





دانشکده مهندسی مکانیک
گروه تبدیل انرژی

**توسعه نرم افزاری بومی جهت تعیین خواص ترمودینامیکی
مخلوط هیدروکربنها و مبردها در فازهای مختلف و شبیه سازی
یک نمونه سیکل مایع سازی گاز طبیعی**

دانشجو : سعید قاسمی

استاد راهنما:

دکتر محمود فرزانه گرد

استاد راهنمای دوم:

دکتر علی جباری مقدم

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۳

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی مکانیک

پروردگارا

نه میتوانم موهایشان را که در راه عزت من سفید شد سیاه کنم

و نه برای دست های پینه بسته شان که شمره تلاش برای افتخار من است، مرهمی دارم.

پس توفیقم ده که هر لحظه پاسکزارشان باشم

و ثنیه های عمرم را در عصای دست بودنشان بگذرانم.

این پایان نامه را به

پدر و مادرم

تقدیم می کنم.

شکر و قدردانی

شکریان نثاریند منان که توفیق رارفق را هم ساخت تا این پایان نامه را به اتمام برسانم، به امید آنکه توفیق یابم جز خدمت به خلق

او نکوشم.

از زحمات فراوان استاد بزرگوار و پرمایه ام آقای دکتر محمود فرزانه کرد و سایر اساتیدم در دانشگاه صنعتی شاهرود که از محضر پر فیض

تدریشان بهره بسیار بردم شکر و قدردانی می‌نمایم.

بچنین لازم می‌دانم از مساعدت ها و زحمات بی‌شائبه دوست عزیزم آقای مهندس حمید رضا سهری صمیمانه تقدیر نمایم.

این پایان نامه با حیات شرکت ملی صادرات گاز ایران به انجام رسیده است که بدین وسیله مراتب شکر و قدردانی خود را از سرکار

خانم منوری مسئول واحد پژوهش این شرکت و همچنین سرکار خانم لیلا پهلوانی به عنوان مشاور صنعتی ابراز می‌دارم.

تعهد نامه

اینجانب سعید قاسمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک- گرایش تبدیل انرژی دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با عنوان " توسعه نرم افزاری بومی جهت تعیین خواص ترمودینامیکی مخلوط هیدروکربنها و مبردها در فازهای مختلف و شبیه سازی یک نمونه سیکل مایع سازی گاز طبیعی "

تحت راهنمایی دکتر محمود فرزانه گرد متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های 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 می باشد 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 بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

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 نمی باشد.

چکیده

خواص ترمودینامیکی در تحلیل و بررسی فرآیندهای انجام گرفته بر روی یک سیال و در فرآیندهای تغییر فاز مانند فرآیندهای مایع سازی هیدروکربن ها، تاثیر ویژه ای دارند. از این رو محاسبه دقیق خواص ترمودینامیکی در فازهای مختلف و به خصوص در حالت تعادلی، همواره مورد توجه محققان و صنعتگران قرار گرفته است. دستگاه های اندازه گیری بخشی از این نیاز را به خوبی برآورده می کنند اما در محاسبه بسیاری از خواص غیرقابل اندازه گیری نظیر انرژی داخلی، آنتالپی و آنترپی و همچنین در هیدروکربن های پیچیده، ناچار به استفاده از معادلات حالت و به کارگیری روابط ترمودینامیکی هستیم. بکارگیری معادلات حالت ترمودینامیکی یکی از کم هزینه ترین و سریع ترین روشها در تعیین خواص ترمودینامیکی می باشد. به همین دلیل تاکنون معادلات حالت متعددی توسط دانشمندان شیمی-فیزیک ارائه شده است. 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 یافته است. یکی از پرکاربردترین آنها، معادله حالت PC-SAFT می باشد 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 و جهت اعتبار سنجی با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده است. حاصل این اعتبار سنجی توسط پارامتر درصد انحراف مطلق میانگین (AAD)، برای محاسبات چگالی ۰/۹۴۷۴، برای محاسبات ضریب تراکم پذیری ۰/۶۱۴۱، برای محاسبات آنتالپی ۰/۴۳۵۸، برای محاسبات آنترپی ۰/۳۵۱۲، برای محاسبات انرژی داخلی ۰/۵۵۰۰، برای محاسبات ظرفیت حرارتی در حجم ثابت ۲/۶۹۶۱، برای ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ۲/۲۶۹، برای محاسبات سرعت صوت ۴/۵۷۲۴ و برای محاسبات ضریب ژول-تامسون ۴/۵۸۸۱ درصد می باشد.

این اعتبارسنجی نشان می‌دهد معادله حالت PC-SAFT از دقت قابل قبولی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی عناصر ساده و ترکیبات پیچیده نظیر گاز طبیعی در شرایط فازی مختلف برخوردار می‌باشد. 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. در پایان با حصول اطمینان از دقت قابل قبول نتایج، یک نمونه سیکل مایع سازی گاز طبیعی شبیه سازی شده‌است.

کلمات کلیدی:

خواص ترمودینامیکی – ترمودینامیک آماری – معادله حالت PC-SAFT – تعادل دو فازی

مقاله مستخرج از پایان نامه

(۱) فرزانه گرد م، قاسمی س، رهبری ح، پهلوانی ل، ۱۳۹۴، " خواص ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها در حالت تعادل دو فازی با استفاده از تئوری آماری سیالات تجمعی"، بیست و سومین همایش سالانه بین المللی مهندسی مکانیک، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

فهرست مطالب

۱- فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ اهمیت استفاده از گاز طبیعی	۲
۲-۱ اهمیت تعیین خواص ترمودینامیکی	۳
۳-۱ مروری بر پیشینه ی معادلات حالت	۴
۱-۳-۱ معادلات حالت مکعبی (درجه سه)	۶
۲-۳-۱ معادلات حالت دیگر	۹
۳-۳-۱ معادلات حالت بر پایه تئوری مولکولی و ترمودینامیک آماری	۹
۴-۱ هدف پایان نامه	۱۲
۲- فصل دوم: معادلات حالت تئوری آماری سیالات تجمعی	۱۳
۱-۲ مقدمه ای بر ترمودینامیک آماری و دیدگاه میکروسکوپی	۱۴
۲-۲ توابع پتانسیل برهمکنش	۱۷
۱-۲-۲ پتانسیل چاه مربعی اصلاح شده	۱۷
۲-۳ نظریه آماری سیالات تجمعی	۱۸
۴-۲ معادلات اصلی SAFT	۲۰
۵-۲ معادله حالت PC-SAFT	۲۲
۶-۲ شرح مدل PC-SAFT	۲۳
۷-۲ تعیین پارامترهای مستقل PC-SAFT	۲۷
۸-۲ پارامتر برهم کنش دوتایی و ایجاد مخلوط	۲۸
۹-۲ معادله حالت PC-SAFT ساده شده	۲۹
۳- استخراج روابط جهت محاسبه خواص به کمک معادله PC-SAFT	۳۱
۱-۳ مقدمه	۳۲
۲-۳ چگالی	۳۲
۳-۳ انرژی درونی	۳۳

۳-۴	آنتالپی.....	۳۴
۳-۵	آنتروپی.....	۳۵
۳-۶	ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و فشار ثابت.....	۳۵
۳-۷	سرعت صوت.....	۴۳
۳-۸	ضریب ژول-تامسون.....	۴۴
۳-۹	فوگاسیته.....	۴۵
۳-۱۰	محاسبات فلش برای بررسی حالت تعادل دوفازی.....	۴۸
۴-۵۱	فصل چهارم: نتایج.....	
۴-۱	معتبر سازی محاسبات.....	۵۲
۴-۲	اعتبارسنجی محاسبات چگالی.....	۵۳
۴-۲-۱	محاسبه چگالی در حالت تعادلی دو فازی.....	۵۳
۴-۲-۲	محاسبه چگالی برای مخلوط های چندتایی شبیه گاز طبیعی.....	۵۵
۴-۳	اعتبار سنجی محاسبات ضریب تراکم پذیری.....	۵۹
۴-۳-۱	محاسبه ضریب تراکم پذیری برای گاز طبیعی Mix1.....	۵۹
۴-۳-۲	محاسبه ضریب تراکم پذیری برای گاز طبیعی Mix2.....	۶۱
۴-۴	اعتبار سنجی محاسبات انرژی داخلی.....	۶۲
۴-۴-۱	محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز بخار.....	۶۳
۴-۴-۲	محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع.....	۶۵
۴-۴-۳	محاسبه انرژی داخلی متان خالص در حالت تعادل دوفازی.....	۶۶
۴-۵	اعتبارسنجی محاسبات آنتروپی.....	۶۷
۴-۵-۱	محاسبه آنتروپی متان خالص در فاز بخار.....	۶۸
۴-۵-۲	محاسبه آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی.....	۷۰
۴-۵-۳	محاسبه آنتروپی متان خالص در حالت تعادل دوفازی.....	۷۱
۴-۶	اعتبارسنجی محاسبات آنتالپی.....	۷۳

۷۳۱-۶-۴ محاسبه آنتالپی متان خالص در فاز مایع.....
۷۵۲-۶-۴ محاسبه آنتالپی برای متان خالص در حالت تعادل دوفازی.....
۷۶۷-۴ اعتبارسنجی محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت.....
۷۶۱-۷-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص در فاز گاز.....
۷۷۲-۷-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص در فاز مایع.....
۷۸۳-۷-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت متان خالص در ناحیه فوق بحرانی.....
۷۹۴-۷-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای ترکیب دوتایی متان-اتان.....
۸۲۵-۷-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت ترکیب متان-اتان در فاز مایع.....
۸۳۸-۴ اعتبارسنجی محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت.....
۸۴۱-۸-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای متان خالص.....
۸۵۲-۸-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای گاز طبیعی.....
۸۶۹-۴ اعتبارسنجی محاسبات سرعت صوت.....
۸۶۱-۹-۴ محاسبه سرعت صوت برای مخلوط دوجزئی متان-نیتروژن.....
۸۸۲-۹-۴ محاسبه سرعت صوت برای مخلوط چندجزئی.....
۹۰۱۰-۴ اعتبارسنجی محاسبات ضریب ژول-تامسون.....
۹۳۵- فصل پنجم: شبیه سازی سیکل مایع سازی گاز طبیعی.....
۹۴۱-۵ مقدمه.....
۹۵۲-۵ سیکل مایع سازی مورد استفاده.....
۹۶۳-۵ نحوه شبیه سازی سیکل مورد نظر.....
۹۷۴-۵ نتایج.....
۱۰۱۶- فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۱۰۲۱-۶ نتیجه گیری.....
۱۰۲۲-۶ پیشنهادات.....
۱۰۵۷- مراجع.....

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) سهم ۱۰ کشور اول جهان را از نظر ذخایر گاز طبیعی..... ۳
- شکل (۱-۲) دو حالت میکروسکوپی متفاوت با انرژی ماکروسکوپی یکسان..... ۱۶
- شکل (۲-۲) پتانسیل برهمکنش بین دو مولکول بر اساس مدل چاه مربعی اصلاح شده..... ۱۸
- شکل (۳-۲) شماتیک مبنای فیزیکی معادله حالت PC-SAFT..... ۲۳
- شکل (۴-۲) نمایش سگمنت‌های مشابه..... ۲۴
- شکل (۱-۴) نمودار دما - چگالی در حالت تعادلی مایع - بخار برای هیدروکربن‌های مختلف..... ۵۴
- شکل (۲-۴) میزان خطا در محاسبه چگالی مایع اشباع و بخار اشباع برای هیدروکربن‌های مختلف..... ۵۴
- شکل (۳-۴) رفتار چگالی بر حسب فشار برای گاز طبیعی Mix1..... ۵۶
- شکل (۴-۴) میزان خطا در محاسبات چگالی گاز طبیعی Mix1..... ۵۷
- شکل (۵-۴) رفتار چگالی بر حسب فشار برای گاز طبیعی Mix2..... ۵۸
- شکل (۶-۴) میزان خطا در محاسبات چگالی گاز طبیعی Mix2..... ۵۸
- شکل (۷-۴) رفتار ضریب تراکم پذیری بر حسب فشار برای گاز طبیعی Mix1..... ۶۰
- شکل (۸-۴) میزان خطا در محاسبات ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی Mix1..... ۶۰
- شکل (۹-۴) رفتار ضریب تراکم پذیری بر حسب فشار برای گاز طبیعی Mix2..... ۶۱
- شکل (۱۰-۴) میزان خطا در محاسبات ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی Mix2..... ۶۲
- شکل (۱۱-۴) محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز گاز..... ۶۴
- شکل (۱۲-۴) میزان خطا در محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز گاز..... ۶۴
- شکل (۱۳-۴) محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع..... ۶۵
- شکل (۱۴-۴) میزان خطا در محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع..... ۶۶
- شکل (۱۵-۴) نمودار دما - انرژی داخلی در حالت تعادلی مایع - بخار برای متان خالص..... ۶۷
- شکل (۱۶-۴) میزان خطا در محاسبه انرژی داخلی مایع اشباع و بخار اشباع برای متان خالص..... ۶۷
- شکل (۱۷-۴) محاسبه آنتروپی متان خالص در فاز گاز..... ۶۹
- شکل (۱۸-۴) میزان خطا در محاسبه آنتروپی متان خالص در فاز گاز..... ۶۹
- شکل (۱۹-۴) محاسبه آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی..... ۷۰
- شکل (۲۰-۴) میزان خطا در محاسبه آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی..... ۷۱
- شکل (۲۱-۴) نمودار ترمودینامیکی فشار-آنتروپی-دما برای متان خالص در حالت تعادل دو فازی مایع-بخار..... ۷۲

- شکل (۲۲-۴) میزان خطا در محاسبه آنتروپی فازهای مختلف برای متان خالص ۷۲
- شکل (۲۳-۴) محاسبه آنتالپی متان خالص در فاز مایع ۷۴
- شکل (۲۴-۴) میزان خطا در محاسبه آنتالپی متان خالص در فاز مایع ۷۴
- شکل (۲۵-۴) نمودار ترمودینامیکی فشار-آنتالپی-دما برای متان خالص در حالت تعادل دو فاز مایع-بخار ۷۵
- شکل (۲۶-۴) میزان خطا در محاسبه آنتالپی فازهای مختلف برای متان خالص ۷۶
- شکل (۲۷-۴) میزان خطا در محاسبه Cv برای متان خالص در فاز گاز ۷۷
- شکل (۲۸-۴) میزان خطا در محاسبه Cv برای متان خالص در فاز مایع ۷۸
- شکل (۲۹-۴) میزان خطا در محاسبه Cv برای متان خالص در ناحیه فوق بحرانی ۷۹
- شکل (۳۰-۴) میزان خطا در محاسبه Cv برای $x\text{CH}_4 + (1-x)\text{C}_2\text{H}_6$ به ازای $x=0.34$ ۸۰
- شکل (۳۱-۴) میزان خطا در محاسبه Cv برای $x\text{CH}_4 + (1-x)\text{C}_2\text{H}_6$ به ازای $x=0.5$ ۸۱
- شکل (۳۲-۴) میزان خطا در محاسبه Cv برای $x\text{CH}_4 + (1-x)\text{C}_2\text{H}_6$ به ازای $x=0.69$ ۸۱
- شکل (۳۳-۴) میزان خطا در محاسبه Cv برای ترکیب دوتایی متان-تان در فاز مایع ۸۲
- شکل (۳۴-۴) میزان خطا در محاسبه Cp برای متان خالص ۸۴
- شکل (۳۵-۴) میزان خطا در محاسبه Cp برای مخلوط گاز طبیعی ۸۵
- شکل (۳۶-۴) میزان خطا در محاسبه سرعت صوت ترکیب $(1-x)\text{CH}_4 + x\text{N}_2$ به ازای $x=0.10001$ ۸۷
- شکل (۳۷-۴) میزان خطا در محاسبه سرعت صوت ترکیب $(1-x)\text{CH}_4 + x\text{N}_2$ به ازای $x=0.19999$ ۸۷
- شکل (۳۸-۴) میزان خطا در محاسبه سرعت صوت ترکیب $(1-x)\text{CH}_4 + x\text{N}_2$ به ازای $x=0.5422$ ۸۸
- شکل (۳۹-۴) میزان خطا در محاسبه سرعت صوت برای مخلوط چند جزئی در ۴ دمای مختلف ۸۹
- شکل (۴۰-۴) محاسبه ضریب ژول-تامسون برای متان خالص ۹۰
- شکل (۴۱-۴) میزان خطا در محاسبه ضریب ژول-تامسون برای متان خالص ۹۱
- شکل (۱-۵) مقایسه هزینه مربوط به انتقال گاز طبیعی به روش خط لوله و مایع سازی گاز طبیعی ۹۵
- شکل (۲-۵) سیکل مایع سازی گاز طبیعی ۹۶

فهرست جداول

- جدول (۱-۲) ثوابت پارامترهای مستقل ۲۸
- جدول (۱-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی تعادلی هیدروکربن های خالص ۵۵
- جدول (۲-۴) درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات چگالی گاز طبیعی ۵۵
- جدول (۳-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه چگالی گاز طبیعی Mix1 ۵۷
- جدول (۴-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه چگالی گاز طبیعی Mix2 ۵۹
- جدول (۵-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی Mix1 ۶۱
- جدول (۶-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی Mix2 ۶۲
- جدول (۷-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز گاز ۶۳
- جدول (۸-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع ۶۶
- جدول (۹-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه آنتروپی متان خالص در فاز گاز ۶۸
- جدول (۱۰-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی ۷۱
- جدول (۱۱-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه آنتالپی متان خالص در فاز مایع ۷۳
- جدول (۱۲-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cv برای متان خالص در فاز گاز ۷۷
- جدول (۱۳-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cv برای متان خالص در فاز مایع ۷۸
- جدول (۱۴-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cv متان خالص در ناحیه فوق بحرانی ۷۹
- جدول (۱۵-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cv برای ترکیب متان-اتان ۸۳
- جدول (۱۶-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cp برای متان خالص ۸۴
- جدول (۱۷-۴) درصد مولی اجزای مخلوط چندجزئی شبیه گاز طبیعی برای محاسبه Cp ۸۵
- جدول (۱۸-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cp برای مخلوط گاز طبیعی ۸۶
- جدول (۱۹-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبات سرعت صوت ترکیب $(1-x)CH_4 + xN_2$ ۸۸
- جدول (۲۰-۴) درصد مولی اجزای مخلوط چندجزئی شبیه گاز طبیعی برای محاسبه سرعت صوت ۸۹
- جدول (۲۱-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه سرعت صوت برای مخلوط چندجزئی ۸۹
- جدول (۲۲-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه ضریب ژول-تامسون متان خالص ۹۱
- جدول (۱-۵) درصد مولی اجزای گاز طبیعی NG ۹۸
- جدول (۲-۵) درصد مولی اجزای مبرد ۹۸
- جدول (۳-۵) نتایج حاصل از شبیه سازی سیکل مایع سازی گاز طبیعی با استفاده از مبرد Ref1 ۹۸
- جدول (۴-۵) نتایج حاصل از شبیه سازی سیکل مایع سازی گاز طبیعی با استفاده از مبرد Ref2 ۹۹

فهرست علائم

P	فشار [Pa]
T	دما [K]
v	حجم مخصوص [$m^3.mol^{-1}$]
R	ثابت جهانی گازها [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
Z	ضریب تراکم پذیری
u(r)	تابع پتانسیل [J]
r	فاصله شعاعی بین دو سگمنت [Å]
M	جرم مولی [$g.mol^{-1}$]
A	انرژی آزاد هلمهولتز [J]
\bar{a}	انرژی آزاد هلمهولتز کاهشده
g^{hc}	میانگین تابع توزیع شعاعی برای سیالات زنجیره سخت
m	تعداد سگمنت ها در هر زنجیره
d	قطر سگمنت وابسته به دما [Å]
N	تعداد کل مولکولها
K	ثابت بولتزمن [$J.K^{-1}$]
x_i	جزء مولی
k_{ij}	پارامتر برهمکنش دوتایی
u	انرژی درونی [$J.g^{-1}$]
s	آنتروپی [$J.g^{-1}.K^{-1}$]
h	آنتالپی [$J.g^{-1}$]
Cv	ظرفیت حرارتی در حجم ثابت [$J.g^{-1}.K^{-1}$]
Cp	ظرفیت حرارتی در فشار ثابت [$J.g^{-1}.K^{-1}$]
Sos	سرعت صوت [$m.s^{-1}$]

حروف یونانی

Greek Letters

ε	انرژی مولکول ها - عمق چاه پتانسیل مربعی $[J]$
λ	عمق کاهیده چاه پتانسیل مربعی
ρ	چگالی کل مولکول $[A^{-3}]$
η	چگالی کاهیده
σ	قطر سگمنت مستقل از دما $[A]$
φ	ضریب فوگاسیته
μ	پتانسیل شیمیایی
μ_{JT}	ضریب ژول - تامسون $[K.Pa^{-1}]$

بالا نویسی ها

res	خواص ترمودینامیکی باقیمانده
id	سهم گاز ایده آل
Disp	سهم جاذبه ناشی از پراکندگی
Assoc	سهم تجمعی
hc	سهم باقیمانده زنجیره سخت
hs	سهم باقیمانده کره سخت
Exp	داده های تجربی

۱- فصل اول: مقدمه

۱-۱ اهمیت استفاده از گاز طبیعی

امروزه مصرف انرژی در جهان به شدت رو به افزایش است و همین امر موجب گردیده که گاز طبیعی به یکی از منابع مهم انرژی در جهان تبدیل شود. برآورد گردیده که در سال ۲۰۲۰ حدود ۵۰٪ از انرژی مصرفی دنیا توسط گاز طبیعی تامین شود و این در حالی است که رقم مذکور در حال حاضر ۲۲٪ می باشد. عمده ترین افزایش در مصرف گاز طبیعی مربوط به تولید الکتریسیته در نیروگاهها است. انتشار کمتر آلاینده های ناشی از احتراق گاز طبیعی نسبت به بنزین (مواد هیدروکربنی ۹۶٪ کمتر، منوکسید کربن ۹۰٪ کمتر، اکسید نیتروژن ۳۰٪ کمتر) گاز طبیعی را از دیدگاه زیست محیطی نیز جذاب ساخته است. مساله مهم دیگر اینکه هزینه تولید نیرو از گاز طبیعی ۵۰٪ کمتر از هزینه های تولید آن توسط زغال سنگ می باشد. همین ویژگی ها منجر به پیش بینی افزایش مصرف گاز در بخش تولید الکتریسیته از ۵/۲۳ Tcf^۱ در سال ۲۰۰۰ به ۹/۳۹ Tcf در سال ۲۰۲۰ می گردد [۱].

