

تعیین خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها با استفاده از معادله حالت نظریه سیالات تجمعی PC-SAFT

مرتضی بیاره

استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

چکیده

مهندسان جهت شبیه‌سازی فرآیندهای پالایشگاهی معادلات حالتی مورد نیاز هستند که بتوانند به نیازهای آنها پاسخ دهند. در پژوهش حاضر، از معادله حالت PC-SAFT یا نظریه آماری سیالات تجمعی جهت پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها استفاده شده است. بدین منظور، روابط ترمودینامیکی موردنظر به‌صورت تحلیلی استخراج و با کمک نرم‌افزار MATLAB تمامی مقادیر عددی روابط مربوط به خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها نظیر چگالی، انتروپی، انتالپی، انرژی درونی و ظرفیت گرمایی هیدروکربن‌ها پیش‌بینی و ارائه شده است. مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از کار حاضر با نتایج تجربی نشان داد که این معادله دقت مناسبی در پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها دارد و قادر است این خواص را در فشارهای بالا و دماهای پایین پیش‌بینی نماید. نتایج حاصل از معادله حالت نظریه سیالات تجمعی کمترین خطا را برای هیدروکربن‌های خالص و بیشترین خطا را برای هیدروکربن‌های مرکب نشان می‌دهند. علاوه بر این، مقدار حداکثر انحراف مطلق میانگین محاسباتی برای چگالی، انتالپی، انتروپی، انرژی درونی، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، به ترتیب برابر با $1/118\%$ ، $2/5\%$ ، $0/43\%$ ، $0/77\%$ ، $3/33\%$ و 4% به دست آمد که نشان‌دهنده دقت بالای این معادله حالت است.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی فرآیندهای پالایشگاهی، نظریه آماری سیالات تجمعی، خواص ترمودینامیکی، هیدروکربن.

Estimation of the Thermodynamic Properties of Hydrocarbons Using Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State

M. Bayareh

Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

Abstract

Engineers need the equation of states to simulate refinery processes in order to respond to their needs. In the present study the Perturbed-chain Statistical associating fluid theory (PC-SAFT) Equation of State are used to predict thermodynamic properties of hydrocarbon fluids. PC-SAFT is able to predict the thermodynamic properties of associating fluids such as hydrocarbons. The thermodynamic relationships are derived analytically with MATLAB. The numerical values of the thermodynamic properties of hydrocarbons, such as density, entropy, enthalpy, in thermal energy, heat capacity of hydrocarbons are obtained by MATLAB as well. By comparing the results with experimental results, the author found that PC-SAFT entails accurate predictions about the properties of hydrocarbons and also can predict thermodynamic properties of hydrocarbons at high pressures and low temperature. The calculated results from PC-SAFT minimum error for pure hydrocarbon and the maximum error for mixed hydrocarbons. Furthermore, the maximum calculated average absolute are 1.18% for density, 2.5% for enthalpy, 0.77% for internal energy, 3.33% for constant volume heat capacity and 4% for constant pressure heat capacity. Therefore, very low level of errors indicates the appropriateness of PC-SAFT performance to predict thermodynamic properties of materials.

Keywords: Refinery processes simulation, Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory, Thermodynamic properties, Hydrocarbon.

استفاده از این معادلات برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی طی سالیان اخیر گسترش چشمگیری داشته است. در گذشته تلاش‌های زیادی جهت تخمین خواص ترمودینامیکی گازهای سبک فرآیندی صورت گرفته است. این امر به علت تخمین این خواص از دیدگاه مهندسی و ضرورت استفاده از آن‌ها در فرآیندهای صنعتی و به‌خصوص صنعت نفت و گاز است. نتیجه این تلاش‌ها در قالب معادلات حالت بیان شده‌اند. در ابتدا معادلات ساده‌ای جهت تخمین خواص مطرح شد که فقط ارتباط بین دما، فشار و چگالی را بیان می‌کرد که به معادلات مکعبی معروف بودند [۱-۲]. این معادلات، به دلیل سادگی روابط، بسیار زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. در بسیاری از نرم‌افزارهای صنعتی همچون Hysys نیز جهت تعیین خواص از انواع معادلات حالت به‌عنوان حل گر استفاده می‌شود. ولی این معادلات حالت توأمان با محدودیت‌هایی مواجه‌اند. از جمله وقتی با مخلوط پیچیده‌ای نظیر گاز طبیعی که شامل ۲۱ عنصر است مواجه می‌شویم، خطای حاصل از این

۱- مقدمه

خواص ترمودینامیکی نشان‌دهنده حالت یک سیستم در یک فرآیند ترمودینامیکی‌اند. در حالت کلی و برای یک ماده خالص، با مشخص بودن دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل از هم می‌توان حالت ماده موردنظر را مشخص کرد. روش‌های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی از دقت بالایی برخوردارند؛ اما برخی از خواص ترمودینامیکی مانند انتروپی، انتالپی و انرژی درونی قابل‌اندازه‌گیری 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 محدودکننده استفاده از روش‌های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی است. با استفاده از معادلات حالت، می‌توان تمامی خواص ترمودینامیکی را با دقت قابل‌قبول و با صرف هزینه ناچیز و وقت اندک محاسبه نمود؛ بنابراین

ارائه مدلی جهت پیش بینی رفتار سیالات محبوس در فرایندهای شیمیایی بود. کراوس و شابالین [۳۰] معادله حالت ساده ای با حداقل تعداد پارامترها برای توصیف خواص ترمودینامیکی در حالت گذار پیشنهاد کردند. این مدل نیمه تجربی دارای هشت ثابت بود که بر اساس خواص فیزیکی و مکانیکی مواد مورد نظر به دست می آمدند. کاتاؤکا و یامادا [۳۱] معادله حالت عمومی و ساده ای را برای پیش بینی خواص هیدروکربن‌ها ارائه کردند. این مدل با محاسبه پارامترهای پتانسیل موثر در تابع لئونارد-جونز، خواص هیدروکربن‌ها را تخمین می زند.

مشکلات آزمایشگاهی زیادی برای به دست آوردن خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها در صنعت وجود دارد، بنابراین روشی باید ارائه شود تا بتواند پیش‌بینی درستی از این خواص داشته باشد. با حل معادلات حالت پیچیده تر می‌توان پیش‌بینی دقیق‌تری از این خواص داشت؛ بنابراین معادلاتی مطلوبند که بتوانند خواص را با درصد خطای بسیار کم پیش‌بینی نمایند و باعث صرفه‌جویی در وقت و کاهش هزینه‌های آزمایشگاهی شوند.

در این پژوهش، معادله حالت سیالات تجمعی به‌عنوان یکی از معادلاتی که شرایط فوق را دارا است بررسی و روابط لازم جهت پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی استخراج می‌شوند. در کار حاضر، تخمین خواص گاز طبیعی با در نظر گرفتن کلیه عناصر و هیدروکربن‌های موجود در ترکیب آن صورت می‌گیرد و با نتایج تجربی مقایسه خواهد شد.

۲- معرفی مدل PC-SAFT و معادلات حاکم

وجود خاصیت تجمعی بین ملکول‌های سیال بر روی رفتار فازی و نیز ویژگی‌های انتقالی آن به‌شدت تأثیر می‌گذارد. علت این است که در یک سیال تجمعی نظیر آب، علاوه بر ملکول‌های مونومری، خوشه‌هایی از ملکول‌های به‌هم‌پیوسته با عمر به نسبت طولانی نیز وجود دارند. از این خوشه‌ها می‌توان به تجمع ناشی از پیوند هیدروژنی اشاره کرد. از آنجاکه ویژگی‌های خوشه‌ها مانند شکل، اندازه و انرژی با ویژگی‌های ملکول‌های مونومری به‌شدت متفاوت است، ویژگی سیال‌های تجمعی نیز نسبت به سیال‌های غیرتجمعی کاملاً متفاوت می‌شود. به‌تازگی پیشرفت‌های چشمگیری در نظریه ملکولی برای سیال‌های تجمعی به وجود آمده که مدل‌های کاربردی با قدرت پیشگویی بالا را ارائه می‌دهند. اساس این پیشرفت‌ها استفاده از روش‌های مکانیک آماری مانند نظریه اغتشاش است که برهمکنش بین سایت‌های تجمعی را با یک سری روابط کلی به ویژگی‌های توده سیال مرتبط می‌سازد.

