

مدل سازی تعادل بخار - مایع کربن دی اکسید - هیدروکربن، نیترژن - هیدروکربن و مخلوط های گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده

علی رضا زارع زاده، امیر عباس ایزدپناه*، شهریار عصفوری
گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

چکیده: نظریه زنجیره دوتایی سخت ساده شده، همراه با نظریه آماری سیال تجمعی زنجیره اغتشاش (PC-SAFT) که برای سامانه های دوجزئی نرمال آلکان ها توسط نصری فر بکار برده شده و از دقت خوبی برخوردار است، به سامانه های دوجزئی کربن دی اکسید - هیدروکربن و نیترژن - هیدروکربن و گاز طبیعی توسعه داده شد. پارامترهای m ، σ و ε k برای کربن دی اکسید، نیترژن، ایزوبوتان و ایزوپنتان محاسبه شدند. نتیجه ها نشان داد که برای این مواد درصد خطای متوسط به دست آمده با استفاده از این معادله حالت برای فشار بخار کربن دی اکسید، نیترژن، ایزوبوتان و ایزوپنتان به ترتیب ۲/۷، ۰/۳، ۲/۱ و ۲/۲ و برای حجم مایع اشباع ۱/۲، ۱/۱، ۳/۱ و ۱/۵ می باشد. با به کار بردن k_{ij} برای تصحیح برهمکنش های پراکنده گی، تعادل بخار مایع سامانه های دو جزئی کربن دی اکسید - هیدروکربن و نیترژن - هیدروکربن مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه های به دست آمده از این معادله حالت به ترتیب با معادله حالت SAFT و PC-SAFT مقایسه شد. نتیجه ها نشان داد که این مدل از عملکرد بهتری نسبت به این دو معادله حالت برخوردار است. سرانجام مدل برای پیش بینی دمای نقطه شبنم مخلوط های چندجزئی گاز طبیعی به کار برده شد و برای این سامانه ها نیز خطای به دست آمده از پیش بینی مدل کم تر از معادله حالت PR78 شد.

واژه های کلیدی: مدل سازی، تعادل بخار - مایع، معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده، مخلوط گاز طبیعی.

KEYWORD: Modeling, Vapor-liquid equilibrium, Simplified PC-SAFT-D equation of state, natural gas mixture

مقدمه

معادله های حالت در پیش بینی تعادل فازی سامانه های هیدروکربنی مانند نقطه شبنم و حباب، نمودار فازی، تزریق گاز (گازهای کربن دی اکسید و نیترژن) برای ازدیاد برداشت، گاز طبیعی مایع شده (LNG) و ... نقش اساسی بازی می کنند. همچنین استفاده از این معادله ها در طراحی تجهیزات موجود در صنایع نفت و گاز هم از اهمیت ویژه ای برخوردار است. بنابراین توسعه و استفاده از معادله های حالت دقیق تر می تواند باعث بهبود تخمین های طراحی و کاستن از هزینه ها شود. یکی از معادله های حالتی که هم در صنعت و هم در دانشگاه مورد توجه می باشد معادله حالت SAFT می باشد. معادله حالت SAFT توسط چاپمن و همکاران [۲۰] و هوانگ و رادوز [۳،۴] توسعه داده شد.

معادله های حالت در پیش بینی تعادل فازی سامانه های هیدروکربنی مانند نقطه شبنم و حباب، نمودار فازی، تزریق گاز (گازهای کربن دی اکسید و نیترژن) برای ازدیاد برداشت، گاز طبیعی مایع شده (LNG) و ... نقش اساسی بازی می کنند. همچنین استفاده از این معادله ها در طراحی تجهیزات موجود در صنایع نفت و گاز هم از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

* E-mail: izadpanah@pgu.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

از شبیه‌سازی و معادله‌های حالت دیگر مقایسه کردند. نتیجه‌های خوب و قابل پذیرشی برای پیش بینی تراکم‌پذیری با استفاده از این معادله با توجه به سادگی آن به دست آمد.

نصری‌فر و بولاند [۱۱] در سال ۲۰۰۶ میلادی عبارتی را برای ارتباط تابع توزیع شعاعی دوتایی سخت با تابع توزیع شعاعی کره سخت ارائه دادند. آن‌ها تابع توزیع زنجیره دوتایی سخت را به صورت ضریبی از تابع توزیع شعاعی کره سخت در نظر گرفتند. با این رابطه، نظریه اغتشاش ترمودینامیکی دوتایی ساده تر شد و آن را TPT-D/M نام نهادند. TPT-D/M برای توصیف ضریب تراکم‌پذیری مولکول‌های زنجیره‌ای کره سخت به کار رفته است. TPT-D/M بهبود چشمگیری نسبت به TPT ارائه می‌دهد. در حالی که از نظر سادگی شبیه به TPT می‌باشد.

مدتی بعد نصری‌فر [۱۲] در سال ۲۰۰۷ میلادی نظریه اغتشاش ترمودینامیکی دوتایی (TPT-D) را ساده تر کرد و آن را شبیه به نظریه اغتشاش ترمودینامیکی مونومر تبدیل کرد. نظریه اغتشاش ترمودینامیکی دوتایی ساده شده (Modified TPT-D) ضریب تراکم‌پذیری مخلوط‌های شامل کره‌های سخت و زنجیره‌های کره سخت با طول و تعداد قطعه‌های گوناگون را با دقت بهتری نسبت به نظریه اغتشاش ترمودینامیکی (TPT1) پیش‌بینی می‌کند.

با استفاده از نظریه اغتشاش ترمودینامیکی برای مولکول‌های دوتایی، دومینیک و همکاران [۱۳] در سال ۲۰۰۷ میلادی یک معادله حالت نوین بر اساس معادله حالت PC-SAFT ارائه دادند. این معادله به نام زنجیره اغتشاش دوتایی SAFT (PC-SAFT-D) نامیده شد. آن‌ها این معادله حالت را برای مواد هیدروکربنی بزرگ‌تر از اتان و پلیمرها به کار بردند. اگر چه این معادله حالت تعادل بخار - مایع سامانه‌های شامل آلکان‌های با زنجیره کوتاه و بلند، دور و نزدیک به نقطه بحرانی را به خوبی توصیف می‌کند ولی از یک اشکال عمده رنج می‌برد، که نمی‌تواند برای مولکول‌های کره‌ای یا مولکول‌هایی با پارامتر طول زنجیره کم‌تر از ۲ به کار رود.

حسینی و همکاران [۱۴، ۱۵] نیز در سال ۲۰۱۳ میلادی از معادله حالت اغتشاش زنجیره دوتایی سخت استفاده کردند و دانسیته و تراکم پذیری هم دمای مایع‌های یونی و خواص پلیمرهای مذاب را با استفاده از این معادله حالت به دست آوردند.

نصری‌فر در سال ۲۰۱۳ میلادی [۱۶] معادله حالت sPC-SAFT-D را ارائه کرد. ایشان این معادله حالت را برای مواد هیدروکربنی به کار برد و تعادل فاز سامانه‌های دوتایی شامل این مواد را بررسی کرد. نتیجه‌ها نشان داد دقت معادله برای این سامانه‌ها خوب و قابل پذیرش می‌باشد.

پس از آن کارهای زیادی برای توسعه و افزایش دقت این معادله حالت صورت گرفته است. یکی از کارهای نظری انجام شده برای افزایش دقت این معادله حالت، توسط گناسکی و چاپمن [۵] و چانگ و سنلر [۶] در سال ۱۹۹۴ میلادی صورت گرفته است. آن‌ها نظریه اغتشاش ترمودینامیکی TPT برای زنجیره کره سخت را با وارد کردن اطلاعات ساختاری برای دوتایی‌های سخت تصحیح کردند (TPT-D). نسبت به مدل اولیه SAFT، این مدل برای زنجیره کره‌های سخت طولانی‌تر، بسیار دقیق‌تر می‌باشد. ولی این نظریه یک عیب اساسی دارد و آن این است که برای مولکول‌های با طول زنجیره کم‌تر از ۲ و یا برای مولکول‌های کره‌ای نمی‌تواند به کار برده شود. عیب دیگر آن پیچیده بودن عبارت‌های آن نسبت به معادله اولیه SAFT و یا PC-SAFT می‌باشد.

چندین کار نظری برای ساده کردن TPT-D صورت گرفته است. این ساده‌سازی با استفاده از مرتبط کردن تابع توزیع شعاعی زنجیره دوتایی سخت به تابع توزیع شعاعی کره سخت می‌باشد. سادوس [۷] در سال ۱۹۹۵ میلادی نظریه اغتشاش ترمودینامیکی دوتایی را ساده کرد (sTPT-D). این ساده‌سازی با استفاده از مرتبط کردن تابع توزیع شعاعی زنجیره دوتایی سخت به تابع توزیع شعاعی کره سخت بود. سادوس معادله sTPT-D را برای پیش‌بینی ضریب تراکم‌پذیری زنجیره‌های سخت با پارامتر طول زنجیره ۴، ۸، ۱۶، ۲۰، ۵۱ و ضریب ویرال مرتبه دوم زنجیره‌هایی با پارامتر طول زنجیره ۱۲۸ به کار برد. مقایسه با داده‌های شبیه‌سازی مولکولی نشان داد که معادله sTPT-D ضریب تراکم‌پذیری و ضریب ویرال مرتبه دوم را بسیار دقیق‌تر از معادله‌های دیگر (TPT-D1, TPT-D2, ...) پیش‌بینی می‌کند.