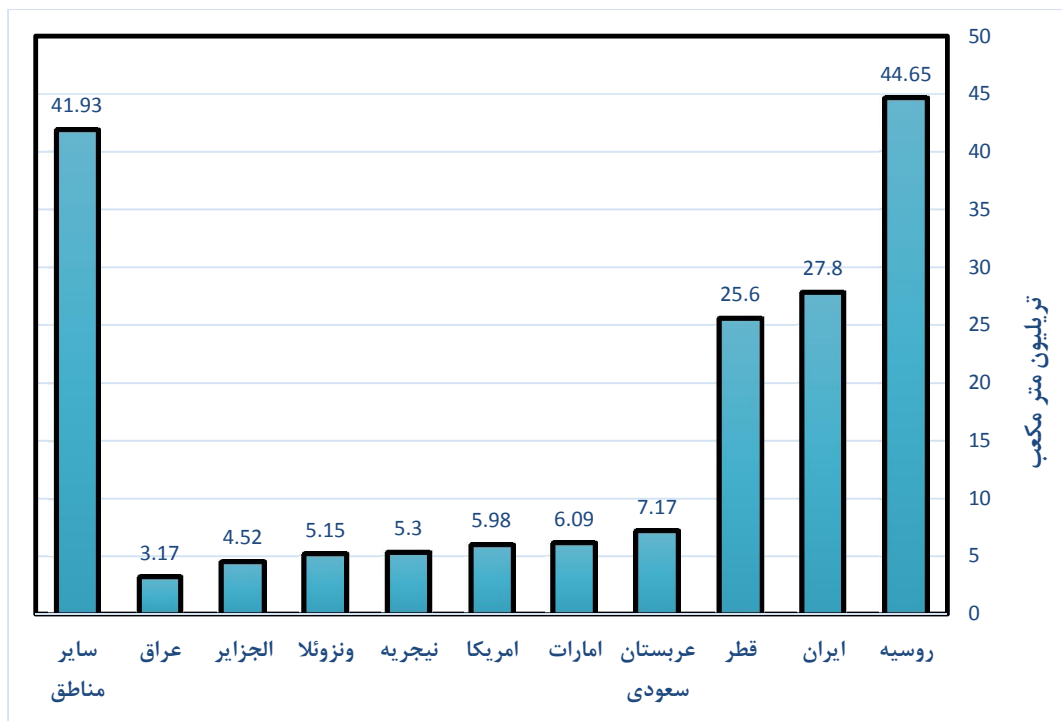
قبل از اینکه گاز طبیعی به دست مصرف کننده برسد عملیات زیادی از جمله استخراج، ذخیره سازی، انتقال و مایع سازی بر روی آن انجام می پذیرد. اطلاع از خواص ترمودینامیکی مخلوط گاز طبیعی در هر مرحله سبب ایجاد یک طرح بهینه و کار آمد می شود. دسترس پذیری آسان و از همه مهمتر پاک بودن و انتشار پایین گازهای گلخانه ای در هنگام سوختن، گاز طبیعی را به عنوان یک سوخت جایگزین در دنیا مطرح کرده که استفاده از آن به سرعت در حال گسترش می باشد.

گاز طبیعی به عنوان یک منبع انرژی، کاربردهای گوناگونی دارد. این کاربردها شامل: مصارف تجاری، صنعتی، اقتصادی، حمل و نقل و صنایع همگانی می باشد [۲]. بیشترین مصرف گاز طبیعی در کاربردهای خانگی، تجاری و عمومی بوده و کمترین استفاده از آن به حمل و نقل و کشاورزی مربوط می باشد.

ایران با داشتن منابع عظیم گاز طبیعی، حدوداً ۱۶٪ از کل ذخایر گاز طبیعی دنیا را دارا می باشد. کشورمان از این حیث دومین کشور از لحاظ داشتن منابع گاز طبیعی دنیا می باشد. شکل (۱-۱) سهم

^۱ Trillion cubic feet

۱۰ کشور اول جهان را از نظر ذخایر گاز طبیعی در دنیا نشان می‌دهد [۳]. با توجه به غنی بودن منابع گاز طبیعی در کشورمان، استفاده از گاز طبیعی در کاربردهای مختلف گسترش چشمگیری داشته‌است. با توجه به توضیحات داده شده، لزوم مطالعه و تحقیق در زمینه گاز طبیعی امری لازم و اجتناب ناپذیر می‌باشد.



شکل (۱-۱) سهم ۱۰ کشور اول جهان را از نظر ذخایر گاز طبیعی

۲-۱ 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 مورد نظر را مشخص کرد. برای ترکیبات پیچیده علاوه بر مشخص بودن دو خاصیت ترمودینامیکی

مستقل از هم، به درصد مولی اجزای تشکیل دهنده ترکیب، برای مشخص شدن حالت ترکیب مورد نظر و محاسبه خواص ترمودینامیکی نیاز داریم.

با توجه به مطالب گفته شده، نمی توان 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 استفاده از روش های آزمایشگاهی و استفاده از معادلات حالت وجود دارد. روش های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی از دقت بالایی برخوردار می باشند. اما تعدادی از خواص ترمودینامیکی مانند آنترپی^۲، آنتالپی^۳ و انرژی داخلی^۴ قابل اندازه گیری نبوده و بنابراین با استفاده از روش های آزمایشگاهی نمی توان آنها را محاسبه نمود. همچنین هزینه بالا و دشواری نصب و تجهیز وسایل برای آزمایش، از دیگر عوامل برای محدود بودن استفاده از روش های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی می باشند.

با استفاده از معادلات حالت، می توان 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 هیدروکربن ها در طی سالیان اخیر گسترش چشمگیری داشته است.

۱-۳ مروری بر پیشینه ی معادلات حالت

معادله حالت^۵، رابطه بین دما، فشار و حجم را برای یک ماده دلخواه، بیان می کند. ساده ترین معادله حالت، معادله حالت گاز ایده آل بوده که به صورت زیر تعریف می شود:

$$Pv_m = RT \quad (1-1)$$

² Entropy

³ Enthalpy

⁴ Internal energy

⁵ Equation of State (EOS)

در معادله (۱-۱)، فشار، P ، حجم مخصوص مولار، T دما و R ثابت جهانی گازها، می‌باشند. معادله حالت 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 حالت، در فشارهای بالا و دماهای پایین، به علت خطای بالا محاسبات نمی‌توان استفاده کرد. یکی از سوال‌های 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^۶، برای اولین بار ضریب تراکم‌پذیری^۷ را تعریف نمود. با توجه به مطالعات واندروالس، تراکم‌پذیری به صورت زیر تعریف شده است:

$$Z = \frac{V_{Real}}{V_{Ideal}} \quad (۲-۱)$$

در رابطه (۲-۱)، Z ضریب تراکم‌پذیری، V_{Real} حجم گاز در حالت واقعی و V_{Ideal} حجم گاز در حالت ایده‌آل می‌باشند [۴]. رابطه (۲-۱) را می‌توان به صورت زیر هم نوشت:

$$Z = \frac{Pv_m}{RT} \quad (۳-۱)$$

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 اختیار کند. بخش مهمی از معادلات حالت ارائه شده در زمینه محاسبه ضریب تراکم‌پذیری موسوم به معادلات حالت درجه سه یا مکعبی^۸ می‌باشند. در این معادلات برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری نیازمند حل یک معادله درجه سه از ضریب تراکم‌پذیری می‌باشیم. در ادامه مروری بر مهمترین معادلات حالتی که تاکنون جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد خالص و ترکیب چند هیدروکربن مورد استفاده قرار گرفته است خواهد شد.

⁶ Van der waals

⁷ Compression factor

⁸ Cubic Equation of State (CEOS)

۱-۳-۱ 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 [۵]:

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

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^۹، 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 این شرایط 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 ردیلیچ^{۱۰} و ونگ^{۱۱}، ضریب جاذبه را در معادله واندروالس بهبود داده و معادله RK را ارائه کردند [۶]. همچنین در سال ۱۹۷۲ میلادی، سوو^{۱۲} ثابت جاذبه را در معادله RK، تابعی از دما قرار داده و معادله RK را بهبود بخشید. این معادله به SRK، شناخته شد [۷]. این معادلات به صورت زیر می‌باشد:

⁹ Critical point conditions

¹⁰ Redlich

¹¹ Kwong

¹² Soave

$$\left(P + \frac{a(T)}{v(v+b)}\right)(v-b) = RT \quad (8-1)$$

که ضریب $a(T)$ در رابطه (8-1)، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$a(T) = a_e \alpha(T) \quad (9-1)$$

ضریب a_e در رابطه (9-1)، برای هر دو معادله حالت RK و SRK یکسان و به صورت زیر تعریف شده است:

$$a_e = 0.42748 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (10-1)$$

همچنین ضریب $\alpha(T)$ در رابطه (9-1)، برای دو معادله حالت RK و SRK، به ترتیب به صورت زیر تعریف شده است:

$$\alpha(T) = \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (11-1)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \quad (12-1)$$

در رابطه (12-1)، m تابعی از آسنتریک فاکتور^{۱۳}، بوده که به صورت زیر تعریف شده است:

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.175\omega^2 \quad (13-1)$$

در سال ۱۹۷۶ میلادی، پنگ^{۱۴} و رابینسون^{۱۵} شکل بهبود یافته‌ای از معادله حالت RK را به نام PR ارائه کردند [۵]. آنها پارامتر جاذبه را بهبود داده و معادله‌ی خود را به صورت زیر ارائه کردند:

$$\left(P + \frac{a(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)}\right)(v-b) = RT \quad (14-1)$$

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

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (15-1)$$

¹³ Acentric factor

¹⁴ Peng

¹⁵ Robinson

$$b = 0.778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (16-1)$$

در سال ۱۹۹۰ میلادی والدراما^{۱۶} شکلی کلی را برای یکی از معادلات حالت درجه سه، که توسط پاتل^{۱۷} و تاجا^{۱۸} ارائه شده بود، بسط و گسترش داد. این معادله به معادله حالت VPT معروف گردیده است [۸]. معادله حالت VPT در دسته معادلات درجه سه همراه با سه ثابت قرار گرفته که شکل کلی آنها به صورت زیر می باشد:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + Uv + W} \quad (17-1)$$

ضرایب رابطه (۱۷-۱) در مرجع [۸] آورده شده است. آپاریسیو، مارتینز و هال^{۱۹} [۹] با بکاربردن معادله حالت (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 هایسیس^{۲۰} نیز جهت تعیین خواص از انواع معادلات حالت به عنوان حلگر استفاده می شود. ولی این معادلات حالت توامان با محدودیت هایی مواجه هستند. به عنوان مثال هنگامی که با یک مخلوط پیچیده 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 مخصوصاً وقتی از نقطه ایده آل فاصله می گیریم نتایج قابل قبولی از خود نشان نمی دهند [۱۰]. به همین دلیل نیاز به معادلاتی که بتوانند با دقت بالاتری چگالی هیدروکربنهای مختلف را در فشارهای بالا پیش بینی کنند احساس می شد [۱۱].

¹⁶ Valderrama

¹⁷ Patel

¹⁸ Teja

¹⁹ Aparicio, Martinez and Hall

²⁰ HYSYS

۲-۳-۱ معادلات حالت دیگر

وندلند^۱ و همکاران [۱۲] با استفاده از معادله حالت بک وان^۲ خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با دقت قابل قبولی محاسبه کردند. نصریفر و بالند^۳ [۱۳] خواص ترمودینامیکی مخلوط گاز طبیعی را با استفاده از ۱۰ معادله حالت محاسبه و نتایج را با هم مقایسه کردند. آنها یک معادله حالت جدید معرفی کردند که میانگین خطای مطلق آن برای خواص همچون چگالی، سرعت صوت، در دماهای ۲۲۵-۳۲۳ کلوین و فشارهای کمتر از ۳۴/۶۵ مگاپاسکال از بقیه معادلات حالت کمتر بود. فرزانه گرد^۴ و همکاران [۱۴] با استفاده از معادله حالت AGA8 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 آمریکا ارائه شده است ولی این معادله نیز با بعضی از مشکلات معادلات مکعبی مواجه می‌باشد و در فشارهای بالا، دماهای پایین، سیستم دوفازی، سه فازی، و یا سیستم‌های دارای ساختارهای پیچیده مولکولی دقیق نمی‌باشد. 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 می‌باشد می‌توان از این معادله حالت استفاده کرد [۱۶-۱۵].

۳-۳-۱ معادلات حالت بر پایه تئوری مولکولی و ترمودینامیک آماری

پیشرفت 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 بازه‌های گسترده‌تر دمایی و فشاری برخوردار است. معادلات حالت تئوری آماری سیالات^۵ و دیگر اصلاحاتی که بر روی آن

¹ Wendland

² Backone

³ Nasrifar and Bolland

⁴ Farzaneh Gord

⁵ Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)

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 NG, CNG, LPG, LNG 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 سه فازی احساس می شد. به همین دلیل استفاده از معادله حالت^۱ PC-SAFT در صنعت نفت و گاز مورد توجه بسیاری از محققان و صنعتگران قرار گرفت. دیاملر^۲ و همکاران [۱۰] با بکارگیری معادله حالت PC-SAFT و مقایسه آن با SRK نتایج تعادل فازی مایع-مایع-بخار را برای گاز طبیعی با داده های تجربی مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که PC-SAFT از مقبولیت بیشتری برخوردار است. سنول^۳ [۱۷] با کمی تغییرات در پارامترهای PC-SAFT چگالی موادی همچون پروپان، اتیلن، و هیدروژن را زیر منطقه فوق بحرانی محاسبه کرد.

دیامانتونیس و اکونومان^۴ [۱۸] با بکار بردن PC-SAFT و SAFT خواص ترمودینامیکی اجزاء وابسته به فرآیند CCS^۵ را در بازه دمایی تا ۶۹۵ کلوین 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. آپاریسیو، مارتینز و هال [۱۹-۲۱] در مقالات سه گانه ای با بکار بردن PC-SAFT به بیان دیاگرام فازی مخلوطهای دوتایی گاز طبیعی شامل آلکنهای نرمال + آلکنهای نرمال و آلکنهای نرمال + دیگر هیدروکربنها و آلکنها + مواد غیر هیدرو کربنی پرداختند. روزبھانی [۲۲] در پایان نامه کارشناسی ارشد خود خواص ترمودینامیکی مخلوطی از هیدروکربن ها را در فاز گازی بوسیله معادله حالت PC-SAFT محاسبه کرد. لیانگ^۶ و همکاران [۲۳]

¹ Perturbed-Chain SAFT

² Diamler

³ Senol

⁴ Diamantonis and Economan

⁵ Carbon Capture and Sequestrain

⁶ Liang

با بکارگیری معادله PC-SAFT، فشار بخار و چگالی ۸۰ سیال کاربردی در صنعت نفت و گاز را در یک طیف دمایی گسترده پیش بینی کردند. سجانلتو و آلوپوس^۱ [۲۴] به کمک معادله PC-SAFT، چگالی روغن های سنگین را محاسبه کرده و با نتایج حاصل از معادله حالت PR مقایسه کردند که حاصل کار آنها نشان دهنده دقت بالای معادله PC-SAFT نسبت به PR می باشد. لامپ^۲ و همکاران [۲۵] با بکارگیری PC-SAFT اقدام به طراحی سیال کاری^۳ و شبیه سازی سیکل رانکین ارگانیک^۴ کردند. به تازگی نیز لوبارسکی و پولیشاک^۵ [۲۶] به کمک نسخه اصلاح شده معادله حالت PC-SAFT برای اطراف نواحی نقطه بحرانی به نام CP-PC-SAFT^۶، خواص ترمودینامیکی هیدروکربن های آروماتیک^۷ را در نزدیکی نقاط بحرانی با دقت بالایی پیش بینی کردند.

ما در این پایان نامه قصد داریم با توجه برتری های معادله حالت PC-SAFT نسبت به دیگر معادلات حالت مشابه و اهمیت اطلاع از خواص ترمودینامیکی مخلوط هیدروکربنها ابتدا به محاسبه خواص ترمودینامیکی هیدروکربنها و مبردها در فازهای مختلف پردازیم و سپس به کمک آن یک نمونه سیکل مایع سازی گاز طبیعی را شبیه سازی کنیم. در ابتدا روابط و نحوه محاسبه خواص از قبیل چگالی، آنتالپی، آنتروپی، انرژی داخلی، ظرفیت حرارتی حجم ثابت، ظرفیت حرارتی فشار ثابت، سرعت صوت، ضریب ژول تامسون، ضریب فوگاسیته و در نهایت محاسبات تعادل فازی توضیح داده می شود، سپس نتایج بدست آمده را با داده های اندازه گیری شده در آزمایشگاه معتبر سازی می نماییم و در پایان یک سیکل مایع سازی گاز طبیعی را شبیه سازی می کنیم.

¹ Saajanlehto and Alopaeus

² Lampe

³ Working fluid

⁴ Organic Rankine Cycle (ORC)

⁵ Lubarski and Polishuk

⁶ Critical point PC-SAFT

⁷ Aromatic hydrocarbons

۴-۱ هدف پایان نامه

هدف از این پایان نامه، محاسبه خواص ترمودینامیکی هیدروکربن ها و مبردها با استفاده از معادله حالت ترمودینامیکی PC-SAFT می باشد. معادله حالت PC-SAFT، مدل بسیار دقیقی برای محاسبه کلیه خواص ترمودینامیکی گازطبیعی و دیگر هیدروکربنهای خالص و یا مرکب، ارائه می کند [۲۷]. محاسبه خواص ترمودینامیکی هیدروکربن ها در فازهای مختلف مانند بخار، مایع، فوق بحرانی و همچنین برای اولین بار در تعادل های فاز مایع-بخار با بکار گیری محاسبات فلش از جنبه های نوآوری این پایان نامه می باشد.

در این تحقیق خواص ترمودینامیکی نظیر چگالی، آنتالپی، آنتروپی، انرژی درونی، ظرفیت حرارتی در حجم ثابت، ظرفیت حرارتی در فشار ثابت، سرعت صوت و ضریب ژول تامسون برای هیدروکربنهای خالص و مخلوط بدست آمده است. یکی از ویژگی های PC-SAFT توانایی محاسبه خواص در فاز مایع و فشارهای بالا می باشد که در این پایان نامه آورده شده است. تمامی معتبر سازی ها با داده های آزمایشگاهی انجام شده است و در نهایت به وضوح قابل ملاحظه است که این معادله حالت از دقت بسیار بالایی برخوردار است.

٢- فصل دوم: معادلات حالت

تئوری آماری سیالات تجمعی

۲-۱ مقدمه ای بر ترمودینامیک آماری و دیدگاه میکروسکوپی

ترمودینامیک کلاسیک مستقل از نظریه ملکولی است. به عبارت دیگر برای محاسبه خواص ترمودینامیکی و یا استفاده از روابط ترمودینامیکی نیازی به درک ساختار اتمی و ملکولی ماده نداریم. اما با استفاده از ترمودینامیک کلاسیک نمی توان اطلاعاتی در مقیاس ملکولی یا ساختار ملکول ها بدست آورد.

هدفی که در ترمودینامیک آماری دنبال می شود همان است که در ترمودینامیک کلاسیک مطرح است. یعنی می خواهیم 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 می رسد 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 می شود، یعنی اگر خواهیم حالت سیستم را معین کنیم، لازم است متغیرهایی مانند T و V و تعداد مول (که سیستم را به طور میکروسکوپی مشخص می سازد) معین شود. در حالی که در ترمودینامیک آماری سیستم از دیدگاه میکروسکوپی بررسی می شود، یعنی این واقعیت را می پذیریم که سیستم مثلاً از N ذره تشکیل شده است. بنابراین اگر خواهیم حالت سیستم را در ترمودینامیک آماری بیان کنیم باید در هر لحظه $3N$ مختصه و $3N$ مؤلفه‌ی سرعت را برای ذرات تعیین کنیم [۲۲].