ورتهام و چپمن [۱۵] بر همین اساس، نظریه سیال‌های تجمعی را ارائه دادند. آن‌ها نظریه خود را با بسط انرژی هلمهولتز به‌صورت انتگرال یک سری توابع توزیع مولکولی و پتانسیل تجمعی در نظر گرفتند و با استدلال فیزیکی نشان دادند که بسیاری از انتگرال‌ها در این سری دارای مقدار صفر است و می‌توان عبارتی ساده‌تر برای بیان انرژی هلمهولتز به دست آورد. بر پایه نظریه اغتشاش مرتبه اول ورتهام، چپمن معادله‌ای تحت عنوان نظریه آماری سیال‌های تجمع پذیر یا SAFT برحسب انرژی آزاد هلمهولتز ارائه نمود که آثار ناشی از دافعه

معادلات به‌شدت افزایش می‌یابد. معادلات مکعبی نتایج مناسبی در پیش‌بینی رفتارهای فازی در فشارهای پایین و متوسط ارائه می‌کنند ولی در ترکیبات پیچیده مخلوط گاز طبیعی، مخصوصاً وقتی از نقطه ایده آل فاصله می‌گیریم و همچنین در تعیین خواص حجمی در فشارهای بالا، نتایج قابل قبولی از خود نشان نمی‌دهند [۴]. به دنبال معادلات مکعبی، معادلات حالت نظیر به نظیر در حالت کلی ارائه شدند که بر مبنای شرایط حالت نظیر به نظیر بین دو سیال، تعریف شده‌اند. مک کارتی [۵] با استفاده از معادلات حالت توسعه یافته خواص ترمودینامیکی مواد مرکب متان-نیتروژن و متان-پروپان را محاسبه کرد. تراسر و استلا [۶] ضریب تراکم‌پذیری و سرعت صوت گاز طبیعی با ترکیبات بیشتر را با میانگین خطای مطلق کمتر از یک درصد پیش‌بینی کردند. کانز و همکاران [۷] معادله حالتی ارائه کردند که در پیش‌بینی خواص مخلوط‌های گاز طبیعی و مخلوط‌های تبریدی نتایج مطلوبی به همراه داشت. ونلند و همکاران [۸] با استفاده از معادله حالت بکان خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با دقت قابل قبولی محاسبه کردند. نصری فر و بولند [۹] خواص ترمودینامیکی مخلوط گاز طبیعی را با استفاده از ده معادله حالت محاسبه و نتایج را باهم مقایسه کردند. آن‌ها یک معادله حالت جدید معرفی کردند که میانگین خطای مطلق آن برای خواصی همچون چگالی، در دماهای ۲۲۵-۲۲۳ کلوین و فشارهای کمتر از ۶۵/۳۴ مگا پاسکال از بقیه معادلات حالت کمتر بود.

اطلاع از خواص ترمودینامیکی مخلوط گاز طبیعی در تمامی مراحل ذخیره‌سازی، مایع‌سازی، انتقال و حمل‌ونقل امری ضروری است. معادله حالت انجمن گاز آمریکا یکی از معتبرترین معادلات حالتی است که با در نظر گرفتن اثرات متقابل اجزای مخلوط گاز طبیعی، مدل بسیار دقیقی جهت به دست آوردن خواص ترمودینامیکی ارائه می‌کند [۱۰]. در نظر گرفتن تأثیر اجزای گاز طبیعی بر روی خواص ترمودینامیکی از مزایای اصلی این معادله حالت است. محاسبه خواص گاز طبیعی در فاز گازی با دقت بسیار بالا از دیگر مزایای معادله حالت است. یکی از نقاط ضعف این معادله حالت و بعضی از معادلات مکعبی، ناتوانی در تخمین خواص در فازهای مایع، یا مخلوط‌های دوفازی و سه فازی است. با توجه به اینکه گاز طبیعی به شکل‌های مختلفی از جمله CNG، LNG و LPG انتقال و مورد استفاده قرار می‌گیرد، نیاز به معادله حالتی که محدوده گسترده‌تری از فشار و دما را پوشش دهد، احساس می‌شود. امروزه با پیشرفت مکانیک آماری، معادلات حالت‌هایی بر پایه تئوری مولکولی توسعه یافته است. یکی از معتبرترین این معادلات، معادله حالت تصحیح‌شده تئوری آماری سیالات تجمعی است. پرکاربردترین گونه این معادلات، که به نسخه‌های SAFT معروف‌اند، در سال ۲۰۰۱ توسط گراس و سادوفسکی [۱۱] بر پایه تئوری اغتشاش ورتیهام ارائه شد و معادله حالت نظریه سیالات تجمعی نام دارد. از آن‌پس تلاش‌های زیادی جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی مایع شده و یا مخلوط‌های دوجزئی و سه‌جزئی انجام گرفته است [۱۲-۱۴]. این معادله دقیق‌ترین جواب را برای سیستم‌های تعادل بخار-مایع و همچنین سیستم‌های فشار بالای مایع-مایع محلول‌ها و مخلوط‌های پلیمری ارائه می‌دهد. تان و پیری [۲۹] معادله حالت نظریه سیالات تجمعی را با معادله یانگ-لاپلاس ترکیب کردند تا خواص سیال را در نانو حفره‌ها مورد بررسی قرار دهند. نتیجه کار آنها

معادله حالت نظریه سیالات تجمعی به سه پارامتر مستقل ماده خالص برای مواد تجمع ناپذیر نیاز دارد. تعداد سگمنت ها (m)، انرژی برهمکنش ($\frac{\epsilon}{k}$) با واحد k و شعاع سگمنت هسته سخت σ ؛ که مقدار این پارامترها با استفاده از داده‌های تجربی، یعنی فشار بخار و چگالی مایع، به دست می‌آید. جدول ۱ مقادیر مذکور را نشان می‌دهد [۱۷].

جدول ۱- پارامترهای مستقل معادله حالت PC-SAFT

فرمول شیمیایی	نام سوخت	MW (g/mol)	m	σ (Å)	ϵ/k (K)
CH ₄	متان	۱۶/۰۴۳	۱/۰۰۰	۳/۷۰۳۹	۱۵۰/۰۳
C ₂ H ₆	اتان	۳۰/۰۶۹	۱/۶۰۶۹	۳/۵۲۰۶	۱۹۱/۴۲
C ₃ H ₈	پروپان	۴۴/۰۹۶	۲/۰۰۲۰	۳/۶۱۸۴	۲۰۸/۱۱
C ₄ H ₁₀	بوتان نرمال	۵۸/۱۲۳	۲/۳۳۱۶	۳/۷۰۸۶	۲۳۱/۲۰
C ₅ H ₁₂	پنتان نرمال	۷۲/۱۵۰	۲/۶۸۹۶	۳/۷۷۲۹	۲۳۶/۷۷
C ₆ H ₁₄	هگزان نرمال	۸۶/۱۷۷	۳/۰۵۸۶	۳/۷۹۸۳	۲۳۸/۴۰
C ₇ H ₁₆	هپتان نرمال	۱۰۰/۲۰۳	۳/۴۸۳۱	۳/۸۰۶۹	۲۴۲/۷۸
C ₈ H ₁₈	اکتان نرمال	۱۱۴/۲۳۰	۳/۸۱۷۶	۳/۸۳۷۳	۲۴۴/۵۱

مزیت عمده معادله حالت نظریه سیالات تجمعی مربوط به محاسبات تعادل فاز و خواص ترمودینامیکی شامل مخلوط 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. به‌طور معمول این امر با استفاده از قواعد اختلال و ترکیب که خواص مواد خالص را به مخلوطها ارتباط می‌دهد، امکان پذیر است. معمولاً قواعد اختلال در مدل‌های مختلف مربوط به مخلوطها از معادلات حالت درجه سه گرفته تا مدل مولکولی با مبنای نظریه به کار می‌روند [۱۸].