سادوس [۸] در سال ۱۹۹۶ میلادی با استفاده از نظریه تک سیالی، معادله sTPT-D را به مخلوط زنجیره کره سخت بدون نیاز به پارامترهای اضافی برای معادله حالت گسترش داد. ضریب تراکم‌پذیری پیش‌بینی شده به وسیله معادله حالت sTPT-D با داده شبیه‌سازی مولکولی برای چندین مخلوط زنجیره کره سخت شامل اجزای با قطعه برابر یا غیربرابر مقایسه شد. سازگاری خوب با داده‌های شبیه‌سازی زمانی به دست آمد که نسبت قطر قطعه کره سخت برای زنجیره‌های اجزای کم‌تر از ۲ باشد.

سادوس [۹] در سال ۱۹۹۹ میلادی معادله‌ای را بر اساس نظریه اغتشاش زنجیره دوتایی سخت برای به دست آوردن تراکم پذیری زنجیره کره‌های سخت ارائه داد ESTPT-D. ایشان از معادله ضریب تراکم‌پذیری تجربی ارائه شده توسط شاه و همکاران [۱۰] در سال ۱۹۹۴ میلادی برای کره‌های سخت استفاده کرد و تابع توزیع شعاعی کره سخت را بر اساس آن به دست آورد و به کار برد. ایشان نتیجه‌های به دست آمده از این معادله را با داده‌های به دست آمده

برای محاسبه‌ی سهم کره سخت، از عبارتی که به‌طور مستقل توسط بوللیک [۱۷] و منصوری و همکاران [۱۸] بیان شده استفاده شده است.

$$a^{hs} = \frac{\bar{m}}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (2)$$

که در آن

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_{ii}^n \quad . \quad n \in \{0.1.2.3\} \quad (3)$$

که ρ دانسیته عددی، X_i کسر مولی جز i ، m_i تعداد قطعه‌ها برای جز i و d_{ii} قطر قطعه می باشد.

در معادله (۳)، d_{ii} قطر وابسته به دمای قطعه می‌باشد که برخورد نرم بین مولکول‌ها را توصیف می‌کند و با استفاده از رابطه بارکر و هندرسون به دست می‌آید [۱۹]:

$$d_{ii}(T) = \sigma_{ii} \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_{ii}}{kT}\right) \right] \quad (4)$$

در معادله (۱) سهم تشکیل زنجیره عبارت است از:

$$a^{chain} = \delta \sum_i x_i (1 - m_i) \ln[g_i^{hs}(d_{ii})] \quad (5)$$

که $\delta = \frac{1+2^{1/3}}{2}$ و $g_i^{hs}(d_{ii})$ تابع توزیع شعاعی برای قطعه‌های کره سخت i می باشد.

برای $g_i^{hs}(d_{ii})$ در معادله (۵) از معادله به دست آمده توسط توسط منصوری و همکاران [۱۸] استفاده شده است:

$$g_i^{hs}(d_{ii}) = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_{ii}}{2}\right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_{ii}}{2}\right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (6)$$

برای توصیف برهمکنش‌های جاذبه بین زنجیره‌ها، گروس و سادوسکی [۲۰] از نظریه اغتشاش مرتبه دوم ارایه شده توسط بارکر و هندرسون [۱۹]، استفاده کردند. در این حالت انرژی آزاد هلمهولتز ناشی از نیروهای جاذبه، به صورت مجموع دو سهم مرتبه اول و دوم بیان می‌شود.

$$a^{disp} = a_1^{disp} + a_2^{disp} \quad (7)$$

عبارت‌های درجه اول و دوم عبارت پراکندگی هستند که با به‌کارگیری قانون اختلاط تک سیالی و اندروالس به دست آمده‌اند. سرانجام رابطه‌های (۸) و (۹) برای سهم پراکندگی ارایه شده است [۲۰]:

نظریه اغتشاش ترمودینامیکی دوتایی ساده شده نصری‌فر [۱۶] ارایه شده در سال ۲۰۱۳ میلادی تنها برای سامانه‌های دو جزئی آلکان‌ها به کار رفته و از دقت بسیار خوبی برخوردار است، هدف از این کار توسعه این معادله حالت به سامانه‌های گاز طبیعی می‌باشد. برای این منظور پارامترهای معادله حالت برای کربن دی اکسید، نیتروژن، ایزوبوتان و ایزوپنتان به دست آورده می‌شوند سپس سامانه‌های دو جزئی کربن دی اکسید-هیدروکربن و نیتروژن - هیدروکربن مدل سازی شده و نتیجه‌ها با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه می‌شود تا دقت این معادله برای سامانه‌های شامل کربن دی اکسید و نیتروژن به دست آید. سپس این معادله برای پیش بینی نمودار فازی چند نمونه گاز طبیعی به کار خواهد رفت و دقت آن با مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از دیگر معادله‌های حالت و داده‌های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

معادله حالت

معادله حالت sPC-SAFT-D بر پایه معادله حالت PC-SAFT می‌باشد. معادله حالت PC-SAFT نیز بر اساس نظریه اغتشاشی است. در نظریه اغتشاشی انرژی پتانسیل به صورت مجموع انرژی پتانسیل یک سیال مرجع و یک جمله که مربوط به اغتشاش است، تعریف می‌شود. بر همین اساس این معادله به صورت مجموع انرژی آزاد هلمهولتز باقی مانده مربوط به انواع برهم‌کنش‌های موجود در ماده خالص یا مخلوط نوشته می‌شود. انرژی هلمهولتز باقی مانده (a^{res}) کل (که برابر با اختلاف انرژی آزاد هلمهولتز کل سامانه و انرژی آزاد هلمهولتز گاز ایده‌ال در یک دما و دانسیته معین می‌باشد) به صورت مجموع انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده زنجیره سخت و پراکندگی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$a^{res}(T, \rho) = a^{hc}(T, \rho) + a^{disp}(T, \rho) = a^{hs}(T, \rho) + a^{chain}(T, \rho) + a^{disp}(T, \rho) \quad (1)$$

که $a^{res}(T, \rho) = \frac{A^{res}(T, \rho)}{RT}$ نیز انرژی آزاد هلمهولتز باقی مانده می‌باشد.

در معادله (۱)، T و ρ به ترتیب دما و دانسیته سیال هستند. a^{hc} انرژی هلمهولتز باقیمانده ناشی از زنجیره سخت است که خود شامل دو عبارت a^{hs} ، انرژی هلمهولتز باقیمانده ناشی از کره سخت و a^{chain} ، انرژی هلمهولتز باقیمانده ناشی از تشکیل زنجیره می‌باشد. a^{disp} انرژی هلمهولتز باقیمانده ناشی از نیروهای پراکندگی (جاذبه) می‌باشد. با محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز برای سیال می‌توان سایر ویژگی‌های ترمودینامیکی آن مانند فشار، پتانسیل شیمیایی و... را با استفاده از رابطه‌های ترمودینامیکی موجود به دست آورد.

ضریب های $a_i(\bar{m})$ و $b_i(\bar{m})$ نیز توسط گروس و سادوسکی [۲۰] به صورت زیر مشخص شده اند:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \left(\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}}\right) a_{1i} + \left(\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}}\right) \left(\frac{\bar{m}-2}{\bar{m}}\right) a_{2i} \quad (۱۶)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \left(\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}}\right) b_{1i} + \left(\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}}\right) \left(\frac{\bar{m}-2}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (۱۷)$$

ثابت های a_{0i} ، a_{1i} ، a_{2i} ، b_{0i} ، b_{1i} ، b_{2i} ، نیز توسط گروس و سادوسکی [۲۰] محاسبه شده اند. مقدار m از یک (برای مولکول های کروی) تا مقدار بی نهایت (برای زنجیره های بزرگ و طولانی) قابل تغییر است. محدوده ی تغییرات دانسیته کاهیده (کسر فشردگی) بین صفر برای گاز ایده آل و ۰/۷۴ برای فشرده ترین و نزدیک ترین آرایش قطعه ها می باشد $(0 \leq \eta \leq \frac{1}{\sqrt{3}})$.

پارامترهای معادله حالت برای قطعه های غیرهمانند از قاعده ی ترکیب برتلوت - لورنتز [۲۰] به صورت زیر محاسبه می شوند:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (۱۸)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (۱۹)$$

k_{ij} پارامتر برهمکنش دوجزئی می باشد.

نتیجه ها و بحث

مواد خالص

معادله حالت sPC-SAFT-D برای هر ماده خالص غیر تجمعی سه پارامتر قابل تنظیم دارد که عبارتند از:

- ۱- تعداد قطعه های تشکیل دهنده زنجیره (m).
- ۲- قطر هر قطعه که مستقل از دما در نظر گرفته می شود (σ).
- ۳- انرژی قطعه (ε/k) .