گرچه هدف در ترمودینامیک آماری (مانند ترمودینامیک کلاسیک) محاسبه‌ی خواص میکروسکوپی است، اما تفاوت اصلی در اینجاست که این خواص به خواص میکروسکوپی ربط داده می شوند. به عبارت دیگر هدف اصلی در ترمودینامیک آماری از این قرار است: «محاسبه‌ی خواص میکروسکوپی با استفاده از اطلاعات میکروسکوپی». یعنی می خواهیم ببینیم که چطور با استفاده از داده‌های میکروسکوپی، اطلاعات میکروسکوپی حاصل می شود. یک مثال ساده در رابطه با انرژی داخلی گاز ایده‌آل است: انرژی

کل (ماکروسکوپی) از جمع انرژی مولکول‌ها به دست می‌آید، یعنی:

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

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

ترمودینامیک آماری در مقایسه با ترمودینامیک کلاسیک دارای نقاط ضعف و قوت است. نقطه‌ی قوت آن به تفسیر نتایج مربوط می‌شود. بنیادی بودن نکات ترمودینامیک آماری به ما امکان می‌دهد که اصول عادی ترمودینامیک را تا حد قابل توجهی تکمیل کنیم. مثلاً از محاسبات ترمودینامیک کلاسیک و اندازه‌گیری‌های تجربی به این نتیجه می‌رسیم که ظرفیت گرمایی مولی آمونیاک از گاز کربنیک و گاز کربنیک از گاز آرگون بیشتر است و مقادیر تقریبی آن‌ها در دماهای معمولی از این قرار است:

$$C_V(\text{NH}_3) = \frac{6}{2} R \quad (2-2)$$

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

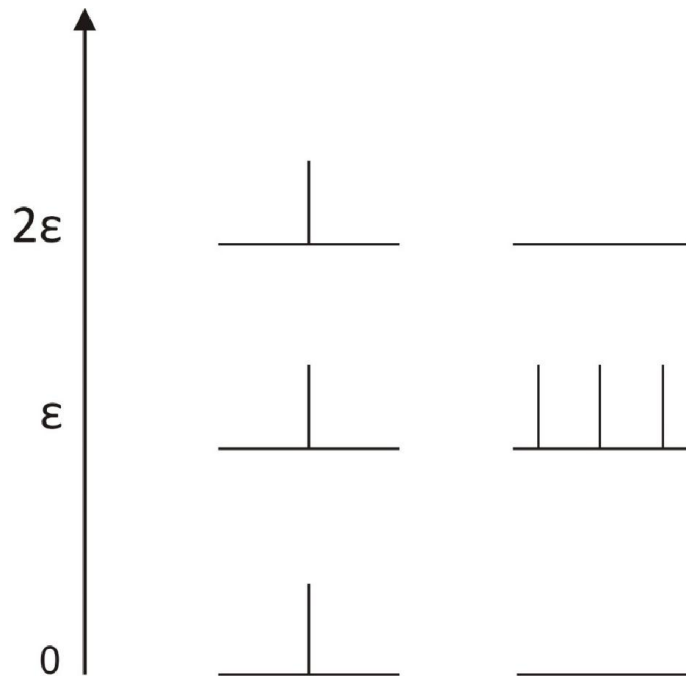
$$C_V(\text{Ar}) = \frac{3}{2} R \quad (4-2)$$

این نتایج را چطور می‌توان تفسیر کرد؟ از دیدگاه ماکروسکوپی (کلاسیک) 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 که هر یک از این 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. اما اگر از دیدگاه میکروسکوپی به سیستم نگاه کنیم، میتوان گفت بین هیدروژن کلروفرم و اکسیژن استون که بار الکتریکی مخالف دارند، پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شود، ایجاد چنین پیوندی موجب کاهش حجم می‌شود.

نقطه‌ی ضعیفی که برای ترمودینامیک آماری در مقایسه با ترمودینامیک کلاسیک مطرح می‌باشد در رابطه

با تعداد متغیرهای زیاد آن است. تعداد متغیرهای ماکروسکوپی بسیار کم و از چند متغیر تجاوز نمی‌کند. در حالی که تعداد متغیرهای میکروسکوپی بسیار زیاد 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. یکی دیگر از مشکلاتی که در ترمودینامیک آماری با آن مواجه‌ایم این است که ممکن است چند حالت میکروسکوپی متفاوت وجود داشته باشد که معادل با یک حالت ماکروسکوپی باشد. در حالی که برای محاسبه خواص ترمودینامیکی لازم است حالت سیستم (از لحاظ میکروسکوپی) مشخص باشد. به عنوان مثال توزیع سه ذره آزاد را بر روی سه تراز اول یک سیستم فرضی مطابق شکل (۱-۲) در نظر بگیرید، به طوری که انرژی کل برابر با 3ε باشد.



شکل (۱-۲) دو حالت میکروسکوپی متفاوت با انرژی ماکروسکوپی یکسان [۲۲]

دو حالت میکروسکوپی متفاوت در این شکل نشان داده شده‌است که از لحاظ انرژی ماکروسکوپی معادل‌اند و انرژی هر دو حالت برابر با 3ε است. این در حالی است که بعضی از کمیت‌های ترمودینامیکی

سیستم در این دو حالت تفاوت دارند.

۲-۲ توابع پتانسیل برهمکنش

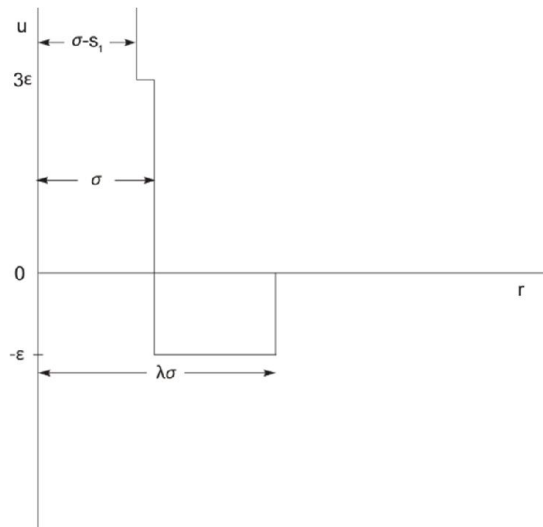
در بررسی وضعیت سیالات چگال، بدلیل آنکه مولکولها بسیار به هم نزدیک می شوند برهمکنش بین آنها اهمیت پیدا می کند. بسیاری از خواص ترمودینامیکی به همین برهمکنش بستگی دارد [۲۸]. در مخلوط پیچیده نظیر گاز طبیعی نیروهای بین مولکولی نه در حدی کوچک است که مانند گاز ایده آل بتوان از آن صرفنظر کرد نه در حدی بزرگ است که موجب انجماد شود. امروزه توابع زیادی به عنوان پتانسیل برهمکنش ارائه شده است که سهم به سزایی در تعیین خواص ماکروسکوپیک دارند. برای محاسبات انجام شده در این پروژه از تابع پتانسیل اصلاح شده چاه مربعی استفاده شده است که در ادامه این تابع را معرفی می کنیم.

۱-۲-۲ پتانسیل چاه مربعی اصلاح شده

این تابع پتانسیل از این قرار است:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - S_1) \\ 3\epsilon & (\sigma - S_1) \leq r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (۵-۲)$$

که σ قطر مولکولی سگمنت است که در ادامه به تفصیل بحث می شود. همانطور که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است، بر اساس این مدل انرژی برهمکنش دو مولکول تا زمانی که بر هم مماس نشوند به صورت جاذبه است، ولی به محض تماس آن دو، پتانسیل به صورت دافعه بوجود می آید و در فاصله های کوچک ($r < \sigma - S_1$) با شیب نامحدود افزایش می یابد. ضمن اینکه در فاصله های خیلی دور پتانسیل برابر صفر در نظر گرفته می شود [۲۷].



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

۲-۳ نظریه آماری سیالات تجمعی

یکی از مهمترین اثراتی که تاکنون تلاشهای زیادی برای مدل کردن آنها صورت گرفته است، پیوند هیدروژنی می‌باشد. اگر بخواهیم تعریف ساده‌ای از سیال تجمعی داشته باشیم میتوان گفت سیالی است که مولکولهای آن با پیوند هیدروژنی به هم متصل‌اند. رفتار فازی و حجمی پیچیده سیالات تجمعی در نتیجه برهمکنشهای قوی بین مولکولها است. این رفتار به سرعت با نوسانات دما و فشار تغییر می‌کند. وابستگی دمایی قوی خواص مواد تجمعی نشانه‌ای از تشکیل پیوند شیمیایی به علاوه برهمکنش‌های پراکندگی بین مولکولها است [۲۹]. رفتارهای حجمی و فازی سیالات تجمعی توسط سائز و مشخصات تراکمهای تشکیل شده توسط پیوندهای شیمیایی میان مولکولها اثر می‌پذیرد و به میزان زیادی با سیالات غیر تجمعی تفاوت دارد [۳۰]. برای مثال آب که دارای پیوند هیدروژنی است نقطه جوشی دارد که بسیار بیشتر از نقطه جوش نئون می‌باشد که تقریباً دارای اندازه و جرمی معادل با آب است اما تشکیل پیوند هیدروژنی نمی‌دهد. این برهمکنش‌ها همچنین به طور قوی روی خواص مخلوط اثر می‌گذارند. برای مثال، اجزاء تجمعی معمولاً با اجزائی که پیوند هیدروژنی ندارند، امتزاج‌ناپذیری مایع-

مايع نشان می‌دهند. بنابراین بررسی سیالات تجمعی به عنوان یک مقوله جداگانه و ارائه معادلات حالت خاص آنها از اهمیت بالایی در صنایع مرتبط برخوردار می‌باشد.

نظریه آماری سیالات تجمعی^۱ نخستین بار توسط چپمن^۲ [۳۱-۳۲]، به عنوان روشی در توصیف خواص ترمودینامیکی سیالات تجمعی ارائه شد و در سالهای بعد با تلاش هوانگ^۳ و رادوتز^۴ [۳۳] 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 این تئوری ذرات تشکیل دهنده سیال بصورت کرات سختی در نظر گرفته می‌شود بطوریکه قابلیت تشکیل زنجیره ای از مولکولها را دارند. بنابراین هر زنجیره مولکولی از m مونومر^۵ یا سگمنت^۶ تشکیل شده است که این مونومرها خود می‌توانند اتم یا مولکولهای کامل باشند. مونومرهای همجنس همگی دارای حجم و پارامترهای انرژی برهمکنش یکسان می‌باشند. در این نظریه، سیال متشکل از زنجیره‌های حاصل از مونومرهایی است که با پیوند کووالانسی بهم متصل شده‌اند. در SAFT در صورت شناختن تابع همبستگی مونومرها قادر به محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز حاصل از تشکیل پیوند خواهیم بود.

معادله SAFT شامل نسخه‌های اصلاح شده مختلفی مانند soft-SAFT, Modified SAFT-BACK, SAFT-VR, SAFT-CP, LJ-SAFT, GC-SAFT, PC-SAFT, sPC-SAFT, CP-PC-SAFT و... است که هر کدام از این نسخه‌ها در محاسبه نوع خاصی از ترکیبات متناسب تر می‌باشند و ترمهای متفاوتی را در محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز مونومرها مورد استفاده قرار می‌دهند.

1 SAFT
2 Chapman
3 Huang
4 Radosz
5 Monomer
6 Segment

۲-۴ معادلات اصلی SAFT

معادلات حالت SAFT می‌توانند در توصیف خواص ترمودینامیکی مواد خالص و مرکب هیدروکربنی و همچنین گونه‌های تجمعی به خوبی بکار روند. این معادلات معمولاً برحسب انرژی آزاد هلمهولتز نوشته می‌شوند. برای یک سیال تجمعی، انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده، A^{res} ، از عبارت زیر بدست می‌آید:

$$A^{res} = A^{seg} + A^{chain} + A^{assoc} \quad (۶-۲)$$

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 A^{assoc} از عبارت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{A - A_R}{NkT} = \frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_i y^{(i)} \left[\frac{M}{2} + \sum_{a \in \Gamma^{(i)}} \left[\ln X_a^{(i)} - \frac{X_a^{(i)}}{2} \right] \right] \quad (۷-۲)$$

$y^{(i)}$ 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.

$$X_a^{(i)} = \left[1 + \rho \sum_j y^{(j)} \left(\sum_{b \in \Gamma^{(i)}} X_b^{(j)} \Delta_{ab}^{(ij)} \right) \right]^{-1} \quad (۸-۲)$$

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

$$\Delta_{ab}^{(ij)} = \int g_R^{(ij)}(12) f_{HB_{ab}}^{(ij)}(12) d(2) \quad (۹-۲)$$

$$X^{(i)} = \prod_{a \in \Gamma^{(i)}} X_a^{(i)} \quad (10-2)$$

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

$$\frac{A^{\text{chain}}}{NkT} = \sum_i X_i (1 - m_i) \ln \left[g_{ii}(d_{ii})^{\text{hs}} \right] \quad (11-2)$$

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

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

$$g_{ii}(d_{ii})^{\text{hs}} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \cdot \frac{\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{1}{2} \frac{d_{ii}^2 \xi_2^2}{2(1 - \xi_3)} \quad (12-2)$$

$$\xi_k = \frac{\pi N A}{6} \rho \sum_i X_i m_i d_{ii}^k \quad (13-2)$$

معادله (12-2) از معادله حالت کارناهان - استارلینگ⁷ [۳۵] برای کرات سخت بدست می‌آید و منظور

از ξ_3 کسر تراکم^۸ مونومرهاست.

A^{seg} نیز از عبارت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{A^{\text{seg}}}{NkT} = a_0^{\text{seg}} \sum_i X_i m_i \quad (14-2)$$

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

مونومرها به تعداد کل مولکول‌های سیال است.

⁷ Carnhan-Starling

⁸ packing fraction

۲-۵ معادله حالت PC-SAFT

یکی از موفق‌ترین معادلات اصلاح شده SAFT، معادله حالت PC-SAFT است. اصلی‌ترین تفاوت بین SAFT و PC-SAFT در سلسله مراتب اغتشاش است. در PC-SAFT سیستم مرجع مخلوطی از زنجیره‌های کره سخت^۹ 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^{۱۰} در سال ۲۰۰۱ ارائه گردید [۲۷] 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 برای مخلوط تجمع‌پذیر از الکل در هیدروکربن‌های با زنجیر کوتاه بکار رفته است [۳۶] که در آن تعادل بخار-مایع و مایع-مایع بطور همزمان توسط یک پارامتر برهمکنش دوتایی منفرد توصیف می‌گردد. این معادله حالت همچنین به سیستم‌های کوپلیمری [۳۷]، سیستم‌های با ترکیبات قطبی و چهار قطبی و ... [۳۸-۴۲] توسعه داده شده است. شکل (۲-۳) به سادگی بیانگر دیدگاه PC-SAFT می‌باشد.

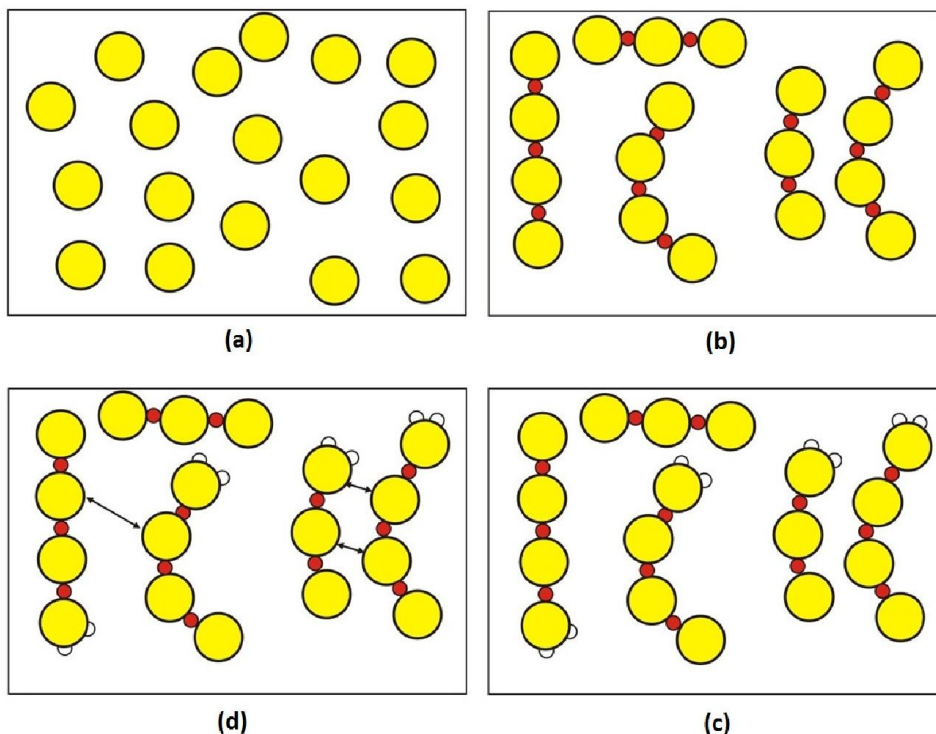
پوشش وسیع PC-SAFT در تعیین خواص ترمودینامیکی انواع مواد، نظیر آلکانهای نرمال و آلکانهای زنجیره‌ای، سیکلوآلکانها، آلکنها، گازها، استرها، اترها، مشتقات بنزنی و آروماتیکی، هیدروکربنهای هالوژن دار و حتی سیالات درشت مولکول نظیر پلیمرها از مزایای این معادله حالت می‌باشد. بعلاوه

⁹ hard – sphere chains

¹⁰ Gross and Sadowski

PC-SAFT بهترین پیش بینی کننده تعادل فازی برای مخلوطهای تجمعی و غیر تجمعی می باشد

[۲۲].



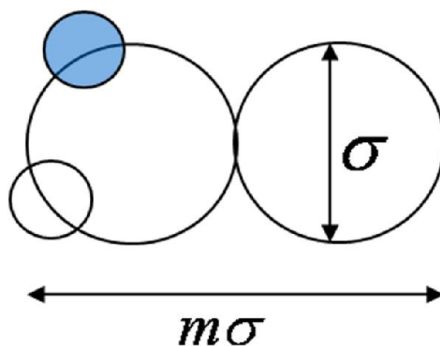
شکل (۲-۳) شماتیک مبنای فیزیکی معادله حالت PC-SAFT

۲-۶ شرح مدل PC-SAFT

مطابق آنچه که در شکل (۲-۴) مشاهده می شود، در دیدگاه PC-SAFT فرض می شود که مولکولها بصورت زنجیری از سگمنت های کروی که آزادانه به هم متصل شده می باشند و می تواند بر حسب انرژی هلمهولتز باقیمانده کاهش یافته^{۱۱} که از سهم های زیر تشکیل شده است نشان داده شود:

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{disp}} \quad (۲-۱۵)$$

^{۱۱} reduced residual Helmboltz energy



شکل (۴-۲) نمایش سگمنت‌های مشابه

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

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (۱۶-۲)$$

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^{chain} : سهم انرژی آزاد هلمهولتز به واسطه پیوندها و اتصالات شیمیایی بین اتم‌ها.

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.

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

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (۱۷-۲)$$

ترم کره سخت توسط رابطه منصوره و همکاران [۴۳] برای مخلوط کرات سخت داده می‌شود:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{N_s kT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (۱۸-۲)$$

که در این رابطه ζ_n بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (19-2)$$

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

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (20-2)$$

که این قطر از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$d(T) = \int_0^{\sigma} \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (21-2)$$

در رابطه (۲۱-۲) نقش تابع پتانسیل به وضوح قابل ملاحظه است. همانطور که قبلاً گفته شد تابع پتانسیل پیشنهادی پتانسیل اصلاح شده چاه مربعی می باشد.

ترم زنجیر در معادله (۱۶-۲) همچنین بستگی دارد به تابع توزیع شعاعی در تماس، که با رابطه زیر داده می شود:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (22-2)$$

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

در اکثر نسخه های معادله SAFT سهم ترم پراکندگی در انرژی هلمهولتز مولکولی متناسب با تعداد سگمنت ها است. اما در PC-SAFT، ترم پراکندگی براساس تئوری اغتشاش مرتبه دوم برای زنجیره هایی از سگمنت ها نوشته شده است، یعنی بخش جاذبه برهمکنش های زنجیری از حاصل جمع یک سهم اغتشاش مرتبه اول و یک سهم اغتشاش مرتبه دوم، براساس تئوری اغتشاش بارکر و هندرسون^{۱۲} [۴۴]، محاسبه می شود. با انتگرال گیری از برهمکنش های بین مولکولی روی تمامی حجم مخلوط، رابطه زیر برای ترم پراکندگی حاصل می شود:

¹² Barker and Henderson

$$\tilde{a}^{\text{disp}} = -2\pi\rho I_{1,2}(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (23-2)$$

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

$$C_1 = \left(1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho} \right)^{-1} = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} = (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right) \quad (24-2)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (25-2)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (26-2)$$

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

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (27-2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (28-2)$$

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

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (29-2)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (30-2)$$

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

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (31-2)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (32-2)$$

ثوابت موجود در معادلات (31-2) و (32-2)، 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

آلکان‌های نرمال بدست آمده‌اند. رویه تطبیق‌دهی این ثوابت و مقادیر ثوابت تطبیق داده شده را می‌توان در مرجع [۲۷] یافت.

در فصل چهارم پارامترهایی را جهت اعتبار سنجی نتایج معادله حالت PC-SAFT ارائه خواهیم کرد که نشان دهنده اعتبار نتایج محاسباتمان می‌باشد. 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 ویریا باید به حد زیر همگرا شود:

$$B^{ch} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial Z^{ch}}{\partial \rho} = \sum_i \sum_j x_i x_j (-RTK_{ij}) \quad (۲-۳۳)$$

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 هر یک از سه شرط فوق را به خوبی ارضا کرده و اطمینان لازم را جهت تعیین خواص ترمودینامیکی برقرار میکند [۲۷].

۲-۷ تعیین پارامترهای مستقل PC-SAFT

معادله حالت PC-SAFT به سه پارامتر مستقل ماده خالص نیاز دارد. تعداد سگمنت‌ها (m)، انرژی برهمکنش (ϵ/k) با واحد K ، و شعاع سگمنت هسته سخت (σ) که مقادیر این پارامترها می‌تواند بوسیله تطبیق دهی با داده‌های تجربی بدست آید. البته می‌توان این مقادیر را از فرمولهای سه گانه زیر نیز استخراج کرد که ثوابت آن نیز در جدول (۲-۱) آورده شده است.

$$\sigma_i = q_{01} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{11} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{21} \quad (34-2)$$

$$(m_i / M_i) = q_{02} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{12} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{22} \quad (35-2)$$

$$(\varepsilon_i / k) = q_{03} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{13} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{23} \quad (36-2)$$

جدول (۱-۲) 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 مرجع [۲۷] ارائه شده است.

۲-۸ پارامتر برهم کنش دوتایی و ایجاد مخلوط

مزیت عمده معادلات حالت PC-SAFT مربوط به محاسبات تعادل فازی و خواص ترمودینامیکی شامل مخلوطها می شود. در چنین محاسباتی فرض بر این است که همان معادله حالتی که برای سیالات خالص استفاده می شود، می تواند برای مخلوطها نیز مورد استفاده قرار گیرد. بطور معمول این امر با استفاده از قواعد اختلاط^{۱۳} و قواعد ترکیب^{۱۴}، که خواص مواد خالص را به مخلوطها ارتباط می دهند، میسر می شود.