۱-۲- چگالی

چگالی یکی از مهم‌ترین خواص ترمودینامیکی مواد در صنعت است که جهت تعیین دبی حجمی، دبی جرمی و استفاده از روابط و معادلات حاکم بر سیالات به شمار می‌رود. جهت محاسبه چگالی، بعد از محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز از طریق رابطه (۱) ضریب تراکم‌پذیری Z محاسبه می‌شود:

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial \eta} \right) \quad (10)$$

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{Å}}{\text{m}} \right) \quad (11)$$

این معادله که تنها مجهول آن چگالی است، به کمک یکی از روش‌های حل معادلات غیرخطی نظیر نیوتن رافسون حل می‌شود.

اجزاء، اثر تشکیل زنجیره در نتیجه پیوند کووالانسی بین اجزاء و اثر تجمع مولکولی را در نظر می‌گرفت.

در نظریه اغتشاش، اندرکنش مولکولها به دو بخش دافعه و جاذبه پتانسیل تقسیم می‌شود. برای محاسبه سهم دافعه، سیال مرجعی تعریف می‌شود که در آن هیچ اندرکنش جاذبه‌ای وجود ندارد. هر جمله اغتشاش یک تصحیح است که منجر به شبیه‌سازی دقیق‌تر مخلوط واقعی توسط مدل می‌شود. معادله حالت SAFT رابطه‌ای برای انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده سامانه ارائه می‌کند که سایر ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه را می‌توان از آن به دست آورد. یکی از موفق‌ترین معادلات اصلاح‌شده SAFT، معادله حالت نظریه سیالات تجمعی است. اصلی‌ترین تفاوت بین SAFT و PC-SAFT در سلسله‌مراتب اغتشاش است. در معادله حالت نظریه سیالات تجمعی، سیستم مرجع، مخلوطی از زنجیره کره‌های سخت است. پس از محاسبه بخش دافعه، جاذبه‌های پراکندگی به صورت جمله اغتشاش اعمال می‌شوند. معادله حالت نظریه سیالات تجمعی تلاشی برای مدل کردن سیستم‌های نامتقارن و غیر ایده آل است [۱۶ و ۹]. در دیدگاه معادله حالت نظریه سیالات تجمعی فرض می‌شود که مولکولها، زنجیره‌ای از سگمنت‌های کروی‌اند که آزادانه به هم متصل شده‌اند و می‌توانند برحسب انرژی هلمهولتز باقیمانده کاهش‌یافته، a^{res} ، نشان داده شوند [۱۵]:

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

در این رابطه، a^{res} بیانگر انرژی آزاد هلمهولتز یک مول از برش‌های کروی سیال کره سخت است. داشتن یک معادله حالت دقیق برای مخلوط کرات سخت به‌عنوان سیال مرجع، نخستین گام ضروری برای توسعه یک نظریه اغتشاش جهت بیان رفتار سیال واقعی، کلونیدی و... است. این ترم برابر با مجموع سهم‌های مربوط به کره سخت، a^{hc} ، و زنجیر، g^{hc} است [۱۵]:

$$a^{hc} = ma^{hc} - (m-1)Lng^{hc} \quad (2)$$

که در رابطه فوق:

$$g^{hc} = \frac{1 - 0.5\eta}{(1 - \eta)^3} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho m d^3 \quad (4)$$

$$d = \sigma \left[1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3\epsilon}{kT}\right) \right] \quad (5)$$

جمله a^{disp} در رابطه (۱)، سهم انرژی آزاد هلمهولتز ناشی از نیروهای جاذبه با دامنه بلند است. این نیروها عمدتاً از انرژی حاصل از اثرات کوانتومی و ممان‌های چندقطبی حاصل می‌شوند [۱۵].

$$a^{disp} = -2\pi\rho I_1 \left[m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) \sigma^3 \right] - \pi\rho m C_{12} \left[m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) \sigma^3 \right] \quad (6)$$

همچنین، a^{assoc} سهم انرژی هلمهولتز ناشی از اثرات متقابل الکترون‌های باقیمانده لایه والانس است که به صورت زیر بیان می‌شود [۱۵]:

$$a^{assoc} = \sum_A \left[\ln X^A - \frac{X^A}{2} \right] + \frac{M}{2} \quad (7)$$

$$X^A = \left[1 + \rho \sum_B X^B \Delta^{AB} \right]^{-1} \quad (8)$$

$$\Delta^{AB} = g^{hc}(d) \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] (\sigma^3 k^{AB}) \quad (9)$$

پیچیده، نیازمند برنامه‌نویسی به کمک کامپیوتر است که این مهم در کار حاضر انجام گردیده است.

۲-۲- انتالپی

هرگاه یک فرایند هم‌فشار در دستگامی انجام شود، گرمای داده‌شده یا گرفته‌شده از دستگام با تغییر انتالپی آن برابر است. با استفاده از روابط ترمودینامیکی و استخراج خواص از این روابط، انتالپی مواد خالص و مواد مرکب را با استفاده از رابطه (۱۲) می‌توان به دست آورد. تنها کافی است با ثابت فرض نمودن چگالی، از رابطه انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به دما مشتق گرفته و با به کارگیری سهم انتالپی گاز ایده آل، انتالپی مولار مخلوط را به دست آورد.

$$\frac{h^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)_{p, x_i} + (z-1) \quad (12)$$

a^{res} از معادله (۱) محاسبه می‌شود و $\left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)$ مشتق مرتبه اول انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به دمای مطلق است.

۳-۲- انتروپی

انتروپی بیانگر میزان بی‌نظمی ذرات است و معمولاً با استفاده از روابط ترمودینامیکی، اختلاف انتروپی در یک سیستم اندازه‌گیری می‌شود [۲۶]:

$$\frac{s^{res}}{R} = -T \left[\left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)_{p, x_i} + \frac{a^{res}}{T} \right] + \ln(Z) \quad (13)$$

۴-۲- انرژی درونی

انرژی درونی بسیار وابسته به ذرات سازنده و فاز مربوط به آن‌ها است و همانند انتالپی و انتروپی نمی‌توان مقدار آن را با استفاده از یک دستگام اندازه‌گیری محاسبه کرد. برای محاسبه این خاصیت مهم ترمودینامیکی از رابطه (۱۴) به صورت زیر استفاده می‌شود [۲۰]:

$$\frac{U^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)_p \quad (14)$$

۵-۲- ظرفیت گرمایی در حجم و فشار ثابت

مفهوم ظرفیت گرمایی در مواقعی که تبادل حرارتی سیستم با محیط سبب تغییر دما می‌شود اهمیت پیدا می‌کند. از این رو می‌توان ظرفیت گرمایی در حجم و فشار ثابت را از طریق روابط (۱۵) و (۱۶) به دست آورد [۲۷]:

$$C_p^{res} = C_v^{res} + R \frac{\left[\left(\rho T \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right) + \rho \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial \rho} \right) + 1 \right)^2 \right]}{\left[\rho^2 \left(\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial \rho^2} \right) + 2\rho \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T^2} \right) + 1 \right]} \quad (15)$$

$$C_v^{res} = -RT \left[2 \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial T^2} \right)_p \right] \quad (16)$$