پارامترهای این معادله حالت برای بیست نرمال آلکان ابتدایی (از متان تا ایکوسان) توسط نصری فر محاسبه شده است [۱۶]. پارامترهای ماده خالص برای کربن دی اکسید، نیتروژن، ایزوبوتان و ایزوپنتان از برازش معادله حالت بر روی داده های آزمایشگاهی مربوط به فشار بخار و حجم مایع اشباع [۲۱] با کمینه کردن تابع هدف زیر محاسبه شدند.

$$a_1^{disp} = -2\pi\rho I_1 \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 \quad (۸)$$

$$a_2^{disp} = -\pi\rho I_2 \bar{m} C_1 \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (۹)$$

\bar{m} تعداد متوسط قطعه ها می باشد که از رابطه (۱۰) به دست می آید

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i m_i \quad (۱۰)$$

و C_1 تراکم پذیری سیال زنجیره سخت است.

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} \quad (۱۱)$$

در معادله (۱۱) Z^{hc} ، ضریب تراکم پذیری زنجیره سخت است، که با استفاده از معادله (۱۲) بیان می شود

$$Z^{hc} = \rho \left(\frac{\partial a^{hs}}{\partial \rho}\right) + \rho \left(\frac{\partial a^{chain}}{\partial \rho}\right) \quad (۱۲)$$

اگر رابطه های مربوط به a^{hs} و a^{chain} ماده خالص در رابطه (۱۲) قرار داده شود، با ترکیب معادله های (۱۱) و (۱۲) معادله (۱۳) برای C_1 مربوط به ماده خالص به دست خواهد آمد.

$$C_1 = \left(1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + \delta \left(1 + \frac{0.2}{m}\right) \times (1-m) \times \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 4\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}\right)^{-1} \quad (۱۳)$$

برای مخلوط ها در معادله (۱۳) به جای m و η باید از \bar{m} و $\bar{\eta}$ استفاده شود.

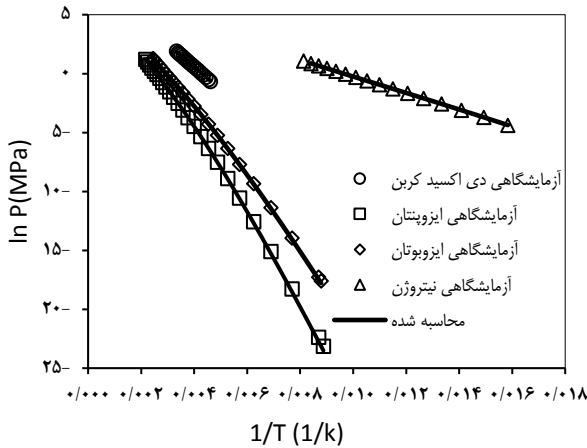
مقدار I_1 و I_2 در روابط (۸) و (۹) توسط گروس و سادوسکی به دست آمده است [۲۰]. مقدار I_1 و I_2 سری های توانی برحسب دانسیته کاهیده (η) هستند (برای مخلوط به جای η از $\bar{\eta}$ استفاده می شود)، به گونه ای که ضریب های سری توانی تابعی از تعداد متوسط قطعه ها (\bar{m}) می باشند.

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 [a_i(\bar{m})] \eta^i \quad (۱۴)$$

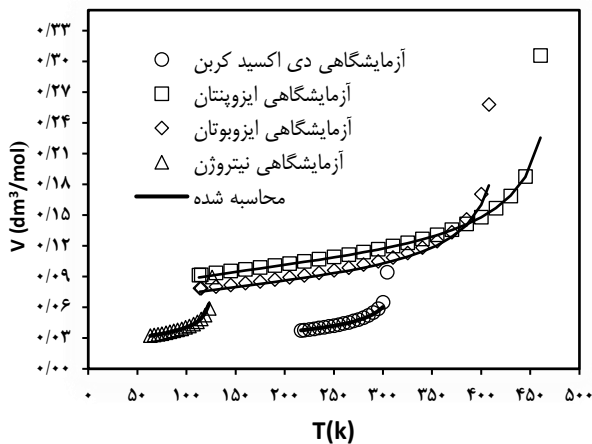
$$I_2 = \sum_{i=0}^6 [b_i(\bar{m})] \eta^i \quad (۱۵)$$

جدول ۱: پارامترهای مواد خالص به دست آمده در این کار

ماده	$M_w \left[\frac{g}{mol} \right]$	$m[-]$	$\sigma [A^\circ]$	$\frac{\varepsilon}{k} [K]$	AAD%		محدوده دما [K]
					p^{sat}	V^l	
کربن دی اکسید	۴۴/۰۱	۲/۴۲۰۱	۲/۶۲۰۶	۱۵۱/۸۱	۲/۷	۱/۲	۲۱۶-۳۰۰/۶
نیتروژن	۲۸/۰۱	۱/۲۸۰۱	۳/۲۵۸۸	۸۷/۰۶	۰/۳	۱/۱	۶۳-۱۲۳/۲
ایزوبوتان	۵۸/۱۲	۲/۵۱۶۷	۳/۵۸۶۸	۱۹۸/۷۴	۲/۱	۳/۱	۱۳۰-۴۰۰
ایزوپنتان	۷۵/۱۵	۲/۹۶۷۴	۳/۶۱۹۵	۲۰۵/۸۱	۲/۲	۱/۵	۱۴۵-۴۶۰/۴



شکل ۱: فشار بخار محاسبه شده و آزمایشگاهی برای مواد موجود در جدول شماره ۱ (داده های آزمایشگاهی از مرجع [۲۱])



شکل ۲: حجم مایع اشباع محاسبه شده و آزمایشگاهی برای مواد موجود در جدول شماره ۱ (داده های آزمایشگاهی از مرجع [۲۱])

روی پارامتر برهم کنش بین کربن دی اکسید و هیدروکربن ها دید. پارامتر برهم کنش بین کربن دی اکسید و هیدروکربن ها از برازش معادله حالت بر روی داده های آزمایشگاهی تعادل بخار- مایع و با به کار بردن تابع هدف زیر محاسبه شد.

$$O.F. = \sum_{j=1}^n \left(1 - \frac{P_{cal,j}^{sat}}{P_{exp,j}^{sat}} \right)^2 + \sum_{j=1}^n \left(1 - \frac{V_{cal,j}^{l,sat}}{V_{exp,j}^{l,sat}} \right)^2 \quad (20)$$

این پارامترها همراه با انحراف مطلق متوسط فشار بخار و حجم مایع اشباع در جدول ۱ آورده شده است. همان گونه که از جدول ۱ پیدا است بیشترین انحراف مطلق متوسط محاسبه شده حدود ۳٪ می باشد که برای این منظور کافی می باشد.

$$AAD \% P^{sat} = \frac{100}{n} \sum_{j=1}^n \frac{|P_{exp,j}^{sat} - P_{cal,j}^{sat}|}{P_{exp,j}^{sat}}$$

$$AAD \% V^{liq} = \frac{100}{n} \sum_{j=1}^n \frac{|V_{exp,j}^{l} - V_{cal,j}^{l}|}{V_{exp,j}^{l}}$$

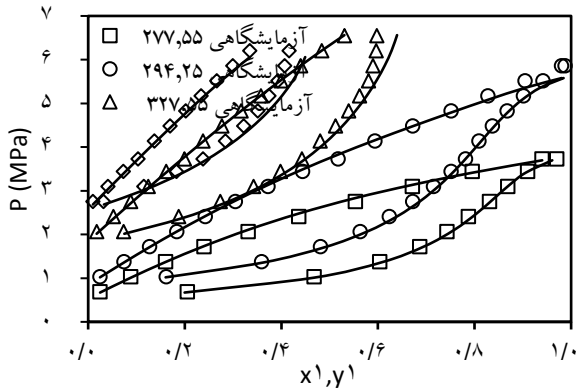
شکل ۱ نمودار $\ln P$ بر حسب وارون دما را برای این مواد نشان می دهد. در نزدیکی نقطه بحرانی نتیجه های مدل برای کربن دی اکسید دارای انحراف بیش تری نسبت به دیگر مواد می باشد. چون معادله حالت SAFT و دیگر معادله های بر پایه آن، از جمله این مدل برای اساس نظریه میدان متوسط^۱ می باشد، نتیجه های این معادله های حالت برای نزدیکی نقطه بحرانی خیلی دقیق نیست. همان گونه که از شکل ۱ پیداست فشار بخارهای محاسبه شده با داده های آزمایشگاهی هم خوانی بسیار خوبی دارند و پارامترهای محاسبه شده برای نیتروژن خالص از دقت بسیار خوبی برخوردار هستند. شکل ۲ نیز داده های آزمایشگاهی و محاسبه شده حجم مایع اشباع را برای این مواد نشان می دهد.