¹³ mixing rules

¹⁴ combining rules

پارامتر برهمکنش دوتایی^{۱۵} k_{ij} یک پارامتر تطبیق داده شده برای مخلوط دوتایی است که سهم انرژی متوسط میدانی^{۱۶} در PC-SAFT را تصحیح می‌کند. این پارامتر بوسیله تطبیق‌دهی داده‌های تجربی تعادل فازی 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 متفاوت بوده و قابل دسترسی می‌باشد. نکته قابل ذکر این است که وقتی قرار است یک هیدروکربن خالص را آنالیز کنیم مقدار k_{ij} 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 ۲۱×۲۱ خواهد بود که البته عناصر روی قطر اصلی آن به دلیل اینکه نمایانگر برهمکنش دو ماده مشابه می‌باشد صفر خواهد بود.

۲-۹ معادله حالت PC-SAFT ساده شده

در این معادله حالت که بصورت $SPC-SAFT^{17}$ نمایش داده می‌شود، عبارت مربوط به ترم پراکندگی با معادلات (۲-۲۳) تا (۲-۳۲) از معادله حالت PC-SAFT اصلی که در بخش ۲-۶ توضیح داده شد، یکسان بوده و تصحیحات بر روی معادلات (۲-۱۹) و (۲-۲۲) انجام گرفته است. انگیزه این کار این است که چون قطرهای سگمنت اجزاء موجود در مخلوط، اغلب اوقات بسیار مشابه یکدیگر است بنابراین معادلات (۲-۱۸) و (۲-۲۲) به نسخه‌های بسیار ساده‌تر مربوط به ماده خالص تبدیل می‌شوند. اینکار به نوبه خود محاسبه مشتق‌های لازم در محاسبات تعادل فازی، در مورد ترم زنجیر کرات سخت (۲-۱۶) را ساده‌تر و سریع‌تر می‌کند.

¹⁵ binary interaction parameter

¹⁶ mean-field energy

¹⁷ Simplified Perturbed Chain SAFT

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:

$$\zeta_3 \equiv \eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3 \sum_i x_i m_i \quad (37-2)$$

که این قطر متوسط با عبارت زیر داده می‌شود:

$$d = \left(\frac{\sum_i x_i m_i d_i^3}{\sum_i x_i m_i} \right)^{1/3} \quad (38-2)$$

هرگاه این تصحیحات در معادلات (۲-۱۸) و (۲-۲۲) اعمال شود، این معادلات بصورت زیر ساده می

شوند:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (39-2)$$

$$g^{hs} = \frac{1 - \frac{1}{2}\eta}{(1-\eta)^3} \quad (40-2)$$

با توجه به مطالب فوق می‌توان انتظار داشت که انحراف عمده معادله حالت sPC-SAFT از معادله حالت

PC-SAFT اصلی، موقعی بیشتر نمود پیدا می‌کند 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 – فصل سوم: استخراج روابط

جهت محاسبه خواص به کمک

معادله حالت PC-SAFT

۳-۱ مقدمه

در این فصل قصد داریم روابط مورد نیاز جهت تعیین خواص ترمودینامیکی را از معادله PC-SAFT استخراج کنیم. با استفاده از روابطی که در بخش ۲-۶ آمده است، می‌توان انرژی آزاد هلمهولتز را بر اساس مفاهیم ترمودینامیک و مکانیک آماری و با استفاده از نظریه PC-SAFT محاسبه کرد. سایر خواص نیز از انرژی آزاد هلمهولتز قابل محاسبه هستند. این روابط را به تفکیک خواص برای معادله حالت PC-SAFT بدست آورده ایم.

۳-۲ 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، رابطه زیر را در نظر می‌گیریم [۲۷]:

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{\text{m}} \right)^3 \quad (۱-۳)$$

که P فشار، T دمای مطلق، ρ چگالی و Z ضریب تراکم‌پذیری^{۱۸} بوده و برابر است با:

$$Z = 1 + \rho \left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial \rho} \right)_{T, x_i} \quad (۲-۳)$$

با جایگذاری رابطه (۲-۳) در رابطه (۱-۳) به یک معادله غیر خطی دست پیدا می‌کنیم که تنها مجهول آن چگالی است. پس با استفاده از یکی از روشهای حل معادلات غیر خطی نظیر نیوتن رافسون، معادله فوق را حل می‌نماییم. بدین ترتیب چگالی و به تبع آن ضریب تراکم‌پذیری محاسبه می‌شوند.

¹⁸ Compression factor

۳-۳ انرژی درونی

انرژی درونی یکی از مهمترین مفاهیم در ترمودینامیک است که بسیار وابسته به ذرات سازنده و فاز مربوطه می‌باشد و نمی‌توان با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری مقدار آن را محاسبه کرد. کاربرد انرژی درونی بیشتر در سیستم‌های بسته^{۱۹} ترمودینامیکی می‌باشد. برای محاسبه این خاصیت مهم ترمودینامیکی از رابطه (۳-۳) مرجع [۴۵] به صورت زیر اسفاده می‌کنیم.

$$\frac{U^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T} \right)_{\rho} \quad (۳-۳)$$

در این رابطه، R ثابت جهانی گازها و T هم دمای مطلق مخلوط است. برای محاسبه مشتق مرتبه اول انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به دمای مطلق از روابطی که در ادامه ارائه می‌شود استفاده شده است:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} \quad (۴-۳)$$

برای ترم کره سخت داریم:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} \quad (۵-۳)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3(\zeta_{1,T} \zeta_2 + \zeta_1 \zeta_{2,T})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2,T}}{\zeta_3 (1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3 \zeta_{3,T} (3\zeta_3 - 1)}{\zeta_3^2 (1-\zeta_3)^3} + \right. \\ \left. \left(\frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2,T} \zeta_3 - 2\zeta_2^3 \zeta_{3,T}}{\zeta_3^3} \right) \ln(1-\zeta_3) \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)} \right] \quad (۶-۳)$$

$$\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial T} = \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{1}{2} d_{i,T} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{1}{2} d_i \right) \left(\frac{3\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \quad (۷-۳)$$

$$\left(\frac{1}{2} d_i d_{i,T} \right) \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \left(\frac{1}{2} d_i \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2 \zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^3 \zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^4} \right)$$

و با ادامه روند برای ترم پراکندگی خواهیم داشت:

¹⁹ Close system

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{disp}}}{\partial T}\right)_{\rho, x_i} = -2\pi\rho \left(\frac{\partial I_1}{\partial T} - \frac{I_1}{T}\right) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} \left[\frac{\partial C_1}{\partial T} I_2 + C_1 \frac{\partial I_2}{\partial T} - 2C_1 \frac{I_2}{T} \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (۸-۳)$$

که برای محاسبه مشتق های موجود در رابطه فوق داریم:

$$\frac{\partial I_1}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) i \zeta_{3,T} \eta^{i-1} \quad (۹-۳)$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial T} = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) i \zeta_{3,T} \eta^{i-1} \quad (۱۰-۳)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial T} = \zeta_{3,T} C_2 \quad (۱۱-۳)$$

و البته با مشتق گیری از رابطه قطر سگمنت (۲-۲۰) و دانسیته کاهیده (۲-۱۹) صورت به زیر:

$$d_{i,T} = \frac{\partial d_i}{\partial T} = \sigma_i \left(3 \frac{\varepsilon_i}{kT^2} \right) \left[-0.12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (۱۲-۳)$$

$$\zeta_{n,T} = \frac{\partial \zeta_n}{\partial T} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i n d_{i,T} (d_i)^{n-1} \quad n \in \{1, 2, 3\} \quad (۱۳-۳)$$

روند مشتق گیری مرتبه اول از انرژی آزاد هلمهولتز تکمیل شده و با جایگذاری در رابطه (۳-۳) به محاسبه انرژی درونی می پردازیم.

۳-۴ آنتالپی

طبق قانون اول ترمودینامیک 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 کاربردترین خواص ترمودینامیکی می باشد. از مهمترین کاربردهای آنتالپی میتوان به محاسبه کار خالص ورودی به کمپرسورها و کار خالص خروجی از توربین ها اشاره کرد.

با استفاده از رابطه زیر می توان آنتالپی مواد خالص و مخلوط را محاسبه کرد. فقط کافیست 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 را بدست آورد [۲۷].

$$\frac{\hat{h}^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + (Z-1) \quad (14-3)$$

در رابطه (۱۴-۳)، Z را از معادله (۲-۳) محاسبه کرده‌ایم و مشتق مرتبه اول انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به دمای مطلق از روابطی که در بخش قبل بیان شد بدست می‌آید.

۳-۵ آنتروپی

آنتروپی در قانون دوم ترمودینامیک نقش مهمی ایفا می‌کند، به طوریکه از آنتروپی به عنوان معیاری برای بی‌نظمی سیستم ترمودینامیکی یاد می‌شود. قابلیت انجام شدن یک فرایند ترمودینامیکی بستگی به علامت تولید آنتروپی^{۲۰} سیستم و محیط دارد. یکی از کاربردهای آنتروپی در محاسبه قابلیت کاردهی یا انرژی^{۲۱} یک سیستم ترمودینامیکی می‌باشد. از آنجایی که آنتروپی یک خاصیت غیرقابل اندازه‌گیری می‌باشد، برای محاسبه آن از معادلات حالت استفاده می‌شود.

در این پروژه برای محاسبه آنتروپی، رابطه (۱۵-۳) که از مرجع [۲۷] استخراج شده است، بکار رفته است.

$$\frac{\hat{S}^{res}(P, T)}{R} = -T \left[\left(\frac{\partial \hat{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \frac{\tilde{a}^{res}}{T} \right] + \ln(Z) \quad (15-3)$$

این رابطه تنها ترم \tilde{a}^{res} را نسبت به آنتالپی بیشتر دارد که آنها هم از روابطی که در بخش ۲-۶ به تفصیل بیان شد، قابل محاسبه می‌باشد.

۳-۶ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و فشار ثابت

می‌توان ظرفیت گرمایی را به عنوان یک ثابت تناسب در نظر گرفت، به این صورت که مقدار گرمای داده شده به یک جسم با تغییر دمای آن جسم متناسب است و با ضرب کردن ظرفیت گرمایی در طرف

²⁰ Entropy Generation

²¹ Exergy

دوم این رابطه، رابطه تناسبی به یک تساوی تبدیل می شود. پس ظرفیت گرمایی برابر است با نسبت گرمای مبادله شده با سیستم به تغییر دمای ناشی از مبادله این گرما. با استفاده از مرجع [۴۵] می توان خواص ظرفیت حرارتی در حجم و فشار ثابت را از طریق روابط (۱۶-۳) و (۱۷-۳) بدست آورد.

$$C_v^{res} = -RT \left[2 \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_\rho + T \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial T^2} \right)_\rho \right] \quad (16-3)$$

$$C_p^{res} = C_v^{res} - R + R \frac{\left[\left(\rho T \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial \rho \partial T} \right) + \rho \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} \right) + 1 \right)^2 \right]}{\left[\rho^2 \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial \rho^2} \right) + 2\rho \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} \right) + 1 \right]} \quad (17-3)$$

همانطور که ملاحظه می شود 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. برای محاسبه این مشتق ها می توان به این صورت عمل کرد:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} \right)_{x_i} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial \rho} \right)_{x_i} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial \rho} \right)_{x_i} \quad (18-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial^2 \rho} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{hc}}{\partial \rho^2} \right)_{T, x_i} + \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{disp}}{\partial \rho^2} \right)_{T, x_i} \quad (19-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial T^2} \right)_{\rho, x_i} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{hc}}{\partial T^2} \right)_{\rho, x_i} + \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{disp}}{\partial T^2} \right)_{\rho, x_i} \quad (20-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial T \partial \rho} \right)_{x_i} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{hc}}{\partial T \partial \rho} \right)_{x_i} + \left(\frac{\partial^2 \tilde{a}^{disp}}{\partial T \partial \rho} \right)_{x_i} \quad (21-3)$$

هر یک از قسمت های روابط اخیر را به شکلی که در ادامه آورده شده است محاسبه می کنیم. لازم به ذکر است برای سادگی، بجای مشتق گیری نسبت به چگالی، مشتق نسبت به η گرفته شده است.

$$\frac{\partial(\bar{a}^{hc})}{\partial \eta} = \frac{5-2\eta}{(2-\eta)(1-\eta)} + m \frac{3+4\eta-7\eta^2+2\eta^3}{(2-\eta)(1-\eta)^3} \quad (22-3)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{a}^{hc}}{\partial \eta^2} = \frac{11-10\eta+2\eta^2}{(2-\eta)^2(1-\eta)^2} + m \frac{29-24\eta-7\eta^2+10\eta^3-2\eta^4}{(2-\eta)^2(1-\eta)^4} \quad (23-3)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{a}^{hc}}{\partial T^2} = \frac{1}{T^4(1-\eta)^4} \left(3c_1 \rho c_3 c_2 \text{Exp} \left[\frac{c_3}{T} \right] (-1 + c_2 \text{Exp}[c_3 / T]). \text{tg}3a \right) \quad (24-3)$$

$$\frac{-3c_1 c_2 c_3 \text{Exp} \left[\frac{c_3}{T} \right] \left(c_2 \text{Exp} \left[\frac{c_3}{T} \right] - 1 \right)^2 - (1-\eta)^2 (10-8\eta+\eta^2) + m(-6-28\eta+47\eta^2-22\eta^3+3\eta^4)}{T^2(1-\eta)^4(2-\eta)^2} \quad (25-3)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{a}^{hc}}{\partial T \partial \rho} =$$

اکنون مقادیری که در سه رابطه اخیر جهت اختصار نامگذاری شده است در ادامه ارائه می‌شود:

$$\eta = c_1 \rho \cdot \left[1 - c_2 \text{Exp} \left(\frac{c_3}{T} \right) \right]^3 \quad (26-3)$$

$$c_1 = \left(m \cdot \frac{\pi}{6} \sigma_0^3 \right) \quad (27-3)$$

$$c_2 = 0.12 \quad (28-3)$$

$$c_3 = -\frac{3\varepsilon}{k} \quad (29-3)$$

$$\begin{aligned}
Tg1a = & 5 - 8c_1\rho + 3c_1^2\rho^2 + 117c_1^2\rho^2c_2^5\text{Exp}\left[\frac{5c_3}{T}\right] \\
& - 51c_1^2\rho c_2^6\text{Exp}\left[\frac{6c_3}{T}\right] + 9c_1^2\rho^2c_2^7\text{Exp}\left[\frac{7c_3}{T}\right] \\
& - 3c_1\rho c_2^2\text{Exp}\left[\frac{2c_3}{T}\right](3c_1\rho - 4) - 3c_1\rho c_2^4\text{Exp}\left[\frac{4c_3}{T}\right](45c_1\rho - 4) \\
& + c_1\rho c_2^3\text{Exp}\left[\frac{3c_3}{T}\right](75c_1\rho - 28) - 3c_2\text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right](5 - 4c_1\rho + 3c_1^2\rho^2)
\end{aligned} \tag{۳۰-۳}$$

$$\begin{aligned}
Tg2a = & -10 + 19c_1\rho - 11(c_1\rho)^2 + 2(c_1\rho)^3 + 18c_1^3\rho^3c_2^8\text{Exp}\left[\frac{8c_3}{T}\right] - 2c_1^3\rho^3c_2^9\text{Exp}\left[\frac{9c_3}{T}\right] \\
& - 3c_1^2\rho^2c_2^7\text{Exp}\left[\frac{7c_3}{T}\right](24c_1\rho - 1) - 3c_1^2\rho^2c_2^5\text{Exp}\left[\frac{5c_3}{T}\right](8c_1\rho - 37) \\
& + c_1^2\rho^2c_2^3\text{Exp}\left[\frac{6c_3}{T}\right](168c_1\rho - 29) - c_2\text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right](-10 + 27c_1\rho - 23c_1^2\rho^2 + 6c_1^3\rho^3) \\
& - c_1\rho c_2^3\text{Exp}\left[\frac{3c_3}{T}\right](01 - 265c_1\rho + 168c_1^2\rho^2) \\
& + 3c_1\rho c_2^2\text{Exp}\left[\frac{2c_3}{T}\right](43 - 61c_1\rho + 24c_1^2\rho^2) + 3c_1\rho c_2^4\text{Exp}\left[\frac{4c_3}{T}\right](8 - 75c_1\rho + 84c_1^2\rho^2)
\end{aligned} \tag{۳۱-۳}$$

$$\begin{aligned}
Tg3a = & mn\left(2T\left(1 - c_2\text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)(5 - 8\eta + 3\eta^2) + c_3\text{tg}1a\right) \\
& + \frac{1}{(2-\eta)^2}\left((m-1)(1-\eta)^2\left(2T\left(c_2\text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] - 1\right)(19 - 19\eta + 11\eta^2 - 2\eta^3) + c_3\text{tg}2a\right)\right) \\
& - m\left(c_3\left(3c_2\text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] - 1\right) + 2T\left(c_2\text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right] - 1\right)\right)(1-\eta)^2(4-3\eta) \\
& - 6m\eta c_2 c_3 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right](1-\eta)(5-3\eta)
\end{aligned} \tag{۳۲-۳}$$

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 کار \tilde{a}^{disp} را به دو قسمت تقسیم می‌کنیم:

$$\tilde{a}^{\text{disp}} = \tilde{a}_1^{\text{disp}} + \tilde{a}_2^{\text{disp}} \tag{۳۳-۳}$$

$$\tilde{a}_1^{\text{disp}} = -2\pi\rho I_{112}(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} \tag{۳۴-۳}$$

$$\tilde{a}_2^{\text{disp}} = -\pi\rho\bar{m}C_1I_2(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad (35-3)$$

$$\frac{\partial \tilde{a}_1^{\text{disp}}}{\partial \eta} = -12m \frac{ep}{T} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \sum_{i=0}^6 (i+1)a_i\eta^i \quad (36-3)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{a}_1^{\text{disp}}}{\partial \eta^2} = -12m \frac{ep}{T^2} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \sum_{i=0}^6 i(i+1)a_i\eta^{i-1} \quad (37-3)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{a}_1^{\text{disp}}}{\partial T^2} = \text{tg}3b + \text{tg}4b - \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \text{tg}2b \quad (38-3)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{a}_1^{\text{disp}}}{\partial T \partial \rho} = 12m \frac{ep}{T^2} \quad (39-3)$$

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

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

$$\text{Tg}1 = \eta \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T^4} \left[9\eta \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4} \text{Sum}3 + 6 \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4} \text{Sum}2 - 3c_3 \text{Sum}2 - 6\text{Sum}2 \right] \quad (40-3)$$

$$\text{Tg}2b = 12m \frac{ep}{T} \left[6\eta \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T^3} \text{Sum}2 + \frac{2}{T^2} \text{Sum}1 + \text{tg}1 \right] \quad (41-3)$$

$$\text{Tg}3b = -12m \frac{ep}{c_4^4 T^4} c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T] \left[12 \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T} + 3 \frac{c_3}{T} + 6 \right] \text{Sum}1 \quad (42-3)$$

$$\text{Tg}4b = -72m \frac{ep}{c_4^4 T^4} c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T] \left[3\eta \frac{c_3 c_2 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T} + \text{Sum}2 - \text{Sum}1 \right] \quad (43-3)$$

$$\text{Sum}1 = \sum_{i=0}^6 a_i \eta^{i+1} \quad (44-3)$$

$$\text{sum}2 = \sum_{i=0}^6 a_i (i+1) \eta^i \quad (45-3)$$

$$\text{sum3} = \sum_{i=0}^6 i(i+1)a_i \eta^{i-1} \quad (46-3)$$

$$ep = \frac{\varepsilon}{k} \quad (47-3)$$

$$c_4 = 1 - c_2 \text{Exp}\left(\frac{c_3}{T}\right) \quad (48-3)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{disp}}}{\partial \eta} &= 6m^2 \frac{ep^2}{T^2} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \frac{1}{\text{tgz}} \sum_{i=0}^6 b_i (i+1) \eta^i \\ &= -6m^2 \frac{ep^2}{T^2} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \frac{1}{\text{tgz}} \left(\frac{\text{tg}5}{\text{tgz}} \sum_{i=0}^6 b_i \eta^{i+1} - \sum_{i=0}^6 b_i (i+1) \eta^i \right) \end{aligned} \quad (49-3)$$

$$\frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{disp}}}{\partial \eta^2} = -6m^2 \frac{ep^2}{T^2} \frac{1}{\left(1 - c_2 \text{Exp}\left[\frac{c_3}{T}\right]\right)^3} \frac{1}{\text{tgz}} \quad (50-3)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{disp}}}{\partial T^2} &= \frac{ep^2 m^2}{c_4^3 T^3 \text{tgz}} \left[-6 \text{sum1} \frac{c_2 c_3 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T} \left(\frac{12 c_2 c_3 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T} + \frac{3c_3}{T} + 6 \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{36 c_2 c_3 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T} \left(\frac{c_2 c_3 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4 T} \left(3 \eta \text{sum2} - \frac{6 \text{tg}7}{\text{tgz}} \text{sum1} \right) - 6 \text{tg}43 \right) \right] \end{aligned} \quad (51-3)$$

$$\frac{\partial \tilde{a}_2^{\text{disp}}}{\partial T \partial \rho} = \frac{ep^2 m^2 c_2 c_3 \text{Exp}[c_3/T]}{c_4} (\text{tg}30 - \text{tg}31 - \text{tg}32) \quad (52-3)$$