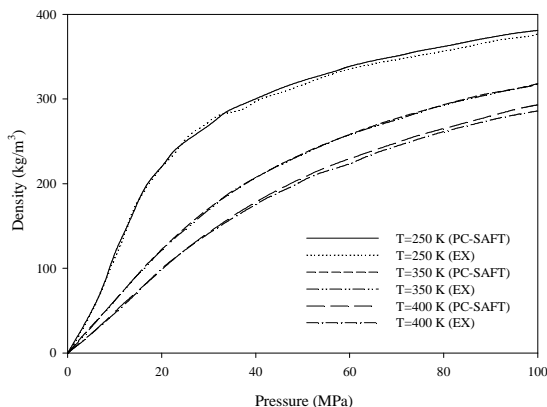
همان‌طور که ملاحظه می‌شود در روابط اخیر با مشتقات مرتبه دوم انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به دما و چگالی مواجهیم که روابطی به مراتب پیچیده‌تر نسبت به معادلات مشتق مرتبه اول دارد. این روابط بسیار طولانی که پارامترهای زیادی دارند، تنها برای هیدروکربن‌های خالص برقرارند. استخراج روابطی مشابه روابط مذکور برای یک ترکیب

۳- نتایج

۱-۳- چگالی

محاسبات چگالی برای هیدروکربن‌های خالص (شامل هیدروکربن‌های سنگین و درشت مولکول) مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی و همچنین مخلوط‌هایی شامل ترکیب پیچیده ارائه‌شده‌اند. دقت بالای نتایج حاصل، مخصوصاً در نمودارهای خطای مطلق، نشان از دقت بالای معادله حالت نظریه سیالات تجمعی در تعیین دقیق چگالی مواد است. برای هیدروکربن‌های خالص ضریب برهمکنش به دلیل خالص بودن ماده، صفر در نظر گرفته می‌شود. چگالی برای متان خالص محاسبه شد که نتایج آن در شکل ۱ مشاهده می‌شود. این محاسبات برای سه حالت دمایی ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ کلوین انجام شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش دما، چگالی کاهش می‌یابد که در این شکل به وضوح قابل مشاهده است.

در شکل ۲ درصد خطای محاسبات انجام‌شده با نتایج نیست [۱۹] مقایسه شده است که حداکثر خطا برای دمای ۲۵۰ کلوین برابر ۲/۳۳- و برای دمای ۳۵۰ کلوین ۱/۸۸- و برای دمای ۴۰۰ کلوین ۱/۷۸- است. درصد خطاهای به دست آمده، نشان از دقت بالای نتایج دارد.



شکل ۱- چگالی متان خالص محاسبه شده به روش PC-SAFT و نتایج تجربی

یکی از مزایای معادله حالت نظریه سیالات تجمعی، تعیین خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌های سنگین است. در اینجا، چگالی آلکان سنگین هگزادکان نرمال با وزن مولی ۲۲۶/۴۴۶ گرم بر مول تا فشار ۲۶۲ مگاپاسکال محاسبه شد. معادلات حالت دیگر برای این فشارها خطاهای زیادی ایجاد می‌کند. محاسبات چگالی در سه دمای مختلف انجام گرفت و نتایج آن با کار وو و همکاران [۲۰]، که چگالی را با استفاده از معادله حالت AR به دست آورده بودند، مقایسه شد.

از ترکیب گازی است. برای گاز طبیعی NG1، با درصد مولی مشخص شده در جدول ۳، چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۵ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۳/۱۵، ۲۷۳/۱۵ و ۲۹۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلین محاسبه شده است. شکل ۴ نتایج حاصل از محاسبه چگالی را برای این مخلوط در دماهای ثابت نشان می‌دهد.

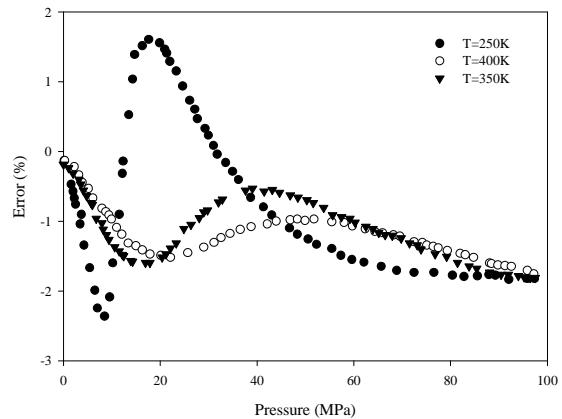
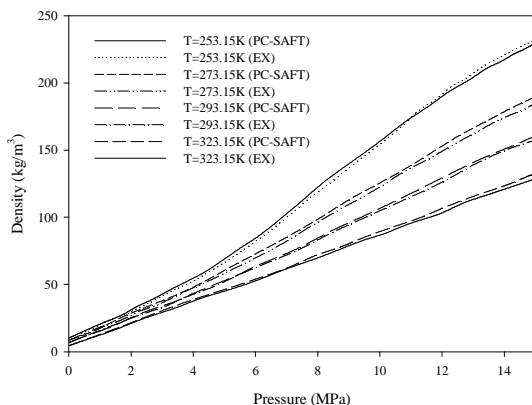
جدول ۲- درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی

هیدروکربن‌های یکسان				
ترکیبات	مرجع	دما (K)	فشار (MPa)	AAD(%)
CH ₄	[۲۰]	۲۵۰-۴۰۰	۰-۱۰۰	۱/۲۱
C ₁₂ H ₂₆	[۱۹]	۳۲۳-۵۲۲	۱۴-۲۶۲/۳	۱/۹۴
C ₃ H ₆	[۲۱]	۱۱۰-۳۲۰	۰/۰۰۰۰۱۱-۱/۹۱	۰/۲۸

جدول ۳- درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات چگالی گاز

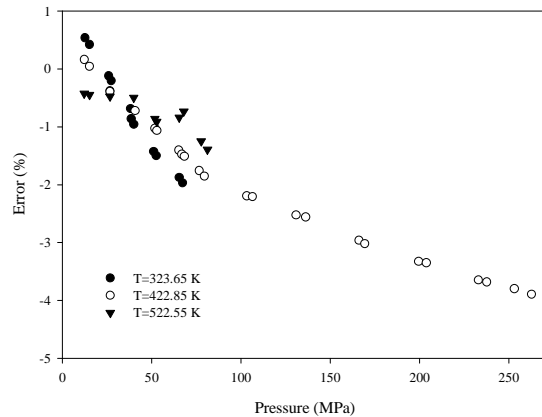
طبیعی					
اجزا	NG1	NG2	NG3	NG4	NG5
CH ₄	۹۰/۴۶۲	۹۸/۳۵۲	۹۲/۴۴۶	۹۰/۹۹۱	۸۹/۹۸۲
C ₂ H ₆	۵/۷۰۸	۰/۵۱۱	۱/۲۸۵	۲/۹۴۹	۳/۰۰۹
C ₃ H ₈	۱/۱۲۴	۰/۱۵۳	۰/۳۴۸	۱/۵۱۳	۱/۵۰۶
C ₄ H ₁₀	۰/۱۶۹	۰/۰۳۱	۰/۰۶	۰/۷۵۵	۰/۷۵۳
i-C ₄ H ₁₀	۰/۳۰۱	۰/۰۲۱	۰/۰۴۱	۰/۷۵۵	۰/۷۵۲
C ₅ H ₁₂	۰/۰۲۹	۰/۰۱۱	۰/۰۱۴	۰/۳۰۴	۰/۳
i-C ₅ H ₁₂	۰/۰۵۹	۰/۰۰۸	۰/۰۱۵	۰/۲۹۹	۰/۳
C ₆ H ₁₄	۰/۰۵۸	۰/۰۰۵	۰/۰۱۲	-	-
C ₇ H ₁₆	۰/۰۳۵	۰/۰۰۱	-	-	-
C ₈ H ₁₈	۰/۰۰۸	۰/۰۰۰۳	-	-	-
He	۰/۰۱۵	-	-	-	-
O ₂	۰/۰۱۱	-	-	-	-
CO ₂	۰/۶۴۷	۰/۰۶۶	۰/۰۵۲	۰/۴۰۳	۱/۷۰۱
N ₂	۱/۴۷۴	۰/۸۴۱	۵/۷۵	۰/۰۳۱	۱/۶۹۷

شکل ۵ درصد خطای مقایسه شده با داده‌های آزمایشگاهی [۲۲ و ۲۳] را برای این ترکیب نشان می‌دهد. با توجه به این شکل بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۹۳/۱۵ کلین برابر ۲/۰۹ و برای حالت دما ثابت ۳۲۳/۱۵ کلین ۱/۷۵ است.