مخلوط های دو جزئی

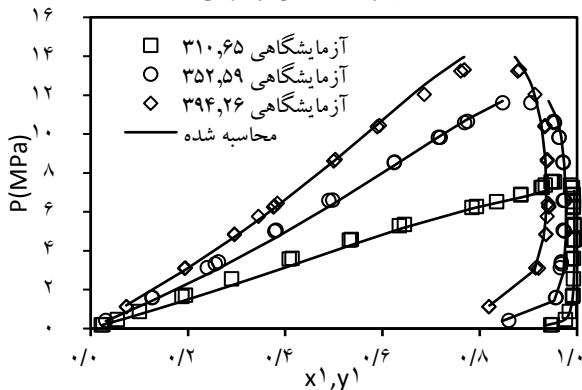
سامانه های دو جزئی شامل کربن دی اکسید

در این قسمت سه سامانه دو جزئی شامل کربن دی اکسید - پروپان، کربن دی اکسید - هپتان و کربن دی اکسید - دکان مورد بررسی قرار می گیرند. دلیل انتخاب این سامانه ها این بود که بتوان اثر بزرگ شدن هیدروکربن ها و غیر متقارن بودن سامانه ها را

(۱) Mean field theory



شکل ۳: تعادل بخار - مایع سامانه دی اکسید کربن (۱) - پروپان (۲) (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۳])



شکل ۴: تعادل بخار - مایع سامانه کربن دی اکسید (۱) - هپتان (۲) (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۴])

در دمای ۳۹۴/۲۶ کلین انحراف مطلق متوسط در محاسبه فشار با استفاده از این مدل ۲/۸۹ درصد و با استفاده از معادله حالت SAFT، ۲۱/۱۵ درصد می‌باشد و انحراف مطلق متوسط کسر مولی کربن دی اکسید در فاز بخار با استفاده از این مدل و SAFT به ترتیب ۰/۵۵ و ۳/۸۱ شده است. در واقع با افزایش دما خطای معادله حالت SAFT بسیار زیاد شده است اما این مدل برای این سامانه نیز در دماهای بالا از دقت بسیار خوبی برخوردار است.

شکل ۵ نمودار تعادلی P-x-y سامانه دوجزئی کربن دی اکسید-دکان در دماهای گوناگون را نشان می‌دهد و همان گونه که از شکل پیداست نتیجه‌های مدل برای این سامانه در نزدیکی نقطه بحرانی از دقت کمتری برخوردار است. این امر می‌تواند به دلیل استفاده از نظریه میدان متوسط باشد که این معادله‌های حالت بر پایه آن بنا نهاده شده‌اند. به دلیل استفاده از نظریه میدان متوسط دقت این معادله‌های حالت در نزدیکی نقطه بحرانی کاهش می‌یابد. ولی در مقایسه با معادله حالت SAFT، باز هم دقت مدل به کار رفته در این کار بهتر می‌باشد. مقدار عددی نیز در جدول ۲ گزارش شده است.

$$O.F = \sum_{j=1}^n \left(\frac{P_{exp,j} - P_{cal,j}}{P_{exp,j}} \right)^2 \quad (21)$$

در این کار پارامتر برهمکنش دوجزئی مستقل از دما در نظر گرفته شده است. پارامترهای ماده خالص برای کربن دی اکسید از جدول ۱ و برای هیدروکربن‌ها از مرجع [۱۶] گرفته شده است. پارامتر برهمکنش بین کربن دی اکسید و پروپان برابر با ۰/۱۱۸۴، برای کربن دی اکسید - هپتان برابر با ۰/۱۱۶۱ و برای کربن دی اکسید و دکان ۰/۱۴۴۱ به دست آمد. مقادیر به دست آمده برای پارامتر برهمکنش بین کربن دی اکسید و هیدروکربن‌های به کار رفته در این کار نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره هیدروکربن و غیر متقارن بودن سامانه این مقدار نیز افزایش می‌یابد.

در چندین دما محاسبات تعادل فاز انجام شده است و انحراف مطلق متوسط در محاسبه فشار و کسر مولی کربن دی اکسید در فاز بخار محاسبه شده است و نتیجه‌های به دست آمده با معادله حالت SAFT که برای مدل‌سازی سامانه دوجزئی کربن دی اکسید - هیدروکربن‌ها استفاده شده [۲۲]، مقایسه شده است. شایان ذکر است که در مرجع [۲۲] از دو پارامتر برهمکنش بین کربن دی اکسید و هیدروکربن‌ها استفاده شده است ($k_{ij} = 0.125, I_{ij} = -0.045$) ولی در این کار تنها از یک پارامتر استفاده شده است.

شکل (۳) نمودار تعادلی P-x-y برای سامانه دوجزئی کربن دی اکسید - پروپان را در دماهای ۲۷۷/۵۵، ۲۹۴/۲۵، ۳۲۷/۵۵ و ۳۴۴/۲۶ کلین نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۳) سازگاری خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌سازی معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده در دماهای گوناگون، حتی در نزدیکی نقطه بحرانی وجود دارد.

جدول ۲ انحراف مطلق متوسط در محاسبه فشار و کسر مولی کربن دی اکسید در فاز بخار در دماهای یاد شده را نشان می‌دهد، با وجود این که با افزایش دما خطای معادله حالت SAFT افزایش پیدا کرده است ولی خطای پیش‌بینی این مدل در دماهای بالا نیز مقدار کمی می‌باشد.

شکل ۴ نمودار تعادلی P-x-y برای سامانه دوجزئی کربن دی اکسید - هپتان در ۳ دمای گوناگون را نشان می‌دهد. در دمای ۳۱۰/۶۵ کلین و در فشارهای پایین خطای به دست آمده از پیش‌بینی مدل اندکی زیاد به نظر می‌رسد، هرچند در فشارهای بالاتر داده‌های آزمایشگاهی به خوبی مدل‌سازی شده‌اند. همان گونه که در جدول ۲ نیز نشان داده شده است در این دما خطای به دست آمده از این مدل کمتر از معادله حالت SAFT می‌باشد.

جدول ۲: مقایسه دقت معادله حالت PC-SAFT-D و SAFT [۲۲] برای سامانه‌های کربن دی اکسید - هیدروکربن

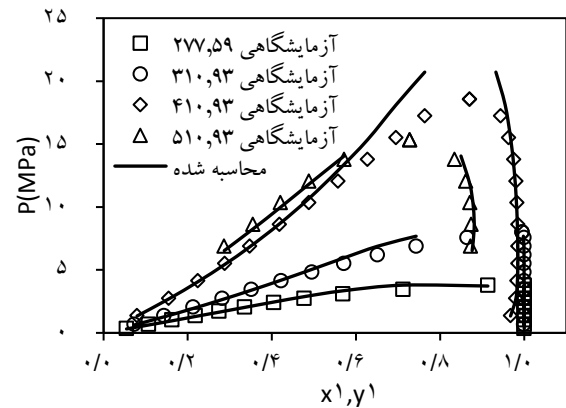
سامانه	T(K)	محدوده Y	SAFT			PC-SAFT-D		
			AAD % P	AAD Y	تعداد داده‌ها	AAD % P	AAD Y	تعداد داده‌ها
CO ₂ - C ₃ H ₈	۲۷۷/۵۵	۰/۰-۹۷۰/۲۰۶	۲/۲۸	۰/۰۲۱۰	۱۰	۱/۶۴	۰/۰۱۲۸	۱۰
	۲۹۴/۲۵	۰/۰-۹۸۷/۱۶۲	۳/۰۳	۰/۰۳۴۷	۱۵	۱/۳۵	۰/۰۱۲۴	۱۵
	۳۲۷/۵۵	۰/۰-۵۹۸/۰۷۳	۶/۲۲	۰/۰۵۷۹	۱۴	۰/۷۵	۰/۰۳۲۷	۱۴
	۳۴۴/۲۶	۰/۰-۴۲۰/۰۳۲	۷/۲۰	۰/۰۷۶۱	۱۲	۱/۵۶	۰/۰۵۳۱	۱۱
CO ₂ - C ₇ H ₁₆	۳۱۰/۶۵	۰/۰-۹۵۰/۹۴۶	۸/۱۴	۰/۰۰۷۱	۲۳	۷/۴۶	۰/۰۰۳۲	۲۱
	۳۵۲/۵۹	۰/۰-۹۰۵/۸۶۰	۱۳/۶۱	۰/۰۰۶۷	۱۶	۵/۴۲	۰/۰۰۷۳	۱۶
	۳۹۴/۲۶	۰/۰-۸۸۲/۸۱۹	۲۱/۱۵	۰/۰۳۸۱	۱۷	۲/۸۹	۰/۰۰۵۵	۱۷
CO ₂ - C ₁₀ H ₂₂	۲۷۷/۵۹	۰/۰-۱۰۰/۰۰۰	۱۳/۵۱	۰/۰۰۰۱	۱۱	۵/۸۵	۰/۰۰۰۱	۱۱
	۳۱۰/۹۳	۰/۰-۹۹۹/۰۰۰	۵/۷۰	۰/۰۰۰۸	۱۲	۶/۴۱	۰/۰۰۰۷	۱۱
	۴۱۰/۹۳	۰/۰-۹۸۵/۰۰۰	۹/۸۵	۰/۰۰۷۷	۱۱	۶/۲۱	۰/۰۰۳۴	۱۰
	۵۱۰/۹۳	۰/۰-۸۷۴/۰۰۰	۴/۴۰	۰/۰۴۴۰	۷	۳/۴۰	۰/۰۱۰۲	۶