مجدداً برای مقادیر نامگذاری شده داریم:

$$\text{tgz} = 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{\text{tg}1^4} + (1-m) \frac{\text{tg}3}{\text{tg}1^2 \text{tg}2^2} \quad (53-3)$$

$$tg1 = 1 - \eta \quad (54-3)$$

$$Tg2 = 2 - \eta \quad (55-3)$$

$$T12g = (1 - \eta)^2 (2 - \eta)^2 = tg1^2 tg2^2 \quad (56-3)$$

$$tg3 = 20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4 \quad (57-3)$$

$$tg4 = 20 - 54\eta + 36\eta^2 - 8\eta^3 \quad (58-3)$$

$$tg5 = \frac{m}{Tg1^4} (8 - 4\eta + 4(8\eta - 2\eta^2) / tg1) + \frac{1-m}{t12g} (tg4 + 2tg3 / tg2 + 2tg3 / tg1) \quad (59-3)$$

$$tg6 = \frac{m}{Tg1^4} (8(8 - 4\eta) / tg1 + 4 + 20(8\eta - 2\eta^2) / tg1^2) + \frac{1-m}{t12g} ((-54 + 22\eta - 24\eta^2) + (4gt4 / tg2) + (4tg4 / tg1)) \quad (60-3)$$

$$+ (6tg3 / tg2^2) + (8tg3 / tg1 / tg2) + (6tg3 / tg1^2)$$

$$tg7 = ym(16\eta - 4\eta^2) / tg1^5 + (4 - 2\eta) / tg1^4 + \frac{\eta(1-m)}{t12g} ((tg3 / tg2) + (tg3 / tg1) + (tg4 / 2)) \quad (61-3)$$

$$tg30 = \frac{18c_1 2tg7}{T^2 tgz^2} Sum2 - \frac{18.2.tg7}{\rho.c_4 T^2 .Tgz^2} Sum1 - \frac{12.2.tg7}{\rho.c_2 c_3 \text{Exp}[c_3 / T] c_4^2 T.tgz^2} Sum1 \quad (62-3)$$

$$tg31 = \frac{18c_1 2tg7}{T^2 tgz^2} Sum3 + \frac{6(tg27 + tg28 + tg29)}{\rho.c_4^3 T^2 .Tgz^2} Sum1 + \frac{12c_1 c_4}{c_2 c_3 \text{Exp}[c_3 / T] T.tgz} Sum2 \quad (63-3)$$

$$Tg32 = \frac{12(12tg7^2)}{\varepsilon.c_4^3 T^2 .Tgz^3} Sum1 + \frac{36c_1 tg7}{T^2 .tgz^2} Sum2 \quad (64-3)$$

$$Tg28 = \frac{(1-m)}{t12g} \quad (65-3)$$

$$((60\eta - 324\eta^2 + 324\eta^3 - 96\eta^4) + 18\eta^2 tg3 / tg2^2 + 24\eta^2 tg3 / tg2 / tg1 + 6\eta tg3 / tg2)$$

$$Tg29 = \frac{(1-m)}{t12g} \quad (66-3)$$

$$(18\eta^2 (tg3) / tg1^2 + 6\eta (tg3) / tg1 + 6\eta^2 (tg4) / tg2 + 6\eta^2 (tg4) / tg1)$$

$$\begin{aligned} \text{Tg43} = & 6\text{sum} - 1 \frac{4c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T} (3\eta\text{sum}2 - 6\text{tg}7\text{sum}1 / \text{tgz}) + \\ & \frac{c_2 \cdot c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T} \left[\eta \left(\frac{9c_2 \cdot c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T} \eta\text{sum}3 + \frac{6c_2 \cdot c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T} \right. \right. \end{aligned} \quad (67-3)$$

$$\left. \text{sum}2 - \frac{3c_3\text{sum}2}{T} - 6\text{sum}2 \right) - \frac{36c_2 \cdot c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T\text{tgz}} \text{tg}7\eta\text{sum}2 + \frac{\text{tg}42}{\text{tgz}} \text{sum}1 \left. \right]$$

$$\text{tg}42 = -(\text{tg}40 + \text{tg}41 + \frac{(1-m)\text{tg}10}{(\text{tg}1\text{tg}2)^2} + \frac{12(1-m)c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T\text{tg}1^2 \text{tg}2^3}) \quad (68-3)$$

$$\text{tg}4(1/\text{tg}1 + 1/\text{tg}2)] + \frac{36c_2 \cdot c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T\text{tgz}} \text{tg}7\text{tg}7$$

$$\text{tg}10 = -3y \left(\frac{c_3}{T} + 2 \right) \text{tg}4 + \frac{c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]y}{c_4T} (120 - 810y + 864y^2 - 264y^3) \quad (69-3)$$

$$\text{tg}41 = \frac{(1-m)\eta\text{tg}3}{(\text{tg}1 \cdot \text{tg}2)^2} \left(18 \frac{c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]\eta}{c_4} \left(\frac{23 - 30\eta + 10\eta^2}{(2 - 3\eta + \eta^2)^2} \right) + \right. \quad (70-3)$$

$$\left. \left(\frac{12c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T} - \frac{6c_3}{T} - 12 \right) \left(\frac{1}{\text{tg}1} + \frac{1}{\text{tg}2} \right) \right)$$

$$\text{tg}40 = \frac{m}{\text{tg}1^4} \left[\frac{c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]}{c_4T\text{tg}1} \frac{24\eta^2(32 + 14\eta - \eta^2)}{\text{tg}1} - \frac{\eta(8\eta - 2\eta^2)}{\text{tg}1} \right] \quad (71-3)$$

$$\left(\frac{12c_3}{T} + 24 \right) + \frac{c_2c_3 \cdot \text{Exp}[c_3 / T]\eta(48 - 64\eta)}{c_4T} + \frac{12(c_3 + 2T)(\eta - 2)\eta}{T} \left. \right]$$

همانطور که ملاحظه می‌کنید روابط استخراج شده بسیار طولانی و دارای پارامترهای فراوانی می‌باشند که در بخش ۱-۲ از این نکته به عنوان ضعف مجموعه معادلات حالت آماری یاد کردیم. لازم به ذکر است استفاده از این روابط خصوصا برای یک ترکیب پیچیده عملا به صورت دستی امکان پذیر نبوده و فقط به کمک برنامه نویسی کامپیوتر میسر خواهد شد.

۳-۷ سرعت صوت

سرعت صوت^{۲۲} عبارت است از فاصله ای که موج صوتی در داخل یک محیط الاستیک و در واحد زمان طی می کند. موج صوتی برای منتشر شدن به محیط مادی نیاز دارد. سرعت صوت به ویژگی های فیزیکی محیطی که صوت در آن منتشر می شود بستگی دارد. هر چه ماده متراکم تر باشد، سرعت انتشار صوت در آن بیشتر است، زیرا در ماده ی متراکم مولکول ها به یکدیگر نزدیکترند و تپ ایجاد شده سریعتر منتقل می شود. برای محاسبه سرعت صوت از رابطه (۳-۷۲) که از منبع [۴۶] استخراج شده است، استفاده می کنیم:

$$S_{os} = \sqrt{-V^2 \cdot \frac{C_p}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (۳-۷۲)$$

در این رابطه V حجم و M وزن مولکولی مخلوط می باشد.

برای محاسبه مشتق فشار نسبت به حجم در دمای ثابت به این صورت عمل می کنیم:

$$PV = ZRT \quad (۳-۷۳)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(\rho \frac{\partial Z}{\partial \rho} + Z \right) \quad (۳-۷۴)$$

رابطه (۳-۷۳) به ازای مول واحد نوشته شده است. همچنین از رابطه (۳-۷۲) داریم:

$$Z = 1 + \rho \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} \right)_T \quad (۳-۷۵)$$

پس رابطه (۳-۷۴) به صورت زیر درمی آید:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \rho \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} + \rho^2 \frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial \rho^2} \right) \quad (۳-۷۶)$$

در نهایت با جایگذاری عبارت فوق در رابطه (۳-۷۲) به فرمول زیر برای محاسبه سرعت صوت دست پیدا می کنیم:

²² Speed of sound (S_{os})

$$\text{Sos} = \sqrt{\frac{RT}{M} \cdot \frac{C_p}{C_v} \left(1 + \rho \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} + \rho^2 \frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial \rho^2} \right)} \quad (77-3)$$

در این رابطه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و فشار ثابت و همچنین مشتق مرتبه اول و دوم انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به چگالی در بخش های قبل محاسبه شده و تنها مجهول، سرعت صوت می باشد که به راحتی محاسبه می شود.

۳-۸ ضریب ژول-تامسون

هنگامی که سیال فرآیند افت فشاری را طی کرده و فشار آن کاهش می یابد، ممکن است دمای سیال در حین فرآیند افت فشار افزایش پیدا کند، کاهش یابد و یا بی تغییر باقی بماند. معیار اینکه دما در حین یک فرآیند افت فشار چگونه تغییر می کند ضریب ژول-تامسون^{۲۳} می باشد. بر طبق تعریف، ضریب ژول-تامسون عبارت است از افت دما در حین فرآیند آنتالپی ثابت افت فشار [۴۷]. برای محاسبه ضریب ژول-تامسون از رابطه زیر استفاده می کنیم [۴۶]:

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left(V + T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \right) \quad (78-3)$$

برای محاسبه مشتق فشار نسبت به دما در حجم ثابت به این صورت عمل می کنیم:

$$PV = ZRT \quad (79-3)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \left(T \frac{\partial Z}{\partial T} + Z \right) \quad (80-3)$$

با بکارگیری رابطه (۲-۳)، رابطه (۸۰-۳) به صورت زیر درمی آید:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \left(1 + \rho \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} + T \rho \frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial T \partial \rho} \right) \quad (81-3)$$

²³ Joule-Thomson coefficient

با توجه به اینکه مشتق فشار نسبت به حجم در دمای ثابت را در بخش قبل محاسبه کردیم، در نهایت با جایگذاری روابط (۳-۷۶) و (۳-۸۱) در رابطه (۳-۷۸) به فرمول زیر برای محاسبه ضریب ژول-تامسون دست پیدا می کنیم:

$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_p} \left[\frac{1 + \rho \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} + T \rho \frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial T \partial \rho}}{1 + \rho \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \rho} + \rho^2 \frac{\partial^2 \tilde{a}^{res}}{\partial \rho^2}} - 1 \right] \quad (۳-۸۲)$$

در این رابطه تمامی پارامترها در بخش های قبل محاسبه شده و تنها مجهول آن ضریب ژول-تامسون می باشد.

۳-۹ فوگاسیته

گیس با ارائه مفهوم فوگاسیته^{۲۴} و در ادامه ضریب فوگاسیته^{۲۵} نشان داد که این ترم می تواند معیاری برای ارزیابی تعادل بین دو فاز در دمای ثابت باشد. به عبارت ساده تر، می توان فوگاسیته را به عنوان میزان و تمایل ماده مورد نظر به ترک فازی که در آن قرار دارد در نظر گرفت و از آن برای محاسبه حالت تعادل استفاده کرد.

فوگاسیته در حقیقت همان فشار ماده در حالت ایده آل است به شرطی که پتانسیل شیمیایی این حالت ایده آل برابر با پتانسیل شیمیایی فشار حقیقی آن ماده باشد. با توجه به این تعریف واحد فوگاسیته معادل واحد فشار می باشد. به عنوان مثال این بیان که فوگاسیته گاز نیتروژن در فشار ۱۰۰ کیلوپاسکال برابر با ۹۷/۳ کیلوپاسکال می باشد بیانگر این موضوع است که پتانسیل شیمیایی گاز نیتروژن در حالت ایده آل و در فشار ۹۷/۳ کیلوپاسکال دقیقاً برابر با پتانسیل شیمیایی این ماده در حالت واقعی و در فشار ۱۰۰ کیلوپاسکال است.

²⁴ Fugacity

²⁵ Fugacity coefficient

برای مقایسه این که رفتار یک گاز چقدر به گاز ایده آل نزدیک است از تعریف ضریب فوگاسیته استفاده می شود، که به صورت نسبت فوگاسیته به فشار گاز است. به عبارتی ضریب فوگاسیته در عمل همان ضریب تصحیحی است که در محاسبات مربوط به گاز واقعی نسبت به گاز ایده آل استفاده می شود. هر چه این ضریب به یک نزدیک تر باشد، رفتار یک گاز بیشتر به حالت ایده آل نزدیک است. در این پروژه، شرایط تعادل فازی با محاسبه ضریب فوگاسیته و به تبع آن فوگاسیته بررسی شده است. برای محاسبه ضریب فوگاسیته می توان رابطه زیر را از مرجع [۲۷] به کار گرفت:

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}}{kT} - \ln Z \quad (۸۳-۳)$$

که در این رابطه φ_k ضریب فوگاسیته و μ_k^{res} پتانسیل شیمیایی می باشد که از طریق رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\frac{\mu_k^{res}}{kT} = a^{res} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_i \neq k} - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_i \neq k} \quad (۸۴-۳)$$

پس برای محاسبه ضریب فوگاسیته هر جزء، به محاسبه مشتق مرتبه اول انرژی آزاد هلمهولتز نسبت به کسر مولی آن جزء در دما و چگالی ثابت احتیاج داریم. برای محاسبه این مشتق به این صورت عمل می کنیم:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} = \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} \quad (۸۵-۳)$$

برای ترم زنجیره سخت داریم:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} \quad (۸۶-۳)$$

پارامترهای موجود در این رابطه:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T, \rho, x_j \neq k} = -\frac{\xi_{0,x_k}}{\xi_0} \tilde{a}^{hs} + \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3(\xi_{1,x_k} \xi_2 + \xi_1 \xi_{2,x_k})}{(1-\xi_3)} + \frac{3\xi_1 \xi_2 \xi_{3,x_k}}{(1-\xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^2 \xi_{2,x_k}}{\xi_3 (1-\xi_3)^2} + \frac{\xi_2^3 \xi_{3,x_k} (3\xi_3 - 1)}{\xi_3^2 (1-\xi_3)^3} + \left(\frac{3\xi_2^2 \xi_{2,x_k} \xi_3 - 2\xi_2^3 \xi_{3,x_k}}{\xi_3^3} - \xi_{0,x_k} \right) \times \ln(1-\xi_3) + \left(\xi_0 - \frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} \right) \frac{\xi_{3,x_k}}{(1-\xi_3)} \right] \quad (۸۷-۳)$$

$$\left(\frac{\partial g^{hs}_{ij}}{\partial x_k}\right)_{T, \rho, x_j \neq k} = \frac{\xi_{3,x_k}}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left(\frac{3\xi_{2,x_k}}{(1-\xi_3)^2} + \frac{6\xi_2 \xi_{3,x_k}}{(1-\xi_3)^3} \right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left(\frac{4\xi_2 \xi_{2,x_k}}{(1-\xi_3)^3} + \frac{6\xi_2^2 \xi_{3,x_k}}{(1-\xi_3)^4} \right) \quad (۸۸-۳)$$

$$\xi_{n,x_k} = \left(\frac{\partial \xi_n}{\partial x_k}\right)_{T, \rho, x_j \neq k} = \frac{\pi}{6} \rho m_k (d_k)^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (۸۹-۳)$$

و در ادامه برای سهم اغتشاش می توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T, \rho, x_j \neq k} = -2\pi\rho \left[I_{1,x_k} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} + I_1 \left(\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} \right)_{x_k} \right] - \pi\rho \left\{ \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \left[m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,x_k} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,x_k} \right] + \bar{m} C_1 I_2 \left(\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \right)_{x_k} \right\} \quad (۹۰-۳)$$

که پارامترهای موجود در این رابطه عبارتند از:

$$\left(\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} \right)_{x_k} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{kj}^3 \quad (۹۱-۳)$$

$$\left(\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \right)_{x_k} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (۹۲-۳)$$

$$C_{1,x_k} = C_2 \xi_{3,x_k} - C_1^2 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\} \quad (۹۳-۳)$$

$$I_{1,x_k} = \sum_{i=0}^6 [a_i (\bar{m}) i \xi_{3,x_k} \eta^{i-1} + a_{i,x_k} \eta^i] \quad (94-3)$$

$$I_{2,x_k} = \sum_{i=0}^6 [b_i (\bar{m}) i \xi_{3,x_k} \eta^{i-1} + b_{i,x_k} \eta^i] \quad (95-3)$$

$$a_{i,x_k} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) a_{2i} \quad (96-3)$$

$$b_{i,x_k} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (97-3)$$

۳-۱۰ محاسبات فلش^{۲۶} برای بررسی حالت تعادل دوفازی

تعادل شرطی از سکون است که در آن هیچ تغییری در خواص ماکروسکوپی یک سیستم با زمان رخ نمی دهد و این دلالت بر موازنه بین همه عواملی دارد که موجب تغییر شوند. در یک سیستم در حال تعادل دوفازی، شرط تساوی دمای مطلق، فشار و پتانسیل شیمیایی در هر دو فاز برقرار است، یعنی داریم [۴۸]:

$$T' = T'' = T_{sat} \quad (98-3)$$

$$P' = P'' = P_{sat} \quad (99-3)$$

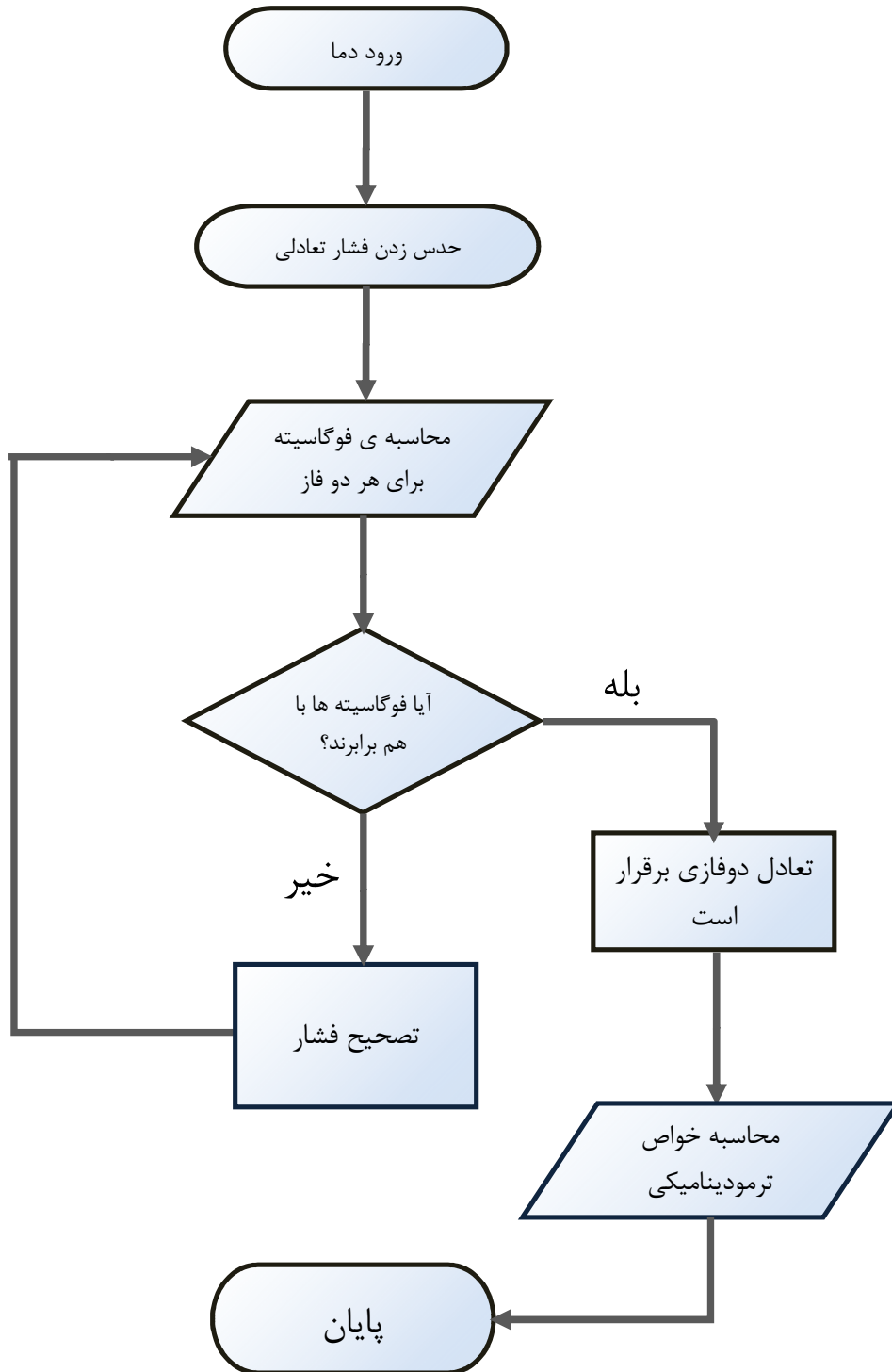
$$\mu'_i = \mu''_i = \mu_i \quad i=1,2,\dots,N \quad (100-3)$$

که ' بیانگر فاز مایع و " مربوط به فاز گاز می باشند و N تعداد ماده در مخلوط است. شرط سوم یعنی برابری پتانسیل شیمیایی بیانگر برابری فوگاسیته ها در هر دو فاز می باشد که می توان آن را جایگزین شرط سوم کرد. یعنی داریم:

$$f'_i = f''_i = f_i \quad i=1,2,\dots,N \quad (101-3)$$

²⁶ Flash calculations

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی در حالت تعادل در یک دمای مشخص به ترتیبی که در فلوچارت زیر مشاهده می کنید عمل شده است.



۴ - فصل چهارم: 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 بدست آمده را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کرده ایم. درصد اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی بسته به شرایط و چاهی که استخراج از آن صورت می گیرد متفاوت است اما همیشه درصد بالایی از آن را متان تشکیل می دهد. به عنوان مثال گاز طبیعی مورد استفاده در استان های خراسان از مخازن گازی سرخس تامین می گردد که ۹۸ درصد آن را گاز متان تشکیل می دهد [۲]. بنابراین خواص و رفتار گاز متان بسیار مشابه با گاز طبیعی است. به همین دلیل در برخی از خواص ترمودینامیکی به دلیل در دسترس نبودن داده های آزمایشگاهی برای مخلوط های پیچیده، از متان خالص در اعتبار سنجی محاسبات استفاده شده است.

همچنین سعی شده تمامی ادعاهای مطرح شده، از جمله تعیین خواص ترمودینامیکی در فازهای مختلف و در شرایط تعادلی، در فشارهای بالا، دماهای پایین، مواد خالص و مرکب، 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)²⁷ که به صورت زیر تعریف می شود استفاده شده است:

$$Error(\%) = 100 * \frac{Property_{Experimental} - Property_{Calculate}}{Property_{Experimental}} \quad (1-4)$$

$$AAD(\%) = \frac{100}{N} \sum_1^N \left| \frac{Property_{Experimental} - Property_{Calculate}}{Property_{Experimental}} \right| \quad (2-4)$$

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 می کنیم.