شکل ۲- درصد خطای محاسبه چگالی متان خالص

شکل ۳ درصد خطای مربوط به نتایج حاصل از کار حاضر نسبت به نتایج وو و همکاران [۲۰] را نشان می‌دهد. این درصد خطا در دمای ۳۲۳/۶۵ کلین برابر ۲/۴۷-، در دمای ۴۲۲/۸۵ کلین برابر ۳/۸۸- و در دمای ۵۲۲/۵۵ کلین برابر ۴/۳۳- است.



شکل ۳- درصد خطای محاسبه چگالی هگزادکان نرمال

با توجه به نتایج چگالی و هیدروکربن فوق، مقادیر انحراف مطلق میانگین آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. مقایسه درصد خطا بیانگر آن است که معادله حالت نظریه سیالات تجمعی به دما، فشار، جرم مولکولی، پلیمر بودن ماده، سبک و سنگین بودن و... محدود نمی‌شود.

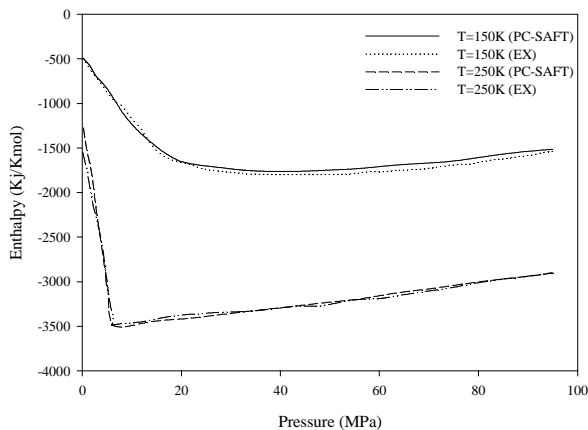
جدول ۳ ترکیبات چندتایی شبه گاز طبیعی، شامل جزء مولی چهارده عنصر گاز طبیعی را نشان می‌دهد. این داده‌ها نزدیک‌ترین داده‌های آزمایشگاهی در دسترس جهت تعیین دقت معادله حالت نظریه سیالات تجمعی برای چنین ترکیباتی است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، عناصر غیر هیدروکربنی نظیر اکسیژن، دی‌اکسید کربن و هلیوم در این جدول وجود دارند که چگالی آن‌ها نیز باید محاسبه و در معادله لحاظ شود. برای نشان گذاری هر کدام از پنج ترکیب موجود در جدول مذکور، هر یک از نامگذاری‌های NG1 تا NG5 نماینده نوعی

نقطه خروجی با مشخص کردن دما، جزء مولی و با توجه به این که فرآیند فشار ثابت بوده و فشار ورود و خروج برابرند، انتالپی محاسبه شده و اختلاف انتالپی این دونقطه به عنوان افزایش انتالپی گزارش خواهد شد.

در جدول ۵ ترکیبات و درصد مولی ترکیباتی که انتالپی برای آن‌ها بررسی شده، آمده است. برای محاسبات، ابتدا انتالپی مطلق برای متان خالص و سپس افزایش انتالپی آن محاسبه شده است که در شکل ۶ تغییرات انتالپی را مشاهده می‌نمایید.

جدول ۵- درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات افزایش انتالپی

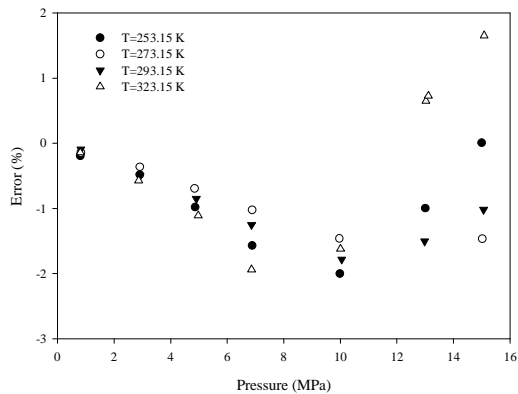
در شکل ۷ درصد خطا برای هر نقطه در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی [۲۰] نشان داده شده است. این محاسبات تا فشار ۱۰۰ مگاپاسگال و در دماهای ۱۵۰ و ۲۵۰ کلوین اعتبارسنجی شده است؛ که نشان می‌دهد بیشترین خطا در دمای ۱۵۰ کلوین ۱/۹۲ درصد و بیشترین خطا در دمای ۲۵۰ کلوین ۲/۲۹ درصد است.



شکل ۶- نتایج محاسبات انتالپی متان خالص و نتایج تجربی

جهت اثبات دقت محاسبات معادله حالت نظریه سیالات تجمعی، محاسبات انحراف مطلق میانگین برای تمامی ترکیبات این بخش انجام شده است. طبق نتایج مندرج در جدول ۶ بیشترین مقدار درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه افزایش انتالپی ترکیب شماره پنج است. با توجه به این جدول، مشاهده می‌شود معادله حالت نظریه سیالات تجمعی قابلیت محاسبه مقدار دقیق انتالپی را برای یک هیدروکربن خالص نظیر متان و با ترکیب چند هیدروکربن دارد.

شکل ۴- چگالی NG1 محاسبه شده به روش PC-SAFT و نتایج تجربی



شکل ۵- درصد خطای محاسبه چگالی گاز NG1

جهت اعتبار سنجی دقیق و منطقی نتایج مربوط به چگالی، جدول ۴ که شامل انحراف مطلق میانگین ترکیبات مورد نظر است ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در بازه گسترده‌ای از دما و همچنین در فشارهای پایین‌تر از ۱۵ مگاپاسگال برای NG1 تا NG3 و همچنین فشارهای تا ۳۵ مگاپاسگال برای NG4، درصد انحراف مطلق میانگین کمتر از ۱/۱۱۱ درصد است که این نشان از دقت بالای معادله حالت نظریه سیالات تجمعی دارد. با این حال، هر چه تعداد عناصر بیشتر می‌شود درصد انحراف کاهش می‌یابد.

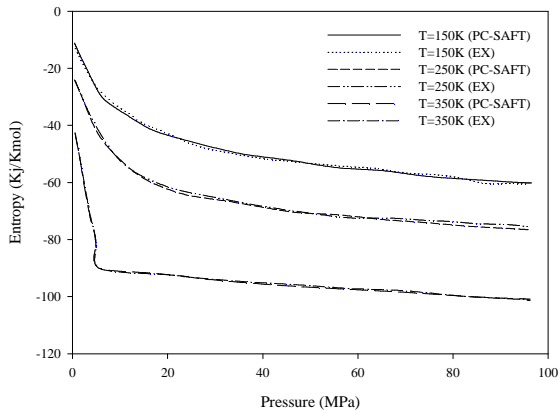
جدول ۴- درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی گاز طبیعی

ترکیبات	مرجع	فشار (MPa)	دما (k)	AAD(%)
NG1	[۲۲]	۱-۱۵	۲۵۳/۱۵-۳۲۳/۱۵	۱/۱۱۱
NG2	[۲۲]	۱-۱۵	۲۵۳/۱۵-۳۲۳/۱۵	۱/۰۹
NG3	[۲۲]	۱-۱۵	۲۵۳/۱۵-۳۲۳/۱۵	۱/۰۶
NG4	[۲۳]	۲-۳۵	۲۷۰-۳۴۰	۰/۹۳