و به کار بردن معادله (۲۱) محاسبه شد و مقدار 0.0603 به دست آمد. پارامتر برهم‌کنش دوجزئی (k_{ij}) برای سامانه نیتروژن - هپتان در محدوده دمایی $455-305$ کلوین و محدوده فشار $7-691$ مگا پاسکال محاسبه شد و مقدار 0.0908 به دست آمد. برای سامانه نیتروژن - دکان نیز پارامتر برهم‌کنش دوجزئی (k_{ij}) از برازش معادله حالت در محدوده دمایی $310/9$ تا $410/9$ کلوین محاسبه شد و مقدار 0.0842 به دست آمد دیده می‌شود که k_{ij} به دست آمده بین نیتروژن و دیگر هیدروکربن‌ها کمتر از مقدار به دست آمده برای کربن دی اکسید و هیدروکربن‌ها است. در این‌جا نیز مقدار k_{ij} با بزرگ‌تر شدن طول زنجیره هیدروکربنی افزایش پیدا می‌کند. در چندین دما محاسبه‌ها تعادلی انجام شده و نمودار تعادلی آن‌ها نیز رسم شده است، برای محاسبه خطا و مقایسه دقت معادله حالت به کار برده شده با معادله حالت PC-SAFT از انحراف نسبی استاندارد در فشار (σ_p) و انحراف استاندارد در کسر مولی فاز بخار (σ_y) استفاده شده است. مقدار σ_p و σ_y با استفاده از معادله‌های (۲۴) و (۲۵) محاسبه می‌شوند:

$$\sigma_p = 100 \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{P_{exp,j} - P_{cal,j}}{P_{exp,j}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (24)$$

$$\sigma_y = 100 \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (y_{exp,j} - y_{cal,j})^2 \right]^{1/2} \quad (25)$$

شکل ۶ نمودار تعادلی بخار - مایع سامانه دوجزئی نیتروژن - پروپان در دماهای 230 ، 260 و 290 کلوین را نشان می‌دهد، با توجه به این شکل نتیجه‌های به دست آمده از مدل در هر سه دما با داده‌های آزمایشگاهی هم خوانی خوبی دارند.

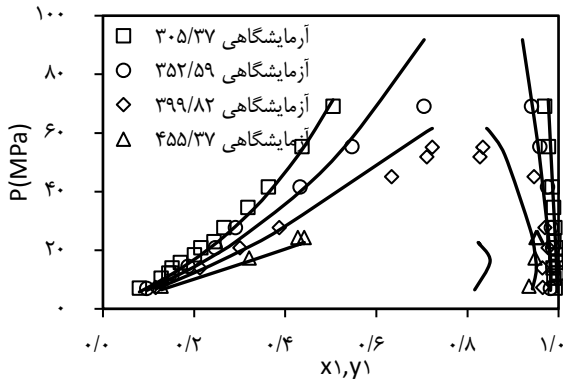


شکل ۵: تعادل بخار-مایع سامانه دی اکسید کربن (۱)-دکان (۲) (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۵])

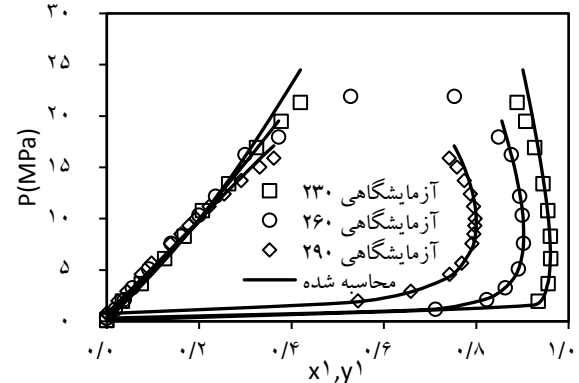
$$AAD \% P = \frac{100}{n} \sum_{j=1}^n \frac{|P_{exp,j} - P_{cal,j}|}{P_{exp,j}}, \quad AAD Y = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{|Y_{exp,j} - Y_{cal,j}|}{Y_{exp,j}}$$

سامانه‌های دو جزئی شامل نیتروژن

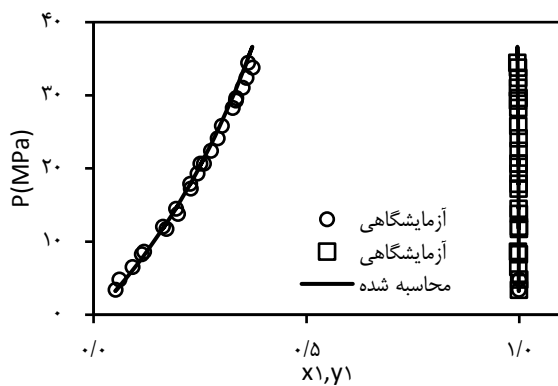
برای دیدن دقت پارامترهای به دست آمده برای نیتروژن در این کار و به دست آمدن دقت معادله حالت به کار برده شده برای مخلوط‌های شامل نیتروژن، در این قسمت تعادل بخار-مایع نیتروژن با تعدادی از هیدروکربن‌ها بررسی شده و نتیجه‌های به دست آمده با معادله حالت PC-SAFT [۲۶] مقایسه شده‌اند. پارامترهای m ، σ ، ϵ/k برای نیتروژن از جدول ۱ و برای نرمال آلکان‌ها نیز از مرجع [۱۶] گرفته شده است. پارامتر برهم‌کنش دوجزئی (k_{ij}) برای سامانه نیتروژن - پروپان از برازش معادله حالت بر روی داده‌های آزمایشگاهی تعادل فازی بخار - مایع [۲۷]



شکل ۷: تعادل بخار - مایع سامانه نیتروژن (۱) - هپتان (۲) (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۸])



شکل ۶: تعادل بخار - مایع سامانه نیتروژن (۱) - پروپان (۲) (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۷])



شکل ۸: تعادل بخار - مایع سامانه نیتروژن (۱) - دکان (۲) در دمای ۳۴۴.۲۶ کلوین (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۹])

مخلوط‌های چندجزئی گاز طبیعی

در این قسمت معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده برای پیش‌بینی دمای نقطه شبنم تعدادی از مخلوط‌های گاز طبیعی به کار برده می‌شود، و نتیجه‌های آن با معادله حالت PR78 [۳۰] مقایسه خواهد شد. بدین منظور ۱۵ مخلوط گاز طبیعی با ترکیب اجزای گوناگون مورد بررسی قرار گرفته‌اند که در جدول (۴) ترکیب درصد آن‌ها ارایه شده است. برای مقایسه دو معادله حالت از انحراف مطلق متوسط در محاسبه دمای نقطه شبنم استفاده شده است، که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$AAD\%T = \frac{100}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{T \exp_j - Tcal_j}{T \exp_j} \right| \quad (26)$$

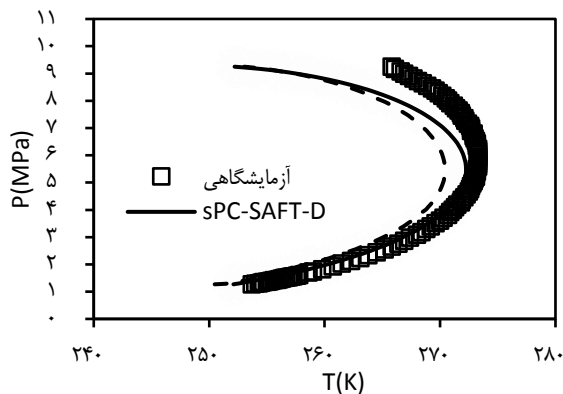
باید به این نکته اشاره کرد که برای به دست آوردن دمای نقطه شبنم این مخلوط‌ها مقدار پارامتر برهم‌کنش دوجزئی در معادله حالت PC-SAFT-D صفر در نظر گرفته شده است در حالی که

شکل ۷ نمودار تعادلی بخار - مایع سامانه دو جزئی نیتروژن - هپتان را نشان می‌دهد، در دمای ۳۵۲/۵۹ کلوین و در فشارهای بالا انحراف چشمگیری دیده می‌شود ولی با این وجود در محدوده دمایی و فشاری ذکر شده مدل با دقت بهتری نسبت به معادله حالت PC-SAFT سامانه را توصیف می‌کند. با توجه به شکل (۷) در دمای ۴۵۵/۳۷ کلوین مدل نتوانسته است مقدارهای آزمایشگاهی کسر مولی نیتروژن در فاز بخار را به خوبی توصیف کند و همین باعث شده است که انحراف استاندارد کسر مولی فاز بخار برای مدل اندکی بیش‌تر از معادله حالت PC-SAFT شود. همان‌گونه که باز هم دیده می‌شود برای سامانه نیتروژن - پروپان و نیتروژن - هپتان، دقت نتیجه‌های مدل در نزدیکی نقطه بحرانی کم‌تر می‌شود که می‌تواند به دلیل ماهیت این نوع معادله‌های حالت باشد.