²⁷ Average Absolute Deviation

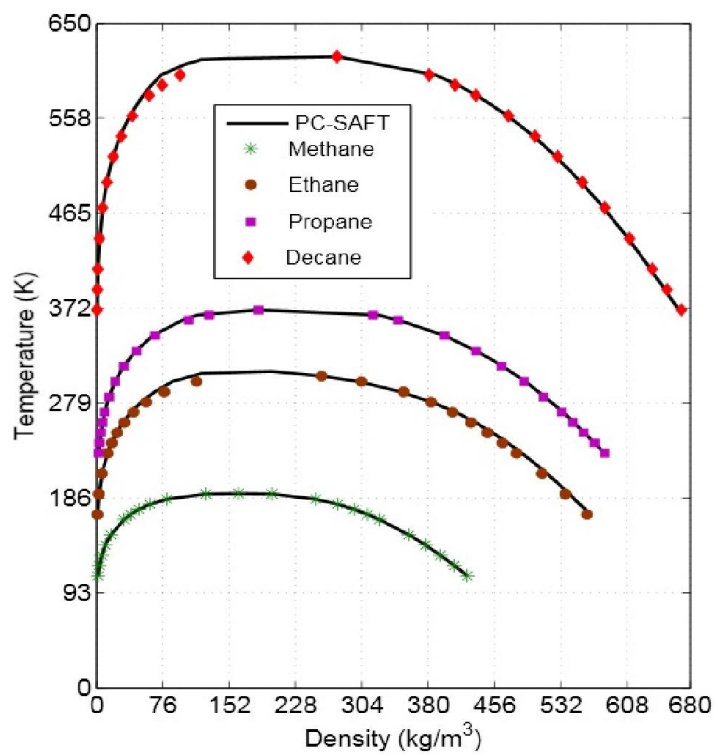
۴-۲ اعتبارسنجی محاسبات چگالی

در این قسمت محاسبات چگالی را برای هیدروکربنهای خالص (شامل هیدروکربنهای سنگین و درشت مولکول) در شرایط تک فاز و تعادلی در حالت مایع اشباع و بخار اشباع، و همچنین مخلوطهایی شامل ترکیب پیچیده‌ی گاز طبیعی ارائه خواهیم کرد. دقت بالای نتایج حاصله مخصوصاً در نمودارهای خطای مطلق، نشان از دقت بالای معادله PC-SAFT در تعیین چگالی مواد می‌باشد.

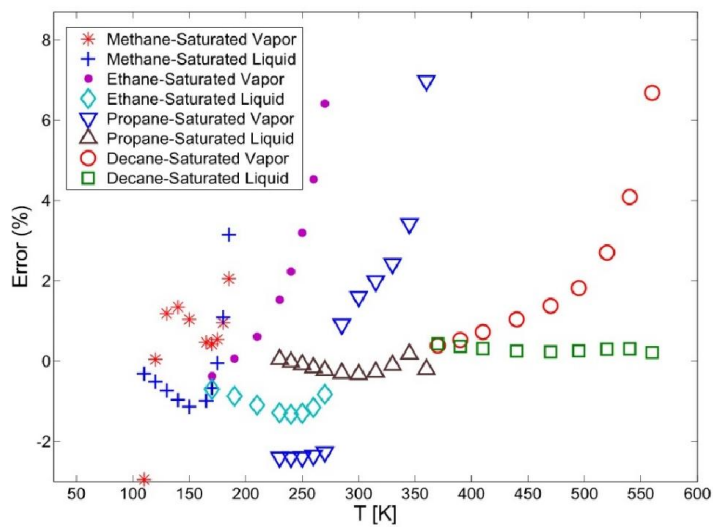
۴-۲-۱ محاسبه چگالی در حالت تعادلی دو فاز

در این بخش قصد داریم چگالی مایع اشباع و بخار اشباع را در دما و فشار تعادلی برای هیدروکربن‌های متان، اتان، پروپان و یک هیدروکربن سنگین به نام دکان با وزن مولکولی ۱۴۲/۲۸۱۷ گرم بر مول محاسبه نماییم. یکی از مزایای PC-SAFT تعیین خواص ترمودینامیکی هیدروکربنهای سنگین تا C_{20} است، چیزی که اکثر معادلات حالت دیگر با خطاهای بسیار زیاد از محاسبه فعل و انفعالات بین مولکولی آن ترکیب عاجزند. این نتایج در شکل (۴-۱) آورده شده است.

شکل (۴-۲) خطای نتایج به دست آمده که از مقایسه با داده‌های معتبر NIST [۴۹] حاصل شده است را نشان می‌دهد که حاکی از دقت بالای معادله حالت PC-SAFT در محاسبه و پیش‌بینی چگالی مواد در حالت اشباع می‌باشد. با توجه به شکل مشخص می‌شود هرچه به دمای بحرانی نزدیکتر می‌شویم میزان خطا افزایش می‌یابد. بیشترین درصد خطا برای مایع اشباع ۳/۱۴۵۶ درصد برای متان و بیشترین درصد خطا برای بخار اشباع ۶/۹۷۵۷ درصد برای پروپان می‌باشد. درصد انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی تعادلی در جدول (۴-۱) آورده شده است.



شکل (۱-۴) نمودار دما - چگالی در حالت تعادلی مایع - بخار برای هیدروکربن های مختلف



شکل (۲-۴) میزان خطا در محاسبه چگالی مایع اشباع و بخار اشباع برای هیدروکربن های مختلف

جدول (۱-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبات چگالی تعادلی هیدروکربن های خالص

ماده	متان	متان	اتان	اتان	پروپان	پروپان	دکان	دکان
AAD (%)	مایع اشباع	بخار اشباع	مایع اشباع	بخار اشباع	مایع اشباع	بخار اشباع	مایع اشباع	بخار اشباع
	۰/۹۶۱۳	۱/۰۹۷۸	۱/۰۷۲۲	۲/۳۶۵۷	۰/۱۷۶۱	۲/۶۴۹۲	۰/۲۹۴۲	۲/۱۴۸۰

۲-۲-۴ محاسبه چگالی برای مخلوط های چندتایی شبیه گاز طبیعی

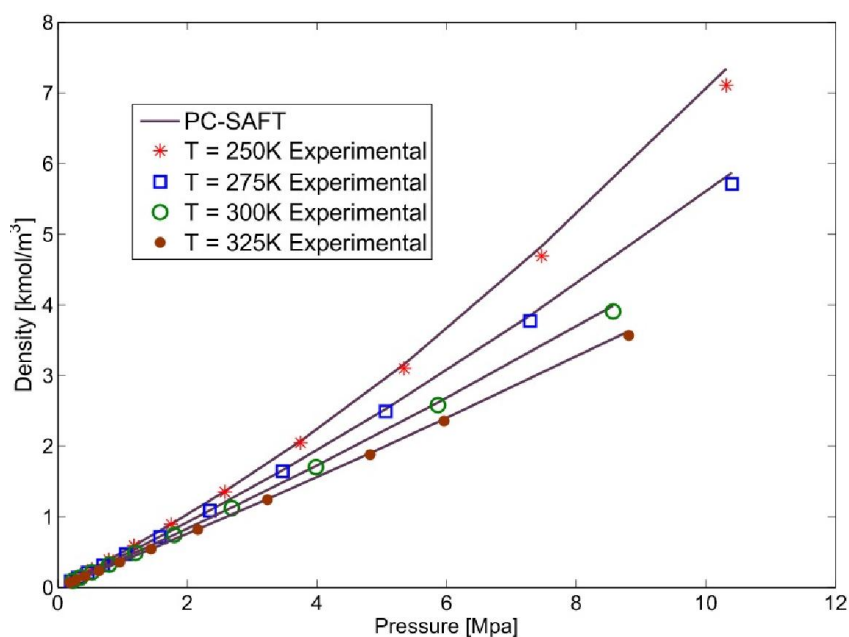
در این قسمت چگالی را برای دو مخلوط پیچیده شبیه گاز طبیعی در ۴ دمای ثابت و به ازای فشارهای مختلف محاسبه خواهیم کرد. جدول (۲-۴) نشان دهنده جزء مولی این دو مخلوط می باشد که در این قسمت بررسی خواهد شد. همانطور در جدول ملاحظه می شود عناصر غیر هیدروکربنی نظیر نیتروژن و دی اکسید کربن نیز در این مخلوط ها وجود دارند.

جدول (۲-۴) درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات چگالی گاز طبیعی

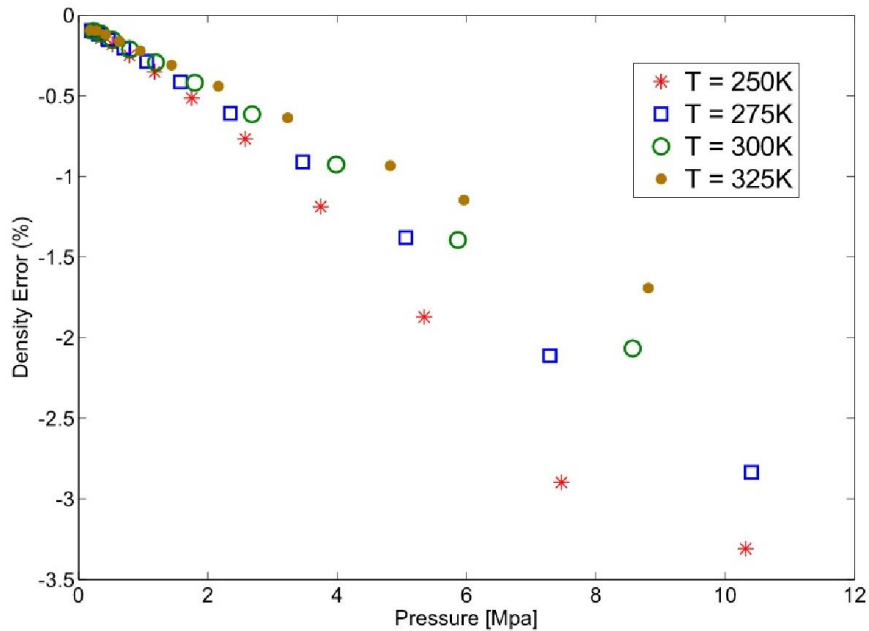
ماده	گاز طبیعی Mix1	گاز طبیعی Mix2
CH_4	۸۱/۲۹۹	۹۰/۶۴۴
C_2H_6	۳/۲۹۴	۴/۵۵۳
C_3H_8	۰/۶۳۷	۰/۸۳۳
C_4H_{10}	۰/۱	۰/۱۵۶
$i-C_4H_{10}$	۰/۱۰۱	۰/۱
C_5H_{12}	۰	۰/۰۴۵
$i-C_5H_{12}$	۰	۰/۰۳۰
C_6H_{14}	۰	۰/۰۴۰
CO_2	۰/۹۹۴	۰/۴۶۶
N_2	۱۳/۵۷۵	۳/۱۳۴

۱-۲-۲-۴ محاسبه چگالی گاز طبیعی Mix1

برای گاز طبیعی Mix1، با درصد مولی مشخص در جدول (۲-۴) چگالی برای فشارهای تا ۱۱ مگاپاسکال و برای حالت های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۲۵ کلوین محاسبه شده است. شکل (۳-۴) محاسبات چگالی را برای این مخلوط در دماهای ثابت نشان می دهد و شکل (۴-۴) نمایشگر درصد خطای مقایسه شده با داده های آزمایشگاهی [۵۰] برای این ترکیب است. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با $-۳/۳۰۹۳$ ، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با $-۲/۸۳۴۸$ ، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با $-۲/۰۶۷۸$ و برای حالت دما ثابت ۳۲۵ کلوین $۰/۱۶۹۱۶$ می باشد.



شکل (۳-۴) رفتار چگالی بر حسب فشار برای گاز طبیعی Mix1



شکل (۴-۴) میزان خطا در محاسبات چگالی گاز طبیعی Mix1

مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می توانید در جدول (۳-۴) ملاحظه نمایید.

جدول (۳-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه چگالی گاز طبیعی Mix1

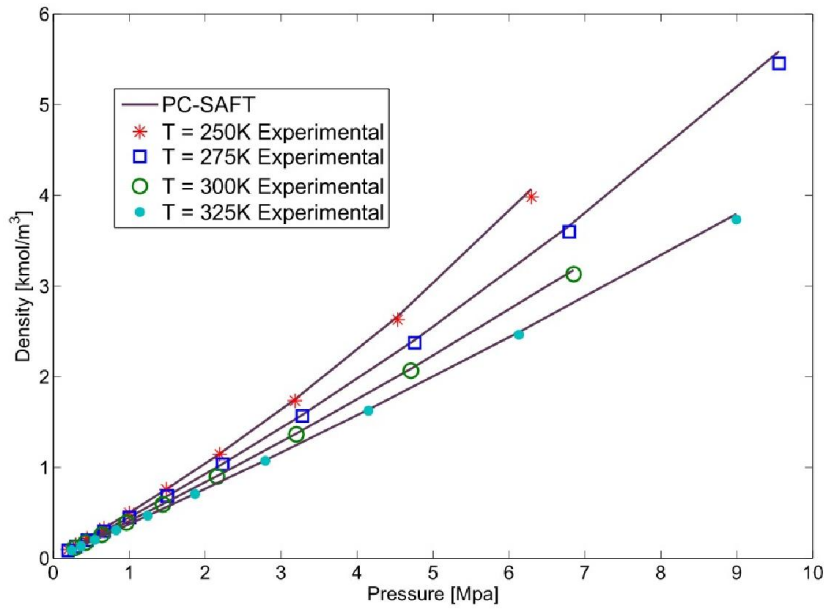
۳۲۵	۳۰۰	۲۷۵	۲۵۰	دما (کلوین)
۰/۵۳۱۶	۰/۶۲۹۳	۰/۸۲۸۹	۰/۰۵۳۴	AAD (%)

۲-۲-۲-۴ محاسبه چگالی گاز طبیعی Mix2

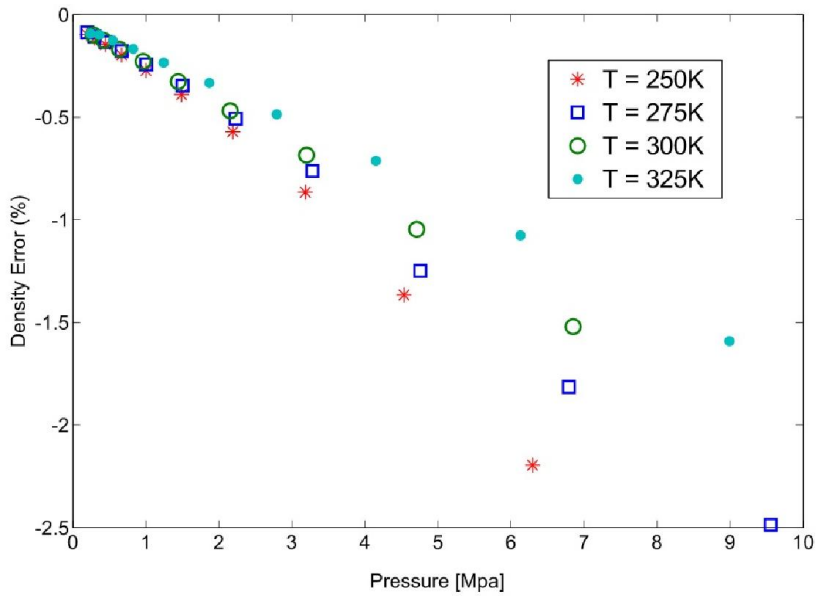
شکل (۵-۴) نشان دهنده محاسبات چگالی گاز طبیعی Mix2 با درصد مولی مشخص در جدول (۲-۴) و شکل (۶-۴) مربوط به درصد خطای این محاسبات است که برای بدست آوردن خطا مقادیر محاسبه شده را با داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۰] مقایسه کرده ایم. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دماتاب ۲۵۰ کلوین برابر با ۲/۱۹۵۴-، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با

۲/۴۸۶۴-، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۱/۵۲۰۸- و برای حالت دما ثابت ۳۲۵ کلوین

۱/۵۹۰۷- می‌باشد.



شکل (۴-۵) رفتار چگالی بر حسب فشار برای گاز طبیعی Mix2



شکل (۴-۶) میزان خطا در محاسبات چگالی گاز طبیعی Mix2

مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می‌توانید در جدول (۴-۴) ملاحظه نمایید.

جدول (۴-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه چگالی گاز طبیعی Mix2

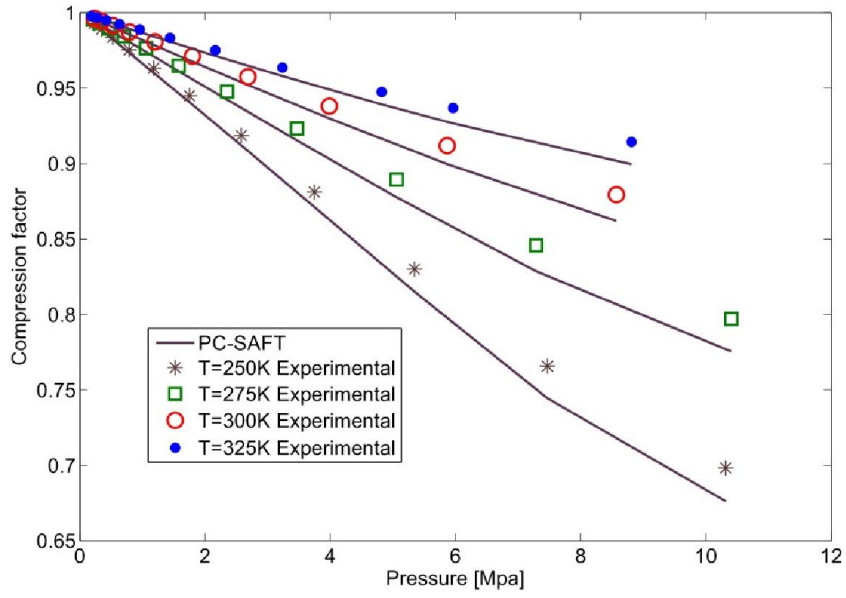
۳۲۵	۳۰۰	۲۷۵	۲۵۰	دما (کلوین)
۰/۴۹۱۱	۰/۵۱۸۸	۰/۷۱۹۵	۰/۶۲۱۷	AAD (%)

۴-۳ اعتبار سنجی محاسبات ضریب تراکم پذیری

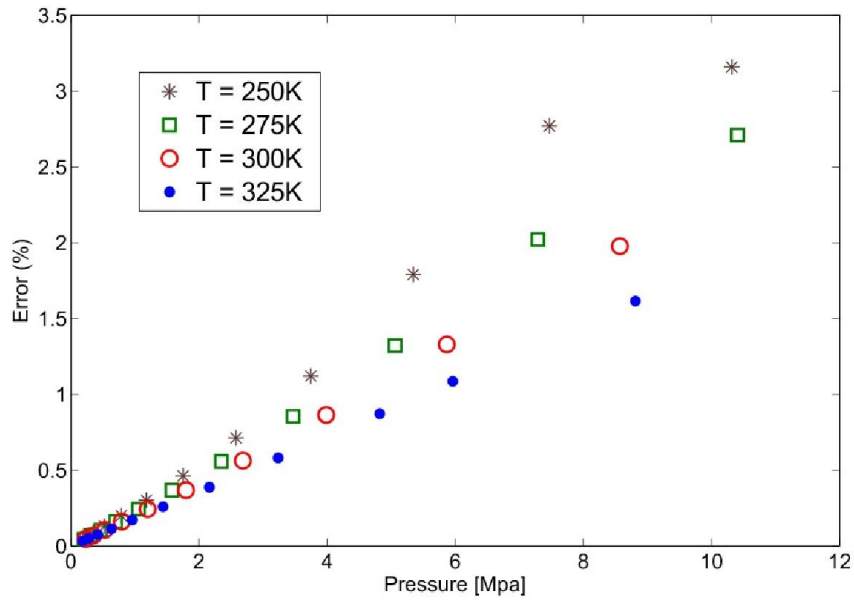
در این بخش قصد داریم ضریب تراکم پذیری را برای مخلوط‌های چندتایی شبیه گاز طبیعی با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۲) محاسبه کرده و مقادیر محاسبه شده را با داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۰] مقایسه کنیم. محاسبات را با گاز طبیعی Mix1 آغاز کرده و سپس با گاز طبیعی Mix2 ادامه خواهیم داد.

۴-۳-۱ محاسبه ضریب تراکم پذیری برای گاز طبیعی Mix1

برای گاز طبیعی Mix1، با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۲) ضریب تراکم پذیری برای فشارهای تا ۱۱ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۲۵ کلوین محاسبه شده‌است. شکل (۴-۷) محاسبات چگالی را برای این مخلوط در دماهای ثابت نشان می‌دهد و شکل (۴-۸) نشان دهنده درصد خطای مقایسه شده با داده‌های آزمایشگاهی است. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۳/۱۵۹۱، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۲/۷۱۱۶، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۱/۹۷۷۳ و برای حالت دما ثابت ۳۲۵ کلوین ۱/۶۱۶۴ می‌باشد.