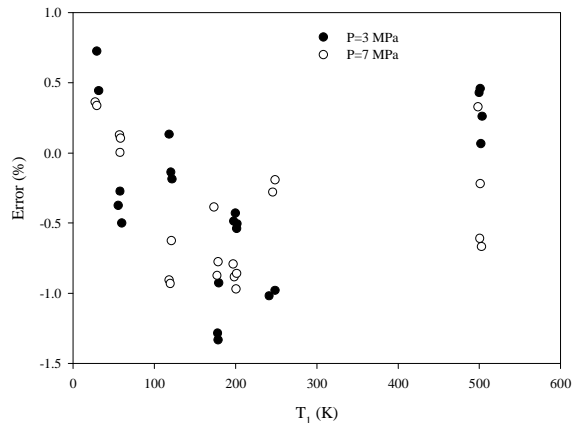
اجزا	ترکیب ۱	ترکیب ۲	ترکیب ۳	ترکیب ۴	ترکیب ۵	ترکیب ۶
C ₁ H ₄	۱۰۰	۰/۸۹	۰/۷۵	۰/۴۹۵	۰/۵۹۹۹	۰/۲
C ₂ H ₆	-	۰/۱۱	۰/۲۵	-	۰/۲۹۹۹	۰/۲
N ₂	-	-	-	۰/۵۰۴	۰/۱۰۰۱	۰/۲
C ₃ H ₈	-	-	-	-	-	۰/۲
C ₄ H ₁₀	-	-	-	-	-	۰/۲

۳-۲- انتالپی

با توجه به روابط استخراج شده، افزایش انتالپی در یک فرآیند فشار ثابت محاسبه خواهد شد. انتالپی در نقطه‌ی ورودی، با اطلاع دقیق از دما، فشار و جزء مولی ترکیب انتالپی محاسبه می‌شود، سپس در



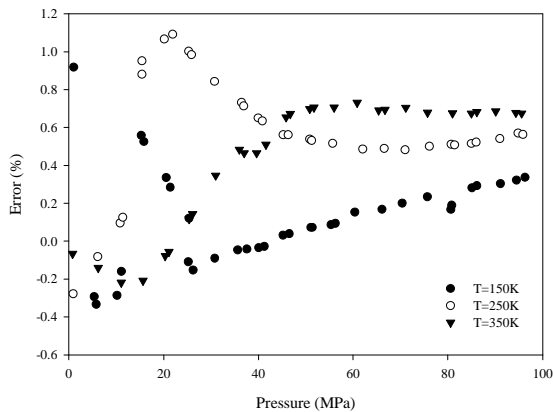
شکل ۸- نتایج محاسبات انتروپی متان خالص بو نتایج تجربی



شکل ۷- درصد خطای محاسبه افزایش انتالپی متان خالص

۳-۳- انتروپی

به دلیل کمبود داده‌های آزمایشگاهی [۲۶] برای اندازه‌گیری انتروپی و عدم وجود داده‌های تجربی برای ترکیب هیدروکربن‌ها، تنها نتایج مربوط به متان خالص با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است. مطابق با شکل ۸، محاسبات انتروپی متان خالص برای دماهای ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ کلوین انجام شده است. فشار از صفر تا ۱۰۰ مگاپاسکال در حال تغییر بوده و نشان از قابلیت این معادله حالت جهت محاسبه انتروپی در فشارهای بالا دارد. خطای مطلق محاسبات در شکل ۹ ارائه شده است که بر این اساس خطا بین ۰/۷۴ تا ۱/۱۶ است که بیانگر دقت بالای محاسبه انتروپی به کمک معادله حالت نظریه سیالات تجمعی است.



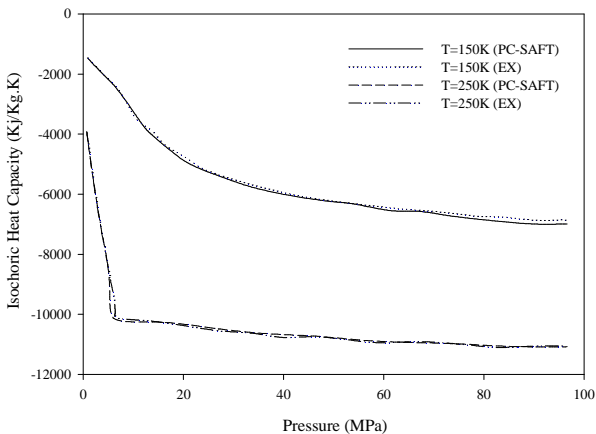
شکل ۹- درصد خطا محاسبات انتروپی متان خالص

جدول ۶- درصد انحراف میانگین مطلق برای محاسبه افزایش انتالپی

ترکیبات	مرجع	فشار (MPa)	دما (k)	AAD %
متان خالص	[۲۰]	۱-۱۰۰	۱۵۰-۲۵۰	۰/۶۳
ترکیب ۱	[۲۴]	۳-۷	۳۰۴-۵۲۵	۱/۷۶
ترکیب ۲	[۲۴]	۷	۳۷۶-۴۷۴	۱/۶۹
ترکیب ۳	[۲۴]	۷	۳۷۵-۴۲۸	۱/۴۲
ترکیب ۴	[۲۴]	۱-۷	۱۷۰-۲۳۳	۳/۰۰
ترکیب ۵	[۲۴]	۱-۷	۱۷۹-۳۲۸	۳/۵۱
ترکیب ۶	[۲۵]	۱/۵-۵/۶	۳۶۱-۳۶۷	۲/۴۰

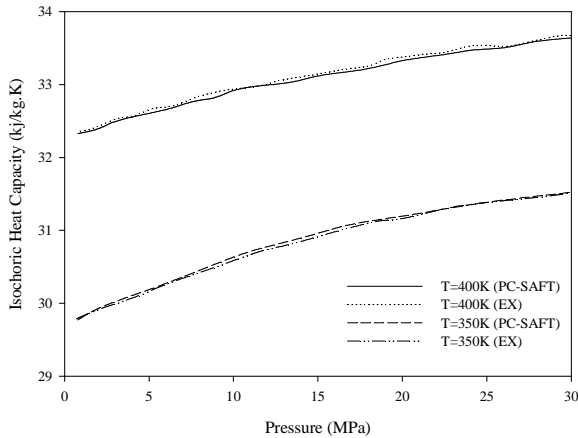
۳-۴- انرژی درونی

محاسبات برای انرژی درونی نیز انجام و نتایج با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شد. در این حالت نیز خطای محاسباتی بسیار اندک بوده که نشان از دقت بالای معادله حالت نظریه سیالات تجمعی برای محاسبه انرژی درونی دارد.

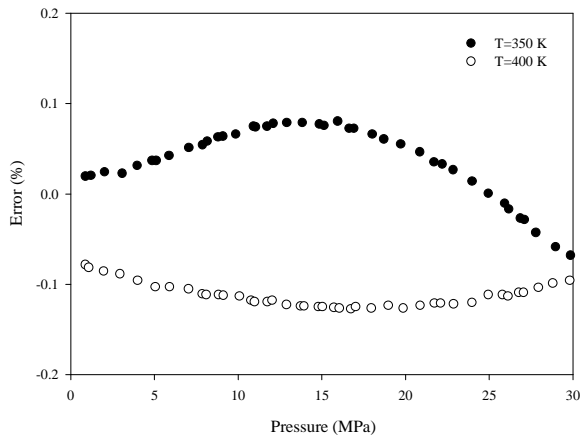


شکل ۱۰- نتایج محاسبات انرژی درونی متان خالص و نتایج تجربی

شکل ۱۰ نشان می دهد که با افزایش فشار، انرژی درونی کاهش می یابد و در فشارهای خیلی بالا این کاهش بصورت خطی تغییر می کند. شکل ۱۱ نیز درصد خطای انرژی درونی برای دماهای ۱۵۰ و ۲۵۰ کلوین ارائه شده است که بیشترین خطای حاصل از نتایج در دمای ۲۵۰ کلوین است.