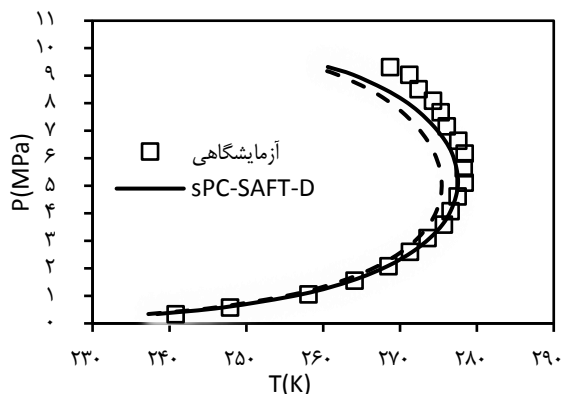
شکل ۸ نمودار تعادلی P-x-y سامانه نیتروژن - دکان در دمای ۳۴۴/۲۶ کلوین را نشان می‌دهد و همان‌گونه که از شکل نمایان است توافق خوبی بین مقدارهای محاسباتی و داده‌های آزمایشگاهی وجود دارد. انحراف نسبی استاندارد در فشار (σ_p) و انحراف استاندارد کسر مولی نیتروژن در فاز بخار (σ_y) در دماهای یاد شده محاسبه شده و با معادله حالت PC-SAFT مقایسه شدند، که مقایسه این دو معادله حالت در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول ۳ مدل با دقت بهتری نسبت به معادله حالت PC-SAFT این سامانه‌ها را توصیف می‌کند. به طور کل نتیجه‌های به دست آمده از مدل برای محاسبه فشار نقطه حباب و کسر مولی کربن دی‌اکسید و نیتروژن در فاز بخار بهتر از معادله‌های SAFT و PC-SAFT می‌باشد. با توجه به جدول ۳ و مقادیر به دست آمده برای k_{ij} دیده می‌شود که k_{ij} های به دست آمده در این کار کوچک‌تر از مقدارهای به دست آمده برای معادله حالت PC-SAFT می‌باشند که نشان می‌دهد از نظریه معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده به واقعیت نزدیک‌تر است.

جدول ۳: مقایسه دقت معادله حالت PC-SAFT و PC-SAFT-D [۲۶] برای سامانه‌های نیتروژن - هیدروکربن

سامانه	مرجع	محدوده دما (K)	محدوده فشار (MPa)	تعداد داده‌ها	PC-SAFT			PC-SAFT-D		
					σ_p	σ_y	k_{ij}	σ_p	σ_y	k_{ij}
$N_2 - C_3H_8$	[۲۷]	۲۹۰/۲۳۰-۰/۰	۲۱/۰-۹/۳	۳۴	۹/۰	۱/۲	۰/۰۶۶۱	۷/۷	۰/۸	۰/۰۶۰۳
$N_2 - C_7H_{16}$	[۲۸]	۴۰۵/۳۰۵-۴/۴	۶۱/۷-۹/۰	۳۲	۱۲/۵	۴/۴	۰/۱۰۷۴	۱۱/۶	۴/۷	۰/۰۹۰۸
$N_2 - C_{10}H_{22}$	[۲۹]	۴۱۰/۳۱۰-۹/۹	۳۴/۱-۵/۷	۸۸	۸/۸	۰/۶	۰/۱۰۳۶	۸/۸	۰/۶	۰/۰۸۴۲



شکل ۹: نمودار فازی 1 SNG، مقایسه نتیجه‌های نقطه شبنم محاسبه شده با استفاده از مدل و معادله حالت PR78 با داده‌های آزمایشگاهی [۳۰]



شکل ۱۰: نمودار فازی 6 SNG، مقایسه نتیجه‌های نقطه شبنم محاسبه شده با استفاده از مدل و معادله حالت PR78 با داده‌های آزمایشگاهی [۳۱]

از شکل پیداست مدل به خوبی توانسته است داده‌های نقطه شبنم این مخلوط را نیز پیش بینی نماید.

به طور کلی دیده می‌شود، معادله حالت sPC-SAFT-D، تا نقطه بیشینه دما، روی منحنی نمودار فازی نتیجه‌های خوبی برای پیش بینی دمای نقطه شبنم مخلوط‌های گازی ارائه می‌دهد ولی در فشارهای بالا، نزدیک نقطه بحرانی و بیشینه فشار، دقت پیش بینی‌های مدل برای دمای نقطه شبنم مخلوط گازهای طبیعی کمتر می‌باشد.

برای معادله حالت PR78 مقدار پارامتر برهمکنش بین اجزا در نظر گرفته شده است. نتیجه‌های محاسبه‌ها در جدول ۵ آورده شده است و مقدار خطا در محاسبه دمای نقطه شبنم با معادله حالت PR78 مقایسه شده است. با توجه به جدول ۵ مقدار خطای مدل در پیش بینی دمای نقطه شبنم برای هر ۱۵ مخلوط بسیار کمتر از معادله حالت PR78 می‌باشد. با توجه به جدول شماره ۵ مقدار انحراف مطلق متوسط محاسبه شده در دمای نقطه شبنم هر ۱۵ مخلوط گاز طبیعی مورد مطالعه با استفاده از معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده کمتر از معادله حالت PR شده است، این نتیجه‌ها در حالی به دست آمده است که مقدار پارامتر برهم‌کنش دوجزیی در معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده صفر در نظر گرفته شده است ولی در معادله حالت PR78 مقدار آن صفر نیست، که این نتیجه‌ها بیانگر دقت و شایستگی مدل در پیش بینی دمای نقطه شبنم مخلوط‌های گاز طبیعی است.

شکل ۹ نمودار نقطه شبنم 1 SNG را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول (۵) گزارش شده است برای این مخلوط این مدل با دقت بهتری نقاط شبنم را نسبت به معادله حالت PR78 پیش‌بینی کرده است.

6 SNG دارای مقداری ایزوبوتان می‌باشد و برای دیدن اثر پارامترهای معادله حالت به دست آمده در این کار برای ایزوبوتان روی نتیجه‌های پیش‌بینی شده، نمودار فازی این مخلوط گازی در شکل ۱۰ رسم شده است.

9 SNG نیز دارای ۰/۸۶۹٪ نیتروژن است و برای این که اثر وجود نیتروژن در این مخلوط و پارامترهای به دست آمده برای نیتروژن روی نتیجه‌های پیش‌بینی شده دیده شود، نمودار فازی این مخلوط در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

15 SNG دارای ۵/۶۵۱٪ نیتروژن و ۰/۲۸۴٪ کربن دی‌اکسید است و افزون بر این همه آلکان‌ها از C1 تا C8 را نیز دارد. برای دیدن اثر پارامترهای به دست آمده در این کار برای کربن دی‌اکسید و نیتروژن روی نتیجه‌های پیش‌بینی شده، نتیجه‌های پیش‌بینی شده برای نقطه شبنم این مخلوط گاز طبیعی در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

جدول ۴: مخلوط‌های گاز طبیعی و ترکیب اجزاء آن‌ها (درصد مولی)

مرجع	گاز طبیعی	متان	اتان	پروپان	ایزوبوتان	نرمال بوتان	ایزوپنتان	نرمال پنتان	هگزان	هپتان	اوکتان	دی‌اکسیدکربن	نیتروژن
[۳۱]	SNG 1	۸۹/۰	۷/۰			۴/۰							
[۳۲]	SNG 2	۹۳/۵۰۵	۲/۹۷۲	۱/۰۰۸	۱/۰۵۰	۱/۴۶۵							
[۳۲]	SNG 3	۸۴/۲۸۰	۱۰/۰۶۷	۴/۰۲۸	۰/۵۹۷	۱/۰۲۸							
[۳۲]	SNG 4	۹۶/۶۱۳			۱/۵۲۷	۱/۴۷۵	۰/۳۸۵						
[۳۲]	SNG 5	۹۴/۰۸۵	۴/۴۶۸				۱/۴۴۷						
[۳۲]	SNG 6	۹۳/۵۹۵	۲/۶۳۰		۱/۴۹۰	۱/۴۹۰	۰/۷۹۵						
[۳۳]	SNG 7	۸۹/۹۵۸۴	۸/۲۲۰	۰/۹۰۰	۰/۱۱۰	۰/۱۳۰	۰/۰۰۸۴	۰/۰۰۳۲				۰/۶۷۰	
[۳۳]	SNG 8	۸۸/۷۶۳۴	۸/۵۴۰	۱/۶۸۰	۰/۲۲۰	۰/۲۹۰	۰/۰۱۸۲	۰/۰۰۸۴				۰/۴۸۰	
[۳۳]	SNG 9	۸۶/۴۸۳۸	۹/۸۳۲	۲/۳۸۸	۰/۱۸۳	۰/۲۳۱	۰/۰۱۳۹	۰/۰۰۶۳				۰/۸۶۲	
[۳۳]	SNG10	۹۶/۴۶۵۴	۲/۵۱۰	۰/۲۱۳	۰/۱۸۴	۰/۱۹۷	۰/۰۰۹۶	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰			۰/۴۱۰	
[۳۴]	SNG11	۹۰/۴۱۸۳	۸/۰۳۸	۰/۸۰۱	۰/۰۸۱۰	۰/۱۲۳۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۷۹	۰/۰۰۴۷	۰/۰۰۱۱		۰/۳۱۳	۰/۲۰۲۰
[۳۴]	SNG12	۹۸/۹۴۳۰	۰/۰۸۲	۰/۰۶۵	۰/۰۵۰		۰/۰۱۷		۰/۰۳۲	۰/۰۰۲۷	۰/۰۰۳۳	۰/۶۱۸	
[۳۴]	SNG13	۹۶/۶۱۵۹	۰/۱۸۰	۰/۱۰۲۹	۰/۰۴۹۹	۰/۰۰۹۵	۰/۰۱۶۶	۰/۰۱۶	۰/۰۵۴	۰/۰۰۳۸	۰/۰۰۳۸	۲/۸۰۰	۰/۲۰۰
[۳۴]	SNG14	۸۸/۱۸۸۲	۲/۷۲۰	۰/۸۵۰	۰/۱۷۰	۰/۳۲۰	۰/۰۸۵	۰/۰۹۴	۰/۱۱۹	۰/۰۲۵۸	۰/۰۱۸	۶/۹۰۰	۰/۵۱۰
[۳۴]	SNG15	۸۳/۳۴۸۲	۷/۵۲۶	۲/۰۰۹	۰/۳۰۵	۰/۵۲۰	۰/۱۲۰	۰/۱۴۴	۰/۰۵۸	۰/۰۱۳۸	۰/۰۱۱	۵/۶۵۱	۰/۲۸۴