شکل (۷-۴) رفتار ضریب تراکم پذیری بر حسب فشار برای گاز طبیعی Mix1



شکل (۸-۴) میزان خطا در محاسبات ضریب تراکم پذیری برای گاز طبیعی Mix1

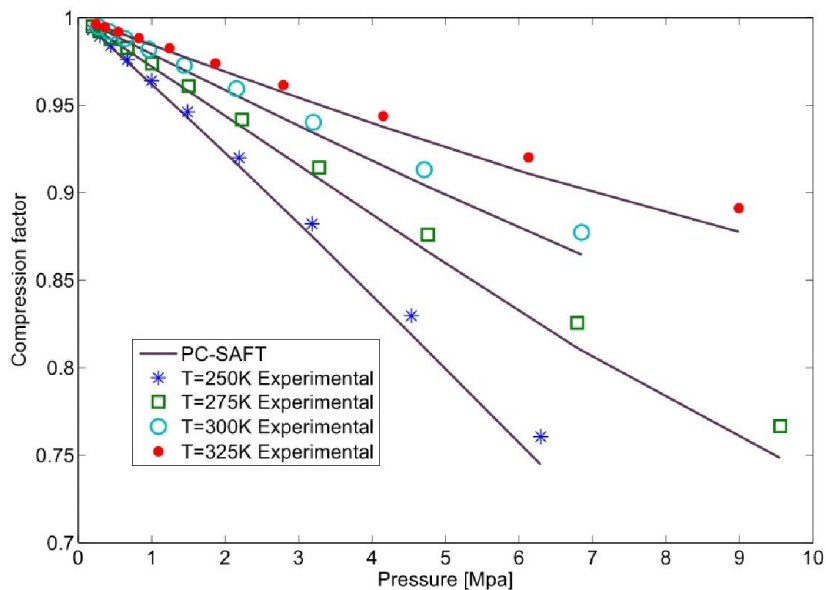
مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می‌توانید در جدول (۴-۵) ملاحظه نمایید.

جدول (۴-۵) انحراف مطلق میانگین در محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی Mix1

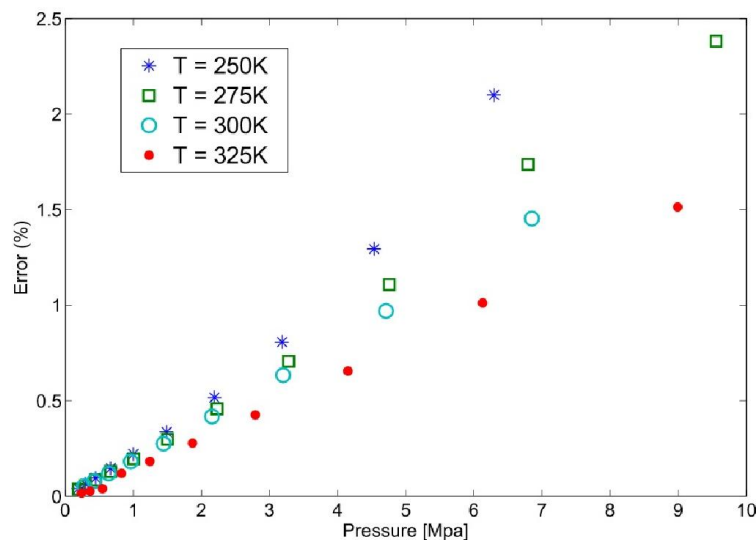
دما (کلوین)	۲۵۰	۲۷۵	۳۰۰	۳۲۵
AAD (%)	۰/۹۸۱۱	۰/۷۶۹۰	۰/۵۷۲۸	۰/۴۷۷۴

۲-۳-۴ محاسبه ضریب تراکم پذیری برای گاز طبیعی Mix2

شکل (۴-۹) نشان دهنده محاسبات ضریب تراکم پذیری مخلوط گاز طبیعی Mix2 و شکل (۴-۱۰) مربوط به درصد خطای این محاسبات است. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۲/۱۰۰۹، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۲/۳۸۱۴، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۱/۴۵۴۰ و برای حالت دما ثابت ۳۲۵ کلوین ۱/۵۱۵۱ می‌باشد.



شکل (۴-۹) رفتار ضریب تراکم پذیری بر حسب فشار برای گاز طبیعی Mix2



شکل (۴-۱۰) میزان خطا در محاسبات ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی Mix2

مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می توانید در جدول (۴-۶) ملاحظه نمایید.

جدول (۴-۶) انحراف مطلق میانگین در محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی Mix2

دما (کلوین)	۲۵۰	۲۷۵	۳۰۰	۳۲۵
AAD (%)	۰/۱۵۶۳۳	۰/۱۶۵۴۸	۰/۱۴۶۵۹	۰/۱۴۲۸۸

۴-۴ اعتبار سنجی محاسبات انرژی داخلی

در این بخش محاسبات مربوط به انرژی داخلی متان خالص در حالت ها و فازهای مختلف نظیر مایع اشباع و بخار اشباع در دما و فشار تعادلی، مایع مادون سرد و بخار مافوق گرم انجام شده است. همانطور که در بخش ۱-۲ ذکر شد اندازه گیری برخی خواص ترمودینامیکی مانند انرژی داخلی، انتروپی و انتالپی در آزمایشگاه امکان پذیر نمی باشد. به دلیل همین کمبود داده های آزمایشگاهی و عدم وجود

داده‌های تجربی برای ترکیب هیدروکربنها این محاسبات را در مورد خواص ذکرشده فقط برای متان خالص انجام داده ایم. همچنین به دلیل متفاوت بودن حالت مرجع در محاسبات مختلف، برای مقایسه نتایج کارمان با داده های تجربی لازم است اختلاف انرژی داخلی حالت مورد نظر با حالت مرجع را محاسبه کنیم. برای این کار دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۰/۱ مگاپاسکال را به عنوان حالت مرجع در نظر گرفتیم که انرژی داخلی محاسبه شده برای متان خالص توسط معادله PC-SAFT در این حالت برابر $۸۲۹۵/۵ \text{ kJ/kg}$ می باشد.

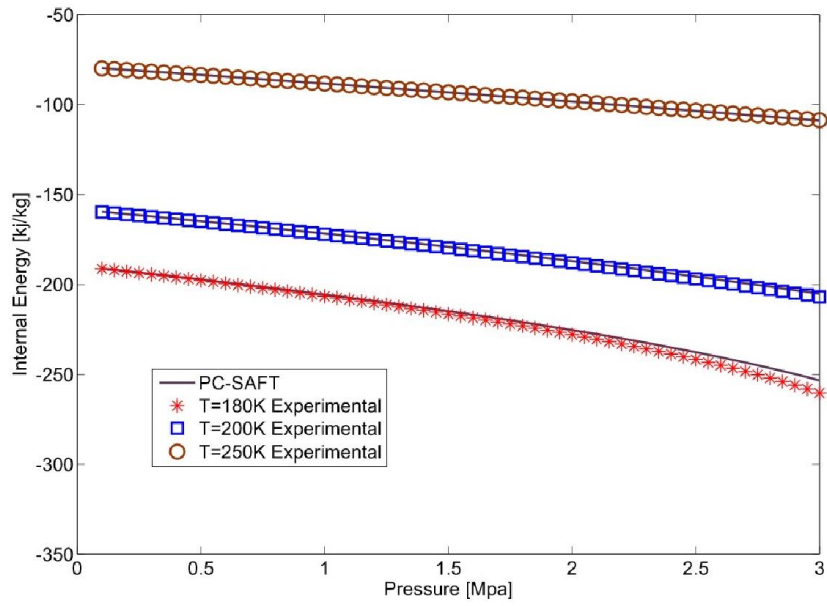
مقادیر خطا در محاسبات این بخش را در مقایسه با نتایج تجربی مرجع [۴۹] بدست آورده و در نمودارهای جداگانه ای رسم کرده ایم. همچنین مقادیر انحراف مطلق میانگین در محاسبات هر قسمت ارائه شده است.

۴-۴-۱ محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز بخار

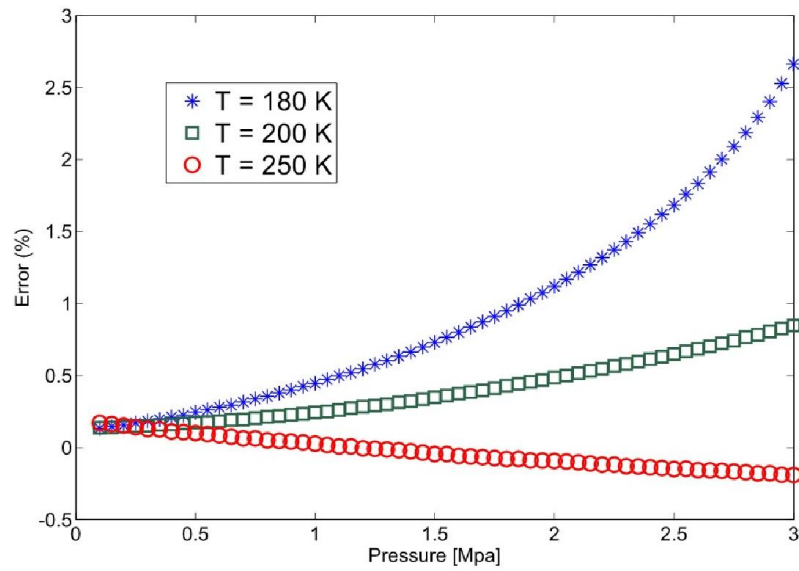
در این بخش محاسبات مربوط به انرژی داخلی متان خالص در فاز گاز در ۳ دمای ثابت و به ازای فشارهای مختلف انجام شده است که در شکل (۴-۱۱) قابل مشاهده است. همچنین شکل (۴-۱۲) مقدار خطا را برای محاسبات انجام شده در این بخش نشان می دهد. بیشترین درصد خطا در دمای ثابت ۱۸۰ کلوین برابر با ۲/۶۶۱۷، در دمای ۲۰۰ کلوین برابر با ۰/۸۴۶۸، در دمای ۲۵۰ کلوین ۰/۱۹۱۰- است. مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می توانید در جدول (۴-۷) ملاحظه نمایید.

جدول (۴-۷) انحراف مطلق میانگین در محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز گاز

۲۵۰	۲۰۰	۱۸۰	دما (کلوین)
۰/۰۹۵۷	۰/۴۰۵۹	۰/۹۵۳۱	AAD (%)



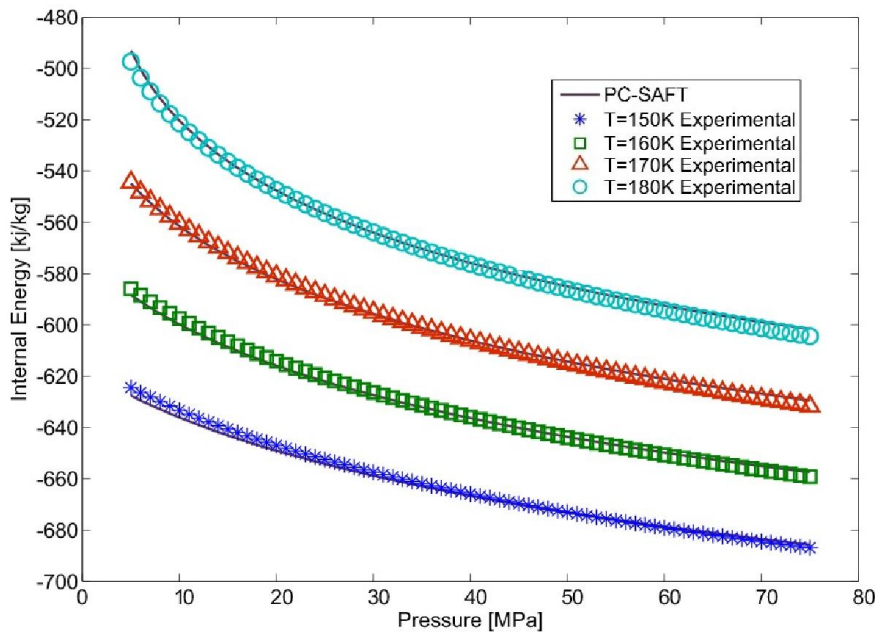
شکل (۱۱-۴) محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز گاز



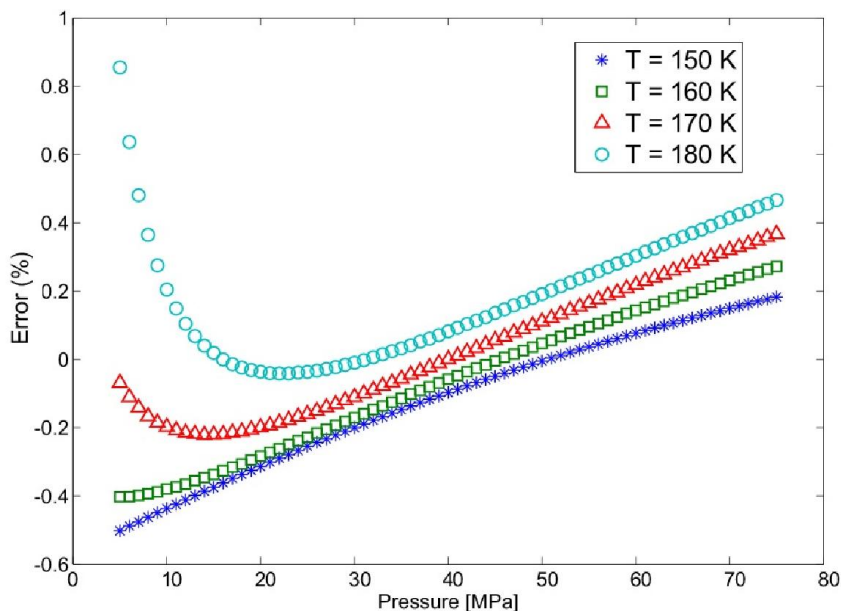
شکل (۱۲-۴) میزان خطا در محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز گاز

۲-۴-۴ محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع

در این بخش محاسبات مربوط به انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع در ۴ دمای ثابت و به ازای فشارهای مختلف انجام شده است که در شکل (۴-۱۳) قابل مشاهده است. همچنین شکل (۴-۱۴) مقدار خطا را برای محاسبات انجام شده در این بخش نشان می دهد. بیشترین درصد خطا در دمای ثابت ۱۵۰ کلوین برابر با $-۰/۵۰۲۰$ ، در دمای ۱۶۰ کلوین برابر با $-۰/۴۰۳۰$ ، در دمای ۱۷۰ کلوین برابر با $-۰/۲۲۱۲$ و در دمای ثابت ۱۸۰ کلوین $۰/۸۵۵۰$ است. مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می توانید در جدول (۴-۸) ملاحظه نمایید.



شکل (۴-۱۳) محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع



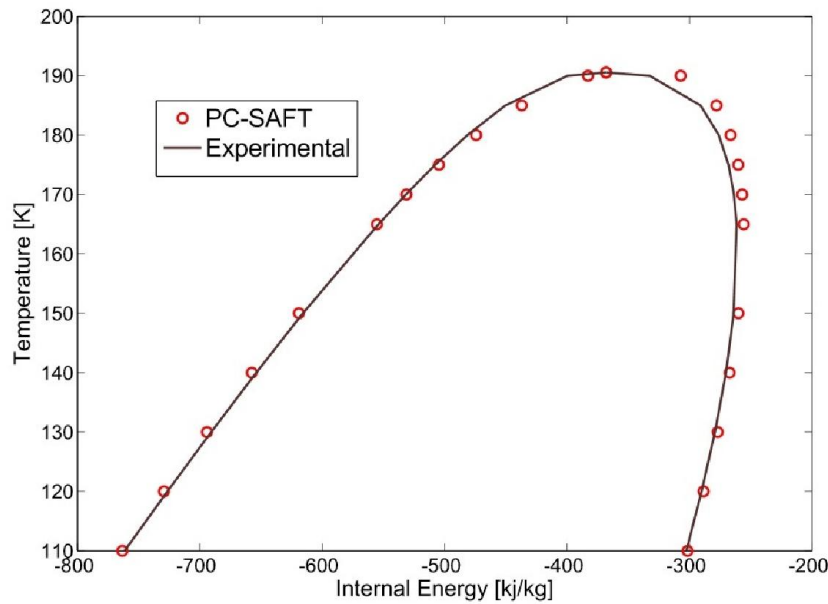
شکل (۴-۱۴) میزان خطا در محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع

جدول (۴-۸) انحراف مطلق میانگین در محاسبه انرژی داخلی متان خالص در فاز مایع

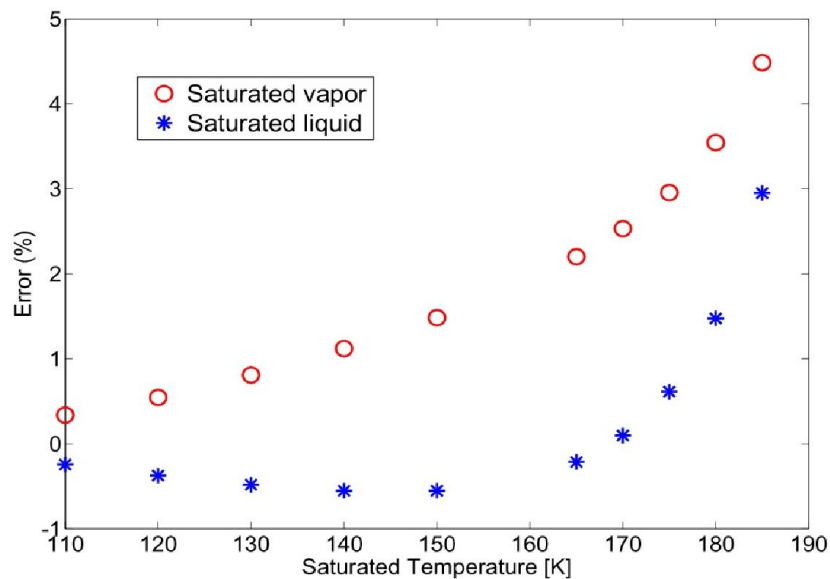
۱۸۰	۱۷۰	۱۶۰	۱۵۰	دما (کلوین)
۰/۱۹۴۵	۰/۱۶۶۸	۰/۱۸۹۱	۰/۱۸۷۳	AAD (%)

۳-۴-۴ محاسبه انرژی داخلی متان خالص در حالت تعادل دوفازی

در این بخش محاسبات مربوط به انرژی داخلی متان خالص در حالت مایع اشباع و بخار اشباع در دما و فشار تعادلی انجام شده است که در شکل (۴-۱۵) قابل مشاهده است همچنین شکل (۴-۱۶) مقدار خطا را برای محاسبات انجام شده در این بخش نشان می دهد. بیشترین خطا مربوط به بخار اشباع در دمای ۱۸۵ کلوین و برابر ۴/۴۸۶۰ درصد است که بسیار نزدیک به نقطه بحرانی می باشد. در این محاسبات درصد انحراف مطلق میانگین برای مایع اشباع ۰/۷۵۶۵ و برای بخار اشباع ۲/۰۰۱۱ درصد می باشد.



شکل (۴-۱۵) نمودار دما - انرژی داخلی در حالت تعادلی مایع - بخار برای متان خالص



شکل (۴-۱۶) میزان خطا در محاسبه انرژی داخلی مایع اشباع و بخار اشباع برای متان خالص

۴-۵ اعتبارسنجی محاسبات آنتروپی

در این بخش محاسبات مربوط به آنتروپی متان خالص در حالت‌ها و فازهای مختلف نظیر مایع اشباع و بخار اشباع در دما و فشار تعادلی، مایع مادون سرد و بخار مافوق گرم انجام شده است. برای این کار دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۰/۱ مگاپاسکال را به عنوان حالت مرجع در نظر گرفتیم که آنتروپی محاسبه

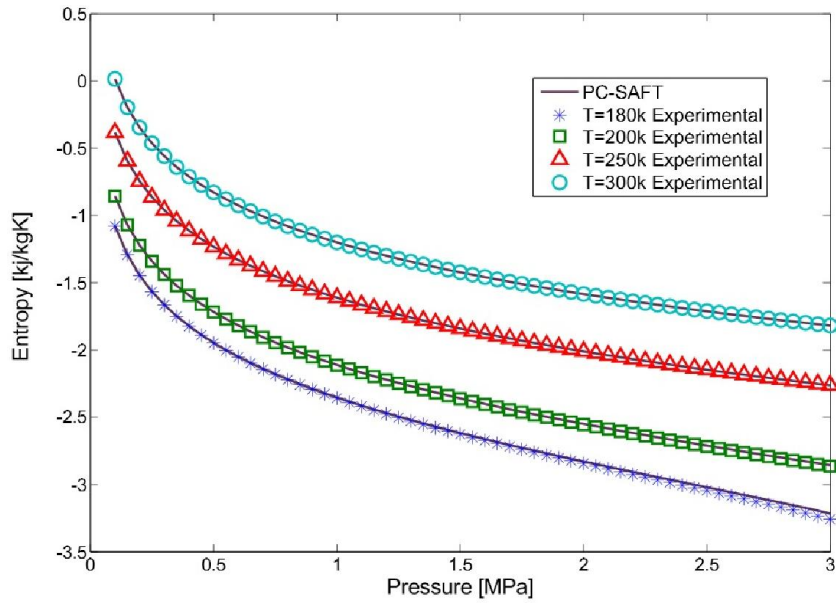
شده برای متان خالص توسط معادله PC-SAFT در این حالت برابر $11/1171 \text{ kJ/kgK}$ می باشد. مقادیر خطا در محاسبات این بخش را در مقایسه با نتایج تجربی مرجع [۴۹] بدست آورده و در نمودارهای جداگانه ای رسم کرده ایم. همچنین مقادیر انحراف مطلق میانگین در محاسبات هر قسمت ارائه شده است.

