Contribution for Polar Components: Quadrupolar Molecules", *AIChE J.*, vol. 51, pp. 2556–2568, 2005.
- [53] Mansoori, G. A.; Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; Leland, T. W. Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1523.
- [54] Barker, J. A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714.
- [55] G. Scalabrin, P. Marchi, L. Bettio, D. Richon. "Enhancement of the extended corresponding states techniques for thermodynamic modeling. II. Mixtures." *International Journal of Refrigeration*, 2006: 1195-1207.
- [56] National Institute of Standards and Technology (NIST). Available at: <http://www.nist.gov>
- [57] Yue Wu, Babatunde Bamgbade, Kun Liu, Mark A. M. Hugh, Hseen Baled, Robert M. Enick, Ward A. Burgess, Deepak Tapriyal, Bryan D. Morreale. "Experimental measurements and equation of state modeling of liquid densities for long-chain n-alkanes at pressures to 265 MPa and temperatures to 523 K." *Fluid Phase Equilibria* (Fluid Phase Equilibria), 2011: 17-24.
- [58] Josef Chmelar, Tomas Gregor, Hana Hajova, Andra Nistor, Juraj Kosek. "Experimental study and PC-SAFT simulations of sorption equilibria in polystyrene." *Polymer*, 2011: 3082-3091.
- [59] Stefan Glos, Reiner Kleinrahm, Wolfgang Wagner. "Measurement of the (p,q,T) relation of propane, propylene, n-butane, and isobutane in the temperature range from (95 to 340) K at pressures up to 12 MPa using an accurate two-sinker densimeter." *J. Chem. Thermodynamics*, 2004: 1037–1059.

- [60] AGA8-DC92 EoS, Compressibility and super compressibility for natural gas and other hydrocarbon gases, Transmission Measurement Committee Report No. 8, AGA Catalog No. XQ 1285, Arlington, VA, 1992.
- [61] ISO-12213-2, Natural gas- Calculation of compression factor-Part 2: Calculation using molar-composition analysis, ISO, Ref. No. ISO- 12213-2:1997(E),1997.
- [62] Seitz, Jeffery C., James G. Blencoe, and Robert J. Bodnar. "Volumetric properties for $\{(1-x)\text{CO}_2 + x\text{CH}_4\}$, $\{(1-x)\text{CO}_2 + x\text{N}_2\}$, and $\{(1-x)\text{CH}_4 + x\text{N}_2\}$ at the pressures (9.94, 19.94, 29.94, 39.94, 59.93, 79.93, and 99.93) MPa and temperatures (323.15, 373.15, 473.15, and 573.15) K." *J. Chem. Thermodynamics* 28 (1996): 521–538.
- [63] Miyamoto, H., and M. Uematsu. "The (p,q,T,x) properties of (x_1 propane + x_2 n-butane) with $x_1 = (0.0000, 0.2729, 0.5021, \text{ and } 0.7308)$ over the temperature range from (280 to 440) K at pressures from (1 to 200) MPa." *J. Chem. Thermodynamics* 40 (2008): 240-247.
- [64] L.Capla, P.Buryan , J.Jedelský , M.Rottner, M.Rottner, J.Linek, Isothermal PVT measurements on gas hydrocarbon mixtures using a vibrating-tube apparatus, *J. Chem. Thermodynamics*. 34 (2002) 657–667.
- [65] P.Patil, S.Ejaz, M.Atilhan, D.Cristancho , J.Holste, K. R. Hall, Accurate density measurements for a 91% methane natural gas-like mixture, *J. Chem. Thermodynamics*. 39 (2007) 1157–1163.
- [66] EJAZ, SAQUIB. HIGH-ACCURACY P- ρ -T MEASUREMENTS OF PURE GAS AND NATURAL GAS LIKE MIXTURES USING A COMPACT MAGNETIC SUSPENSION DENSIMETER. Texas: M.E., Texas A&M University , 2007.
- [67] C.Day, M.Stephan, L.R.Oellrich, A new flow calorimeter for the measurement of the isobaric enthalpy increment and the isenthalpic Joule-Thomson effect Results for methane and "methane-ethane", *J. Chem. Thermodynamics*. 29 (1997) 949-971.
- [68] Per G. Grini, Geir A. Owren, Harald Mæhlum. "Isobaric enthalpy increment and isenthalpic Joule–Thomson effect measurements on synthetic gas containing binary, or

ternary mixtures of methane, ethane, propane, and nitrogen." *J. Chem. Thermodynamics* 30 (1998): 1011-1027.

- [69] G.J. Ashton, G.G. Haselden, Measurements of enthalpy and phase equilibrium for simulated natural gas mixtures and correlation of the results by a modified Starling equation, *CRYOGENICS*. (1980) 41-47.
- [70] U.Setzmann, W.Wagner, A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa, *J. Phys. Chem .Ref. Data*. 20 (1991) 1061-1155.
- [71] J.E.Mayrath, J.W.Magee, Measurements of molar heat capacity at constant volume: $C_{vm}\{xCH_4+(1-x)C_2H_6\}$., *J Chem. Thermodynamics*. 21 (1989) 499-513.
- [72] G. Ernst, B. Keil, and H. Wirbser. "Flow-calorimetric results for the massic heat capacity c_p and the Joule–Thomson coefficient of CH_4 , of $(0.85 CH_4 + 0.15 C_2H_6)$, and of a mixture similar to natural gas." *J. Chem. Thermodynamics*, 2001: 601–613.
- [73] A.Barreau, P.Janneteau, K.Gaillard, Isobaric heat capacity of natural gases,Measurements and modeling, *Fluid Phase Equilibria*. 127 (1997) 155-171.

Abstract

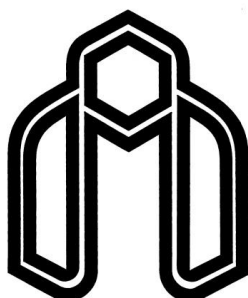
That we can calculate thermodynamic properties of hydrocarbons and mixtures like natural gas in industry and scientific is important. Natural gas is a complex mixture of various hydrocarbons and gases like nitrogen and carbon dioxide. Thermodynamic properties related to molar mass, forces between molecules and phase behaviour.

Equation of state is the cheapest ways to determine thermodynamic properties. Therefore enormous of EOSs have been represented by scientists. Recently, statistical thermodynamic has been developed in determining thermodynamic properties on molecular basis. PC-SAFT is a customary equation of state in literature which was calculated in papers.

In this study, thermodynamic properties have been calculated using PC-SAFT for pure components and mixtures. Calculations have been validated with experimental data in literature. Validations show that PC-SAFT EOS has high accuracy calculation thermodynamic properties of natural gas.

Natural gas properties have been changed from extracting to use, also knowledge of phase behavior is very hard. In this study we try to calculate thermodynamic properties in high pressure and low temperature. We determined density, enthalpy, entropy, internal energy, isochoric heat capacity and isochoric heat capacity and compare with experimental data. After we had found that our results of PC-SAFT are acceptable, we calculated thermodynamic properties of Semnan province.

Keywords: Thermodynamic Properties – Statistical Thermodynamic – PC-SAFT Equation of State Natural Gas



Shahrood University of Technology
Faculty of Mechanical Engineering

**Determining Exact Thermodynamics Properties Of
Hydrocarbons (Including Natural Gas)
In Different Phases Using PC-SAFT (EOS)**

Mehdi Roozbahany

Supervisors
Dr. M. Farzaneh-Gord

Date: February 2013