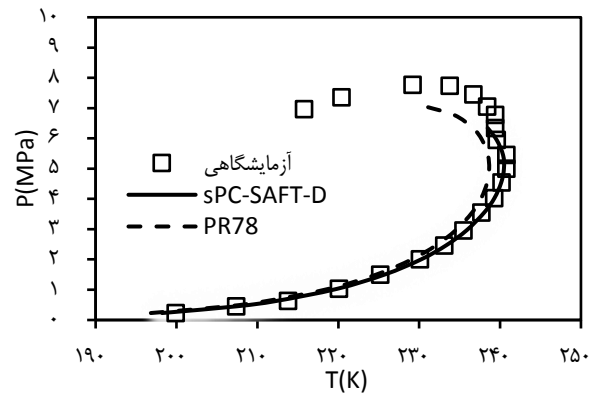
جدول ۵: درصد انحراف مطلق متوسط در محاسبه دمای نقطه شبنم

سامانه	نقاط آزمایشگاهی	با استفاده از معادله‌های حالت sPC-SAFT-D و PR78	
		AAD %T (NRP)	
		sPC-SAFT-D	PR78
SNG 1	۱۰۰	۰/۸۶(۰)	۱/۳۹(۰)
SNG 2	۱۷	۰/۷۴(۲)	۱/۴۴(۲)
SNG 3	۱۵	۰/۲۶(۳)	۰/۷۱(۲)
SNG 4	۱۶	۰/۵۰(۰)	۱/۵۶(۰)
SNG 5	۲۳	۱/۳۵(۰)	۱/۸۹(۰)
SNG 6	۲۰	۰/۷۲(۰)	۱/۳۶(۰)
SNG 7	۱۵	۰/۴۶(۳)	۰/۸۱(۳)
SNG 8	۱۹	۰/۲۳(۵)	۰/۸۵(۴)
SNG 9	۲۳	۰/۲۰(۷)	۰/۹۶(۵)
SNG10	۱۴	۰/۲۴(۴)	۲/۰۳(۳)
SNG11	۱۷	۰/۴۱(۵)	۱/۳۰(۴)
SNG12	۱۸	۰/۷۳(۳)	۱/۱۹(۵)
SNG13	۱۷	۰/۷۱(۴)	۱/۱۱(۵)
SNG14	۳۶	۰/۸۷(۱۵)	۲/۲۶(۱۵)
SNG15	۲۷	۰/۴۳(۶)	۱/۸۴(۷)
میانگین خطا	۳۷۷	۰/۵۸(۵۷)	۱/۳۸(۶۰)

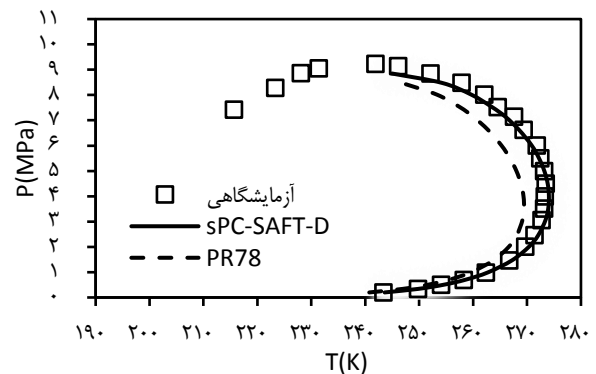
NRP تعداد نقاط آزمایشگاهی که در مدل سازی استفاده نشده است.

نتیجه گیری

معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده برای بررسی تعادل فازی سامانه‌های دوجزئی کربن دی اکسید با تعدادی از هیدروکربن‌ها



شکل ۱۱: نمودار فازی SNG 9، مقایسه نتیجه‌های نقطه شبنم محاسبه شده با استفاده از مدل و معادله حالت PR78 با داده‌های آزمایشگاهی [۳۲]



شکل ۱۲: نمودار فازی SNG 15، مقایسه نتیجه‌های نقطه شبنم محاسبه شده با استفاده از مدل و معادله حالت PR78 با داده‌های آزمایشگاهی [۳۳]

k	ثابت بولتزمن (ژول بر کلوین)	به کار برده شد و نتیجه‌های به‌دست آمده با معادله حالت SAFT
K_{ij}	پارامتر برهمکنش بین دو جزء i و j	مقایسه شد، با وجود این که در مدل SAFT از دو پارامتر برهمکنش
m	تعداد قطعه‌ها به ازای مولکول	بین کربن دی اکسید و هیدروکربن‌ها استفاده شده بود ولی با استفاده از
m^-	تعداد متوسط قطعه‌ها در مخلوط	یک پارامتر برهمکنش در معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده، نتیجه‌های
n	تعداد مول	به‌مراتب بهتری نسبت به مدل SAFT ارایه داد. همچنین با افزایش
N	تعداد داده‌های آزمایشگاهی	زنجیره هیدروکربنی مقدار پارامتر برهمکنش دوجزئی بین کربن دی اکسید
P	فشار مطلق (مگاپاسکال)	و هیدروکربن‌ها در این مدل افزایش می‌یابد.
v	حجم مولی (متر مکعب بر مول)	سپس مدل برای بررسی تعادل فازی نیتروژن با تعدادی از
R	ثابت جهانی گازها (ژول بر مول. کلوین)	هیدروکربن‌ها به کار گرفته شد، برای این سامانه‌ها نیز مدل از دقت
T	دمای مطلق (کلوین)	بهتری نسبت به معادله حالت PC-SAFT برخوردار بود. مقدار پارامتر
x_i	کسر مولی جزء i در فاز مایع	برهمکنش بین دو جزء به کار برده شده با استفاده از مدل از مقدار آن
y_i	کسر مولی جزء i در فاز بخار	برای معادله حالت PC-SAFT کوچک‌تر بود.
Z	ضریب تراکم‌پذیری	به منظور بررسی بیش‌تر عملکرد معادله حالت PC-SAFT-D
AAD	انحراف مطلق متوسط	ساده شده، از این معادله حالت برای پیش‌بینی دمای نقطه شبنم
O.F	تابع هدف	مخلوط گازهای طبیعی استفاده گردید، نتیجه‌ها نشان داد با وجود
SAFT	نظریه آماری سیالات تجمعی	این که در معادله حالت PR78 مقداری برای پارامتر برهمکنش بین
PC-SAFT	نظریه آماری سیالات تجمعی زنجیره اغتشاش	نیتروژن و کربن دی اکسید با هیدروکربن‌ها در نظر گرفته شده ولی
PC-SAFT-D	نظریه آماری سیالات تجمعی زنجیره اغتشاش	نتیجه‌های معادله حالت PC-SAFT-D ساده شده بدون در نظر گرفتن
	دوتایی	مقداری برای پارامتر برهمکنش بسیار دلخواه‌تر می باشد. این نتیجه‌ها
PR 78	معادله حالت پنگ - رایینسون	بیانگر دقت و شایستگی مدل در پیش‌بینی دمای نقطه شبنم
TPT	نظریه اغتشاش ترمودینامیک	مخلوط‌های گاز طبیعی می باشد.
TPT-D	نظریه اغتشاش ترمودینامیک دوتایی	با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده دیده می‌شود که در نزدیک
STPT-D	نظریه اغتشاش ترمودینامیک دوتایی ساده شده	نقطه بحرانی از دقت مدل کاسته می‌شود و برای بهتر شدن نتیجه‌ها
		می‌توان از روش‌هایی مانند Crossover و ... استفاده کرد.