شکل ۱۲- مقایسه نتایج محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص

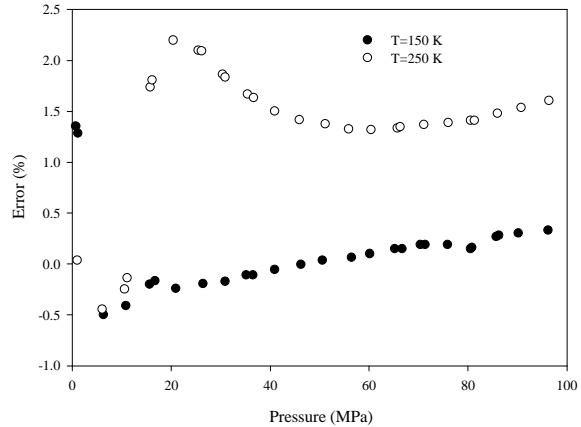


شکل ۱۳- درصد خطا برای ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص

محاسبه خواص ترمودینامیکی در فاز مایع و محلول‌های دوفازی یکی از ویژگی‌های معادله حالت نظریه سیالات تجمعی است. بر اساس این محاسبه، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت متان خالص، اتان خالص و ترکیب متان- اتان در بازه دمایی ۱۰۰ تا ۲۰۰ کلوین و مقادیر فشار کمتر از ۱۰ مگاپاسکال، با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت ترکیباتی که در این بخش مورد بررسی قرار گرفت، در جدول ۸ ارائه شده است. مقدار انحراف مطلق میانگین به‌ویژه در دامای پایین نشان‌دهنده دقت مناسب معادله حالت نظریه سیالات تجمعی در محاسبه ظرفیت گرمایی است.

۳-۶- ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

در این بخش، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، برای دو ترکیب پیچیده شبه گاز طبیعی مطابق جدول ۹ محاسبه شده است. سپس محاسبات هر بخش که با معادله حالت نظریه سیالات تجمعی انجام شده است با داده‌های آزمایشگاهی موجود مقایسه و برای هر بخش درصد خطا و درصد انحراف میانگین ارائه شده است.



شکل ۱۱- درصد خطا محاسبات انرژی درونی متان خالص

جدول ۷ جهت نمایش درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه انرژی درونی و انتروپی متان خالص ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود محاسبات برای دماهای ۱۵۰ تا ۳۵۰ کلوین و فشارهای تا ۱۰۰ مگاپاسکال، درصد انحراف مطلق میانگین کمتر از یک درصد دارد که نشان از اعتبار بالا و دقت قابل قبول معادله حالت نظریه سیالات تجمعی در تعیین انتروپی و انرژی درونی است.

جدول ۷- درصد انحراف مطلق میانگین برای محاسبه انرژی درونی و

انتروپی متان خالص

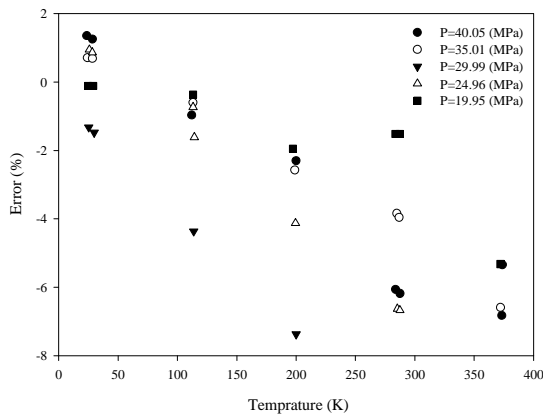
ترکیبات	خواص	مرجع	دما (k)	فشار (MPa)	AAD (%)
متان خالص	انرژی درونی	[۲۶]	۱۵۰-۳۵۰	۱-۱۰۰	۰/۷۷
متان خالص	انتروپی	[۲۶]	۱۵۰-۳۵۰	۱-۱۰۰	۰/۴۳

۳-۵- ظرفیت گرمایی در حجم ثابت

در این بخش، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای هیدروکربن‌های خالص و مرکب محاسبه و با داده‌های تجربی مقایسه شده است. در ابتدا ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص محاسبه شده است [۲۰]. سپس ترکیب دوتایی متان- اتان در دو ترکیب با جزء مولی متفاوت مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت این دو بخش در دماهای پایین و در فاز مایع تحلیل شده‌اند.

در شکل ۱۲ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص با داده‌های تجربی مقایسه شده است. این محاسبات برای دماهای ثابت ۳۵۰ و ۴۰۰ و نیز فشار ۳۰ مگاپاسکال انجام شده است. شکل ۱۳، درصد خطای مطلق میانگین را نشان می‌دهد. بر طبق آن، بیشترین درصد خطای میانگین در دمای ۳۵۰ برابر با ۰/۸۹ و در دمای ۴۰۰ کلوین معادل ۰/۱۳ است.

با استفاده از انرژی آزاد هلمهولتز ارائه و سپس با استفاده از معادله حالت نظریه سیالات تجمعی انرژی آزاد هلمهولتز محاسبه شد. در ادامه با توجه به تعداد زیاد پارامترهای دخیل در این معادله حالت، روابط مربوط به محاسبه خواص از معادله حالت نظریه سیالات تجمعی استخراج شد تا ارتباط بین این معادله و خواص ترمودینامیکی به وضوح تعیین گردد. جهت اعتبار سنجی نتایج حاصل از این معادله حالت، نتایج کار حاضر با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. نتایج نشان دادند که این معادله حالت از دقت بالایی در تعیین خواص ترمودینامیکی برخوردار است. از ویژگی‌های آن می‌توان به پوشش گسترده دمایی و فشاری اشاره کرد. در این پژوهش، خواص مربوط به محدوده فشارهای بالای ۲۵۰ مگاپاسکال و محدوده دمایی نزدیک ۱۰۰ کلوین به دست آمد و نشان داده شد که حتی در این محدوده فشار بالا و دمایی پایین، معادله حالت نظریه سیالات تجمعی از دقت قابل قبولی برخوردار است. بنابراین، می‌توان خواص ترمودینامیکی هر ترکیب هیدروکربنی را با دقتی مناسب با استفاده از این معادله حالت محاسبه کرد.



شکل ۱۵- درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت مربوط به ترکیب ۲

۵- نمادها

- AAD انحراف مطلق میانگین
- a^{assoc} انرژی اثرات متقابل الکترون‌های باقیمانده
- a^{disp} انرژی نیروهای جاذبه
- a^{hc} انرژی کره سخت
- a^{res} انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده برای سیال تجمعی
- C_p ظرفیت گرمایی در فشار ثابت
- C_v ظرفیت گرمایی در حجم ثابت
- B^{ch} سهم شیمیایی ضریب دوم ویربال
- H فاکتور تراکم
- h آنتالپی
- K_{ij} پارامتر برهمکنش دوتایی
- P فشار
- R ثابت جهانی گازها
- S آنتروپی
- T دمای مطلق مخلوط
- U انرژی داخلی
- Z ضریب تراکم‌پذیری

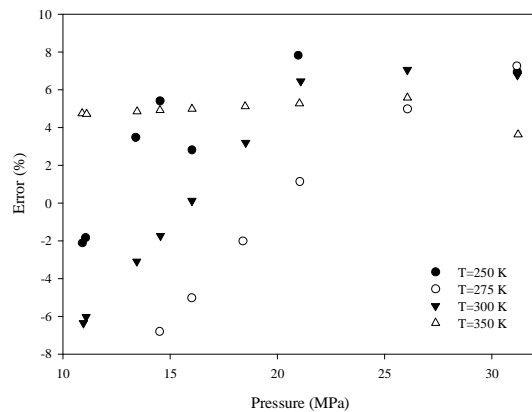
جدول ۸- انحراف مطلق میانگین برای محاسبه ظرفیت گرمایی در