۴-۵-۱ محاسبه آنتروپی متان خالص در فاز بخار

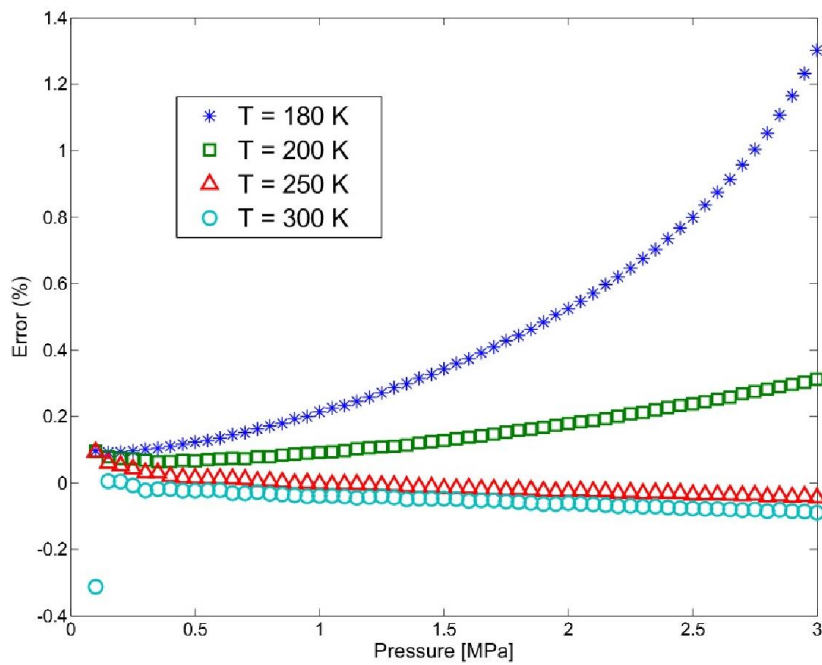
در این بخش محاسبات مربوط به آنتروپی متان خالص در فاز گاز در ۴ دمای ثابت و به ازای فشارهای مختلف انجام شده است که در شکل (۴-۱۷) قابل مشاهده است. همچنین شکل (۴-۱۸) مقدار خطا را برای محاسبات انجام شده در این بخش نشان می دهد. بیشترین درصد خطا در دمای ثابت ۱۸۰ کلوین برابر با ۱/۳۰۲۲، در دمای ۲۰۰ کلوین برابر با ۰/۳۱۲۱، در دمای ۲۵۰ کلوین برابر با ۰/۰۹۳۲ و در دمای ۳۰۰ کلوین ۰/۳۱۲۶- است. مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می توانید در جدول (۴-۹) ملاحظه نمایید.

جدول (۴-۹) انحراف مطلق میانگین در محاسبه آنتروپی متان خالص در فاز گاز

دما (کلوین)	۱۸۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰
AAD (%)	۰/۴۵۶۲	۰/۱۵۲۷	۰/۰۲۳۷	۰/۰۵۵۴



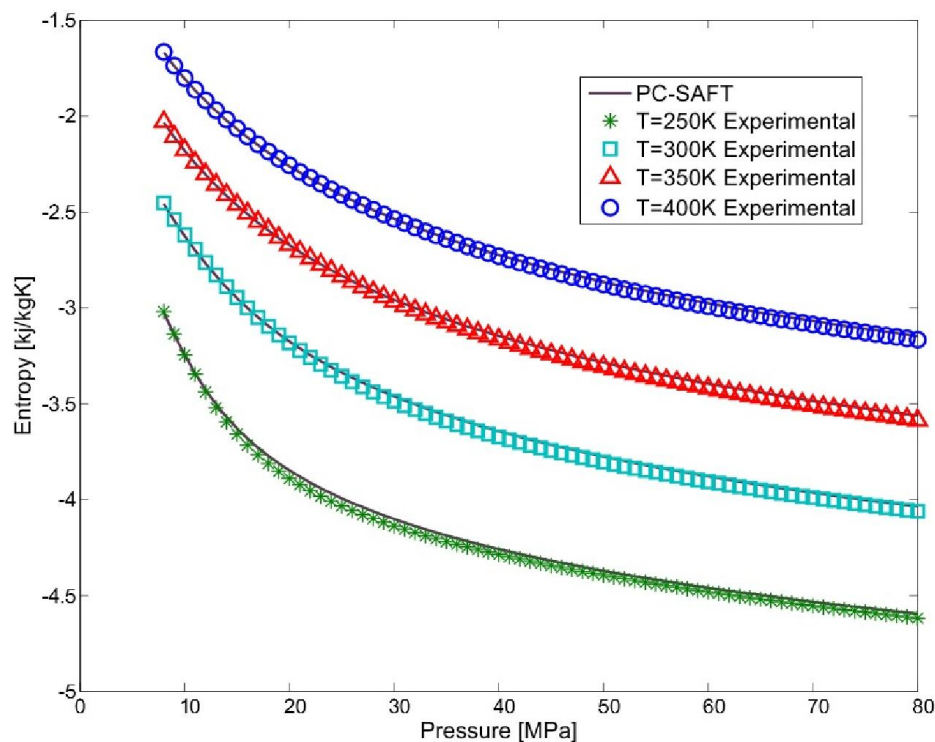
شکل (۴-۱۷) محاسبه آنتروپی متان خالص در فاز گاز



شکل (۴-۱۸) میزان خطا در محاسبه آنتروپی متان خالص در فاز گاز

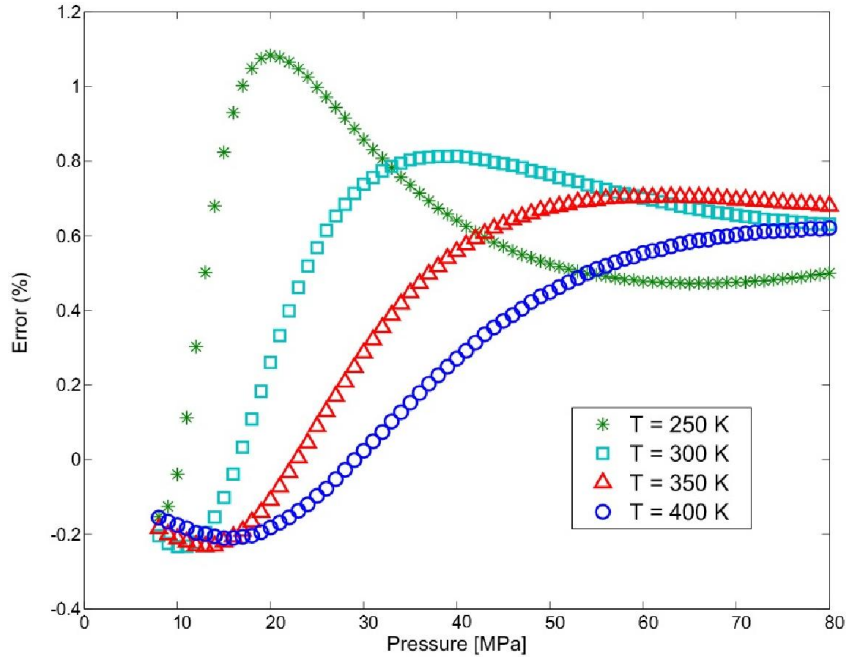
۴-۵-۲ محاسبه آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی

در این بخش محاسبات مربوط به آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی^{۲۸} در ۴ دمای ثابت و به ازای فشارهای مختلف انجام شده است که در شکل (۴-۱۹) قابل مشاهده است. همچنین شکل (۴-۲۰) مقدار خطا را برای محاسبات انجام شده در این بخش نشان می دهد. بیشترین درصد خطا در دمای ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۱/۰۸۳۵، در دمای ۳۰۰ کلوین برابر با ۰/۸۱۳۳، در دمای ۳۵۰ کلوین برابر با ۰/۷۰۴۷ و در دمای ۴۰۰ کلوین ۰/۶۲۰۹ است.



شکل (۴-۱۹) محاسبه آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی

²⁸ Super critical



شکل (۴-۲۰) میزان خطا در محاسبه آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی

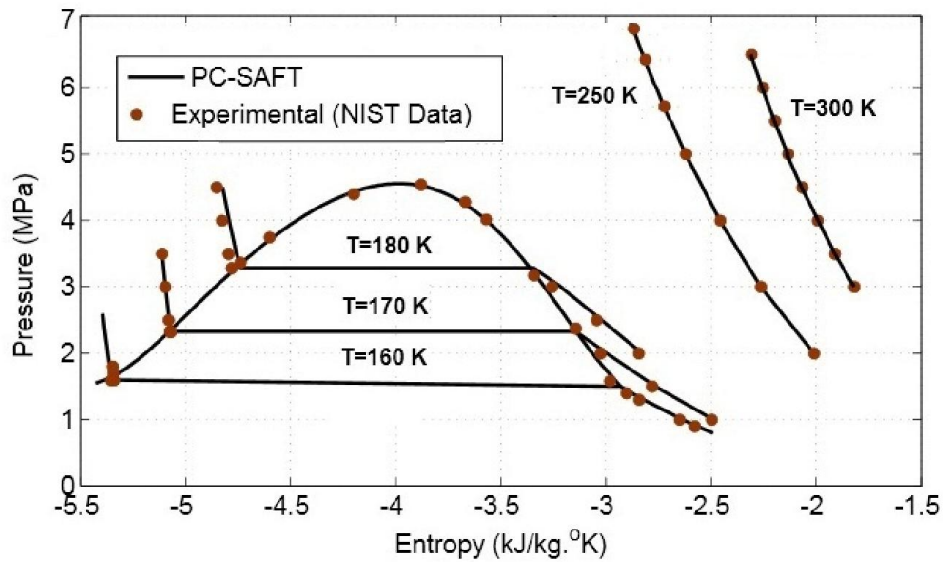
مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می‌توانید در جدول (۴-۱۰) مشاهده نمایید.

جدول (۴-۱۰) انحراف مطلق میانگین در محاسبه آنتروپی متان خالص در ناحیه فوق بحرانی

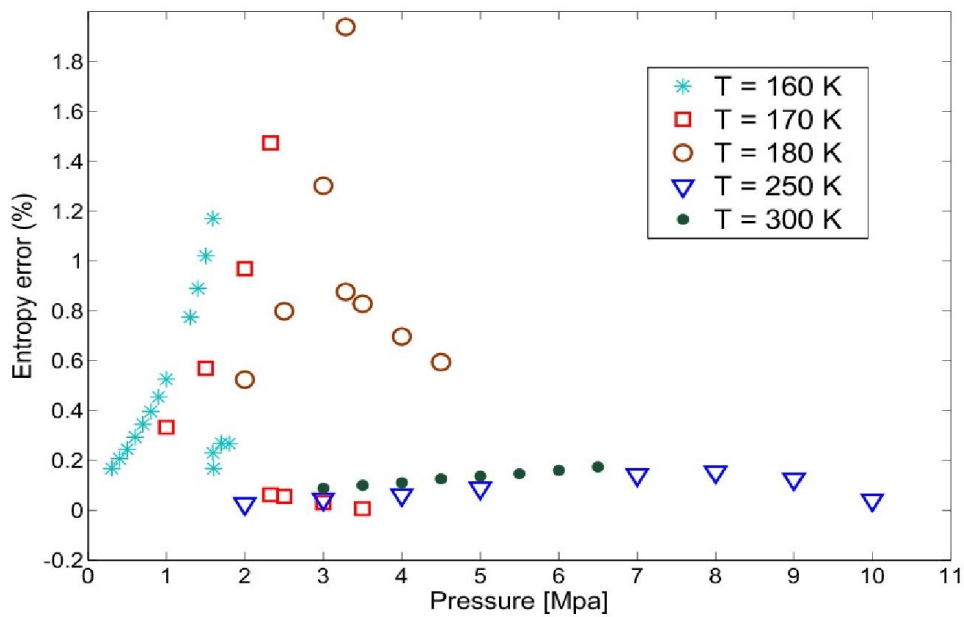
۴۰۰	۳۵۰	۳۰۰	۲۵۰	دما (کلوین)
۰/۳۵۴۱	۰/۴۸۶۵	۰/۶۰۴۸	۰/۶۱۹۲	AAD (%)

۴-۵-۳ محاسبه آنتروپی متان خالص در حالت تعادل دوفازی

در این بخش محاسبات مربوط به آنتروپی برای متان خالص در حالت تعادل دوفازی بین مایع و بخار اشباع، مادون سرد، مافوق گرم، و همچنین برای حالت فوق بحرانی انجام شده است. 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. این نتایج در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۲۱) نمودار ترمودینامیکی فشار-آنترنوپي-دما برای متان خالص در حالت تعادل دو فازي مایع-بخار



شکل (۴-۲۲) میزان خطا در محاسبه آنترنوپي فازهای مختلف برای متان خالص

شکل (۴-۲۲) مقادیر خطای نتایج به دست آمده را نشان می دهد که آنها را با داده‌های آزمایشگاهی

معتبر [۴۹] مقایسه کرده‌ایم. بیشترین خطا مربوط به آنترنوپي بخار اشباع در دمای ۱۸۰ کلوین و فشار

۳/۲۸۵۲ مگاپاسکال می باشد که برابر ۱/۹۳۸۷ درصد است. لازم به ذکر است انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات آنتروپی شکل (۴-۲۱)، ۰/۴۰۸۱ درصد می باشد.

۴-۶ اعتبارسنجی محاسبات آنتالپی

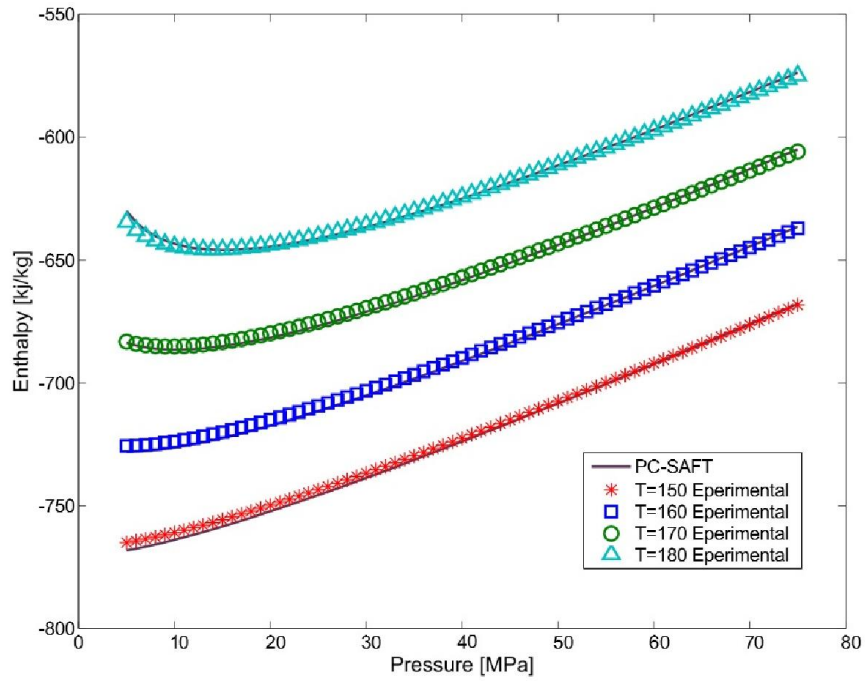
در این قسمت قصد داریم آنتالپی را برای متان خالص در فازهای مختلف محاسبه کرده و با مقایسه با داده های تجربی خطای محاسبات را به دست آوریم. نتایج به دست آمده حاکی از دقت بالای معادله حالت PC-SAFT در پیش بینی آنتالپی است. لازم به ذکر است آنتالپی محاسبه شده برای متان خالص توسط معادله PC-SAFT در حالت مرجع برابر $8449/6 \text{ kJ/kg}$ می باشد.

۴-۶-۱ محاسبه آنتالپی متان خالص در فاز مایع

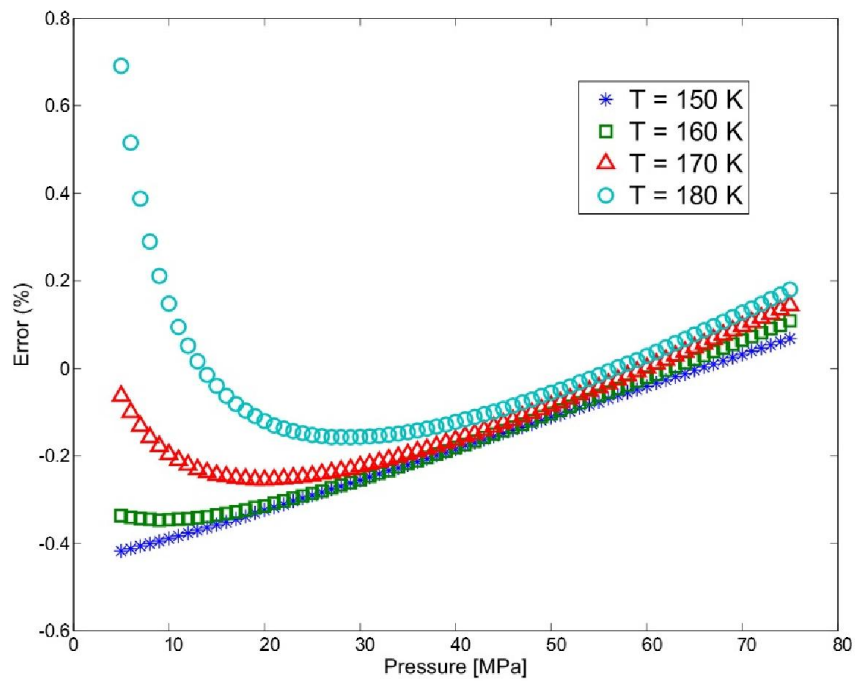
در این بخش محاسبات مربوط به آنتالپی متان خالص در فاز مایع در ۴ دمای ثابت و به ازای فشارهای مختلف انجام شده است که در شکل (۴-۲۳) قابل مشاهده است. همچنین شکل (۴-۲۴) مقدار خطا را برای محاسبات انجام شده در این بخش نشان می دهد که از مقایسه با داده های تجربی مرجع [۴۹] بدست آمده است. بیشترین درصد خطا در دمای ثابت ۱۵۰ کلوین برابر با ۰/۴۱۷۷-، در دمای ۱۶۰ کلوین برابر با ۰/۳۴۶۷-، در دمای ۱۷۰ کلوین برابر با ۰/۲۵۴۹- و در دمای ثابت ۱۸۰ کلوین ۰/۶۹۱۶ است. مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می توانید در جدول (۴-۱۱) ملاحظه نمایید.

جدول (۴-۱۱) انحراف مطلق میانگین در محاسبه آنتالپی متان خالص در فاز مایع

دما (کلوین)	۱۵۰	۱۶۰	۱۷۰	۱۸۰
AAD (%)	۰/۱۹۱۸	۰/۱۸۳۸	۰/۱۴۵۳	۰/۱۲۰۵



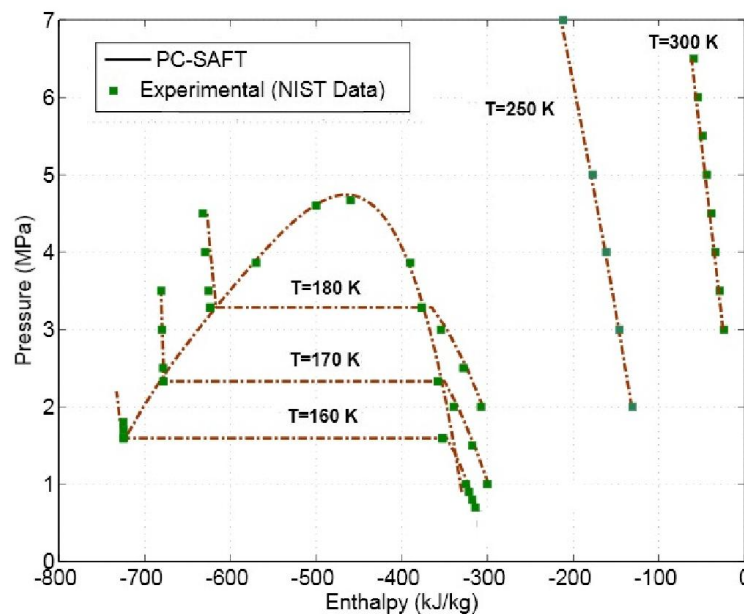
شکل (۴-۲۳) محاسبه آنتالپی متان خالص در فاز مایع



شکل (۴-۲۴) میزان خطا در محاسبه آنتالپی متان خالص در فاز مایع

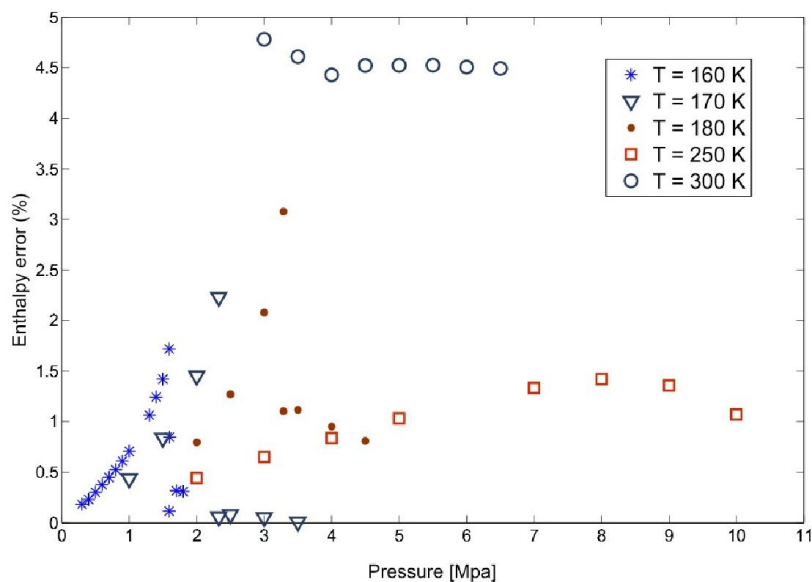
۲-۶-۴ محاسبه آنتالپی برای متان خالص در حالت تعادل دوفازی

در این بخش محاسبات مربوط به آنتالپی برای متان خالص در حالت تعادل دو فازی بین مایع و بخار اشباع، مادون سرد، مافوق گرم، و همچنین برای حالت فوق بحرانی در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده است. این شکل، نشان دهنده دقت بالا و گسترده بودن روش ارائه شده برای محاسبه خواص ترمودینامیکی از جمله آنتالپی در فازهای مختلف است.



شکل (۴-۲۵) نمودار ترمودینامیکی فشار-آنتالپی-دما برای متان خالص در حالت تعادل دو فازی مایع-بخار

شکل (۴-۲۶) مقدار خطا در محاسبات این بخش را نشان می دهد که با داده های آزمایشگاهی [۴۹] مقایسه شده است. بیشترین خطا مربوط به آنتالپی در دمای ۳۰۰ کلوین و فشار ۶/۵ مگا پاسکال و برابر ۴/۹۲۲۷ درصد است که در ناحیه فوق بحرانی قرار دارد. انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات آنتالپی شکل (۴-۲۵)، ۱/۵۳۷۶ درصد می باشد.