حروف یونانی

η	چگالی کاهیده
ε	پارامتر معادله حالت
ρ	چگالی عددی (معکوس آنگستروم به توان ۳)
σ	پارامتر معادله حالت
σ_p	انحراف نسبی استاندارد فشار
σ_y	انحراف استاندارد کسر مولی فاز بخار
ζ	پارامتر تعریف شده در معادله (۳)

بالا نویسی‌ها

chain	تشکیل زنجیره
dimer	دوتایی
disp	پراکندگی (جاذبه‌های دامنه بلند)

فهرست نمادها

a	انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده
a_i	چند جمله داده شده توسط معادله (۱۶)
a_{0i}, a_{1i}, a_{2i}	ضریب های فراهم شده به وسیله مرجع ۲۰
A	انرژی آزاد هلمهولتز مولی (ژول بر مول)
b_i	چند جمله داده شده توسط معادله (۱۷)
b_{0i}, b_{1i}, b_{2i}	ضریب های فراهم شده به وسیله مرجع ۲۰
C_1	تراکم پذیری سیال زنجیره سخت
d	قطر مستقل از دمای قطعه‌ها (آنگستروم)
g	تابع توزیع شعاعی
I_1	اختصار سازی انجام شده به وسیله معادله (۱۴)
I_2	اختصار سازی انجام شده به وسیله معادله (۱۵)

	زیر نویس ها	hc	زنجیره صلب
cal	محاسبه شده	hd	دوتایی های صلب
exp	آزمایشگاهی	hs	کره صلب
i	جزء i	i	مقدار اولیه
j	جزء j	id	حالت گاز ایده آل
		l	فاز مایع
		sat	حالت اشباع
		seg	قطعه
		v	فاز بخار
		0	حالت استاندارد

تاریخ دریافت: ۱۸ / ۰۹ / ۱۳۹۷ ، تاریخ پذیرش: ۲۶ / ۰۱ / ۱۳۹۸

مراجع

- [1] Chapman, W.G., Jackson G., Gubbins K.E., [Phase Equilibria of Associating Fluids: Chain Molecules with Multiple Bonding Sites](#). *Molecular Physics*, **65(5)**: 1057-1079 (1988).
- [2] Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., and Radosz M., [New Reference Equation of State for Associating Liquids](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **29(8)**: 1709-1721 (1990).
- [3] Huang S.H, Radosz M., [Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **29(11)**: 2284-2294 (1990).
- [4] Huang S.H., M. Radosz, [Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30(8)**: 1994-2005 (1991).
- [5] Ghonasgi D., Chapman W.G., [A New Equation of State for Hard Chain Molecules](#). *The Journal of Chemical Physics*, **100(9)**: 6633-6639 (1994).
- [6] Chang J., Sandler S.I., [An Equation of State for the Hard-Sphere Chain Fluid: Theory and Monte Carlo Simulation](#). *Chemical Engineering Science*, **49(17)**: 2777-2791 (1994).
- [7] Sadus, R.J., [Equations of State for Hard-Sphere Chains](#). *The Journal of Physical Chemistry*, **99(32)**: 12363-12366 (1995).
- [8] Sadus R.J., [A Simplified Thermodynamic Perturbation Theory-Dimer Equation of State for Mixtures of Hard-Sphere Chains](#). *Macromolecules*, **29(22)**: 7212-7216 (1996).
- [9] Sadus R.J., [Simple Equation of State for Hard-Sphere Chains](#). *AIChE Journal*, **45(11)**: 2454-2457 (1999).
- [10] Shah V.M., Bienkowski P.R., Cochran H.D., [Generalized Quartic Equation of State for Pure Nonpolar Fluids](#). *AIChE Journal*, **40(1)**: 152-159 (1994).
- [11] Nasrifar K., Bolland O., [Simplified Hard-Sphere and Hard-Sphere Chain Equations of State for Engineering Applications](#). *Chemical Engineering Communications*, **193(10)**: 1277-1293 (2006).
- [12] Nasrifar K., [A Semi-Empirical Hard-Sphere Chain Equation of State: Pure and Mixture](#). *Fluid Phase Equilibria*, **261(1-2)**: 258-264 (2007).

- [13] Dominik A., Jain S., Chapman W.G., [New Equation of State for Polymer Solutions Based on the Statistical Associating Fluid Theory \(SAFT\)– Dimer Equation for Hard-Chain Molecules](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46(17)**: 5766-5774 (2007).
- [14] Hosseini S., Alavianmehr M., Moghadasi J., [A Perturbed Hard-Dimer Chain Equation of State for Polymer Melts](#). *Journal of Non-Crystalline Solids*, **362**: 195-200 (2013).
- [15] Hosseini, S., Alavianmehr M., Moghadasi J., [Density and Isothermal Compressibility of Ionic Liquids from Perturbed Hard-Dimer-Chain Equation of State](#). *Fluid Phase Equilibria*, **356**: 185-192 (2013).
- [16] Nasrifar, K. [A Perturbed-Chain SAFT Equation of State Applied to Mixtures of Short-and Long-Chain N-Alkanes](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52(19)**: 6582-6591 (2013).
- [17] Boublik T., [Hard-Sphere Equation of State](#). *The Journal of Chemical Physics*, **53(1)**: 471-472 (1970).
- [18] Mansoori G., Carnahan N.F., Starling K.E., and Leland Jr T. W., [Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres](#). *The Journal of Chemical Physics*, **54(4)**: 1523-1525 (1971).
- [19] Barker J.A., Henderson D., [Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids](#). *The Journal of Chemical Physics*, **47(11)**: 4714-4721 (1967).
- [20] Gross J. Sadowski G., [Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40(4)**: 1244-1260 (2001).
- [21] Green D. W., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill, New York, (2008).
- [22] Passarello J., Benzaghrou S., Tobaly P., [Modeling Mutual Solubility of N-Alkanes and CO₂ Using SAFT Equation of State](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39(7)**: 2578-2585 (2000).
- [23] Reamer H., Sage B., Lacey W., [Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Propane-Carbon Dioxide System](#). *Industrial & Engineering Chemistry*, **43(11)**: 2515-2520 (1951).
- [24] Kalra H., Kubota H., Robinson D.B., and Ng H.J., [Equilibrium Phase Properties of the Carbon Dioxide-N-Heptane System](#). *Journal of Chemical and Engineering Data*, **23(4)**: 317-321 (1978).
- [25] Reamer H., Sage B., [Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the N-Decane-CO₂ System](#). *Journal of Chemical and Engineering Data*, **8(4)**: 508-513 (1963).
- [26] García-Sánchez F., Eliosa-Jiménez G., Silva-Oliver G., Vázquez-Román R., [Vapor-Liquid Equilibria of Nitrogen–Hydrocarbon Systems Using the PC-SAFT Equation of State](#). *Fluid Phase Equilibria*, **217(2)**: 241-253 (2004).
- [27] Grausø L., Fredenslund A., Mollerup J., [Vapour-Liquid Equilibrium Data for the Systems C₂H₆+N₂, C₂H₄+N₂, C₃H₈+N₂, and C₃H₆+N₂](#). *Fluid Phase Equilibria*, **1(1)**: 13-26 (1977).
- [28] Akers W., Kehn D., Kilgore C., [Volumetric and Phase Behavior of Nitrogen-Hydrogen Systems: Nitrogen-N-Heptane System](#). *Industrial & Engineering Chemistry*, **46(12)**: 2536-2539 (1954).
- [29] Azarnoosh A., McKetta J., [Nitrogen-N-Decane System in the Two-Phase Region](#). *Journal of Chemical and Engineering Data*, **8(4)**: 494-496 (1963).

- [30] Qian J.-W., Jaubert J.-N., Privat R., [Prediction of the Phase Behavior of Alkene-Containing Binary Systems with the PPR78 Model](#). *Fluid Phase Equilibria*, **354**: 212-235 (2013).
- [31] Blanco S.A.T., Avila S., Velasco I., Rauzy E., Otín S., [Dew Points of Ternary Methane+Ethane+Butane and Quaternary Methane+Ethane+Butane+Water Mixtures: Measurement and Correlation](#). *Fluid Phase Equilibria*, **171(1-2)**: 233-242 (2000).
- [32] Mørch Ø., Nasrifar Kh., Bolland O., Solbraa E., Fredheim A.O., Gjertsen L.H., [Measurement and Modeling of Hydrocarbon Dew Points for Five Synthetic Natural Gas Mixtures](#). *Fluid Phase Equilibria*, **239(2)**: 138-145 (2006).
- [33] Avila S., Blanco S.T., Velasco I., Rauzy E., and Otín S., [Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 2. Dew Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and Methanol](#). *Measurement and Correlation*. *Energy & Fuels*, **16(4)**: 928-934 (2002).
- [34] Avila S., Blanco S.T., Velasco I., Rauzy E., and Otín S., [Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 1. Dew-Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and Methanol](#). *Measurement and Correlation*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41(15)**: 3714-3721 (2002).