حجم ثابت				
ترکیبات	مرجع	فشار (MPa)	دما (K)	AAD (%)
متان خالص	[۲۰]	۱-۱۰۰	۳۵۰-۴۰۰	۰/۲۲
$0.50217CH_4+0.49783C_2H_6$	[۲۷]	۱-۴۰	۲۱۰-۳۲۰	۴/۹۵
$0.6553CH_4+0.3147C_2H_6$	[۲۷]	۱-۴۰	۲۱۰-۳۲۰	۱/۶

جدول ۹- درصد مولی ترکیبات مورداستفاده در محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت ترکیبات شبیه گاز طبیعی

ترکیبات	ترکیب ۱	ترکیب ۲
CH ₄	۸۹/۵۶۹	۷۹/۹۴۲
C ₂ H ₆	۸/۳۴۸	۵/۰۲۲
C ₃ H ₈	۱/۱۹۷	۳/۰۰۰
C ₄ H ₁₀	۰/۱۹۴	-
i-C ₄ H ₁₀	۰/۲۲۶	-
i-C ₅ H ₁₂	۰/۰۱۵	-
N ₂	۰/۴۹۶	۴/۹۳۹
CO ₂	-	۲/۰۹

در شکل ۱۴، ظرفیت گرمایی برای ترکیب شماره ۱ در فشارهای کمتر از 30 مگاپاسکال محاسبه شده است. در شکل ۱۵ این محاسبات برای دماهای ۲۵۰، ۲۷۵، ۳۰۰، ۳۵۰ کلوین با داده‌های آزمایشگاهی [۲۷] مقایسه شده است که بیشترین درصد خطای محاسبه شده برای دماهایی ثابت ۲۵۰، ۲۷۵، ۳۰۰، ۳۵۰ بترتیب برابر با ۲/۶۶، ۴/۸۴، ۴/۸۴ و ۷/۹۸ است.



شکل ۱۴- درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت مربوط به ترکیب ۱

۴- نتیجه‌گیری

معادله حالت نظریه سیالات تجمعی زنجیره مغشوش یکی از جدیدترین اصلاحات معادلات حالت ترمودینامیکی SAFT است. در این پژوهش با استفاده از معادله حالت نظریه سیالات تجمعی، خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها مورد محاسبه قرار گرفت. ابتدا با بهره‌گیری از روابط کانونی گردند، معادلات مربوط به محاسبه خواص ترمودینامیکی

- [17] Mi J.G., Chen J., Gao G.H., Fei W.Y., Equation of state extended from SAFT with improved results for polar fluids across the critical point, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 201, No. 2, pp. 295-307, 2002.
- [18] Barker J. A., Henderson D., Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 47, No. 11, pp. 4714-4721, 1967.
- [19] Mallard W., Westley F., Herron J., Hampson R., Frizzell D., *NIST chemical kinetics database*: National Institute of Standards and Technology, 1992.
- [20] Wu Y., Bamgbade B., Liu K., McHugh M. A., Baled H., Enick R. M., Burgess W. A., Tapriyal D., Morreale B. D., Experimental measurements and equation of state modeling of liquid densities for long-chain n-alkanes at pressures to 265MPa and temperatures to 523K, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 311, pp. 17-24, 2011.
- [21] Senol I., Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions, *disp*, Vol. 2, pp. 1, 2011.
- [22] Čapla L., Buryan P., Jedelský J., Rottner M., Linek J., Isothermal PVT measurements on gas hydrocarbon mixtures using a vibrating-tube apparatus, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 34, No. 5, pp. 657-667, 2002.
- [23] Patil P., Ejaz S., Atilhan M., Cristancho D., Holste J. C., Hall K. R., Accurate density measurements for a 91% methane natural gas-like mixture, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 39, No. 8, pp. 1157-1163, 2007.
- [24] Grini P. G., Owren G. A., Mæhlum H., Isobaric enthalpy increment and isenthalpic Joule-Thomson effect measurements on synthetic gas containing binary, or ternary mixtures of methane, ethane, propane, and nitrogen, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 30, No. 8, pp. 1011-1027, 1998.
- [25] Ashton G., Haselden G., Measurements of enthalpy and phase equilibrium for simulated natural gas mixtures and correlation of the results by a modified Starling equation, *Cryogenics*, Vol. 20, No. 1, pp. 41-47, 1980.
- [26] Setzmann U., Wagner W., 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 100 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 20, No. 6, pp. 1061-1155, 1991.
- [27] Mayrath J., Magee J., Measurements of molar heat capacity at constant volume: C_{V,m}{xCH₄+(1-x)C₂H₆, T= 100 to 320 K, p≤35 MPa}, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 21, No. 5, pp. 499-513, 1989.
- [28] Barreau A., Janneteau P., Gaillard K., Isobaric heat capacity of natural gases. Measurements and modelling, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 119, No. 1, pp. 197-212, 1996.
- [29] Tan S. P. and Piri M., Equation of state modeling of associating-fluids phase equilibria in nanopores, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 405, pp. 157-166, 2015.
- [30] Kraus E. I. and Shabalin I. I., Afew-parameter equation of state of the condensed matter, *Journal of Physics: conference series*, doi:10.1088/1742-6596/774/1/012009, 774, 2016.
- [31] Kataoka Y. and Yamada Y., A universal Equation of state for hydrocarbons, *Journal of Computer Chemistry Japan*, Vol. 14 (1), pp. 10-17, 2015.
- عمق چاه پتانسیل ۴
دانسیته کاهش یافته ۷
برد دافعه ۸
شعاع سگمنت هسته سخت ۵
- ۵- مراجع
- [1] Shah V., Lin Y.-L., Bienkowski P., Cochran H., A generalized quartic equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 116, No. 1, pp. 87-93, 1996.
- [2] ABBOTT M. M., *Cubic equations of state: an interpretive review*, in: Eds. 1979.
- [3] Anderko A., Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 61, No. 1, pp. 145-225, 1990.
- [4] Justo-García D. N., García-Sánchez F., Díaz-Ramírez N. L., Díaz-Herrera E., 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*, Vol. 298, No. 1, pp. 92-96, 2010.
- [5] McCarty R., Extended corresponding states as a tool for the prediction of the thermodynamic properties of mixtures, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 7, No. 4, pp. 901-910, 1986.
- [6] Estela-Urbe J., Trusler J., Extended corresponding states equation of state for natural gas systems, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 183, pp. 21-29, 2001.
- [7] Kunz O., de Recherches Gazières G. E., *The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures*: VDI Verlag, 2007.
- [8] Wendland M., Saleh B., Fischer J., Accurate thermodynamic properties from the BACKONE equation for the processing of natural gas, *Energy & fuels*, Vol. 18, No. 4, pp. 938-951, 2004.
- [9] Nasrifar K., Bolland O., 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*, Vol. 51, No. 3, pp. 253-266, 2006.
- [10] EoS A.D., Compressibility and super compressibility for natural gas and other hydrocarbon gases, *Transmission Measurement Committee Report*, No. 8, 1992.
- [11] Gross J., Sadowski G., Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 40, No. 4, pp. 1244-1260, 2001.
- [12] Aparicio-Martínez S., Hall K. R., Use of PC-SAFT for global phase diagrams in binary mixtures relevant to natural gases. 1. n-Alkane+ n-alkane, *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 46, No. 1, pp. 273-284, 2007.
- [13] Aparicio-Martínez S., Hall K. R., Use of PC-SAFT for global phase diagrams in binary mixtures relevant to natural gases. 3. Alkane+ non-hydrocarbons, *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 46, No. 1, pp. 291-296, 2007.
- [14] Aparicio-Martínez S., Hall K. R., Use of PC-SAFT for global phase diagrams in binary mixtures relevant to natural gases. 2. n-Alkane+ other hydrocarbons, *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 46, No. 1, pp. 285-290, 2007.
- [15] Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M., New reference equation of state for associating liquids, *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 29, No. 8, pp. 1709-1721, 1990.
- [16] Blum L., Høye J., Mean spherical model for asymmetric electrolytes. 2. Thermodynamic properties and the pair correlation function, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 81, No. 13, pp. 1311-1316, 1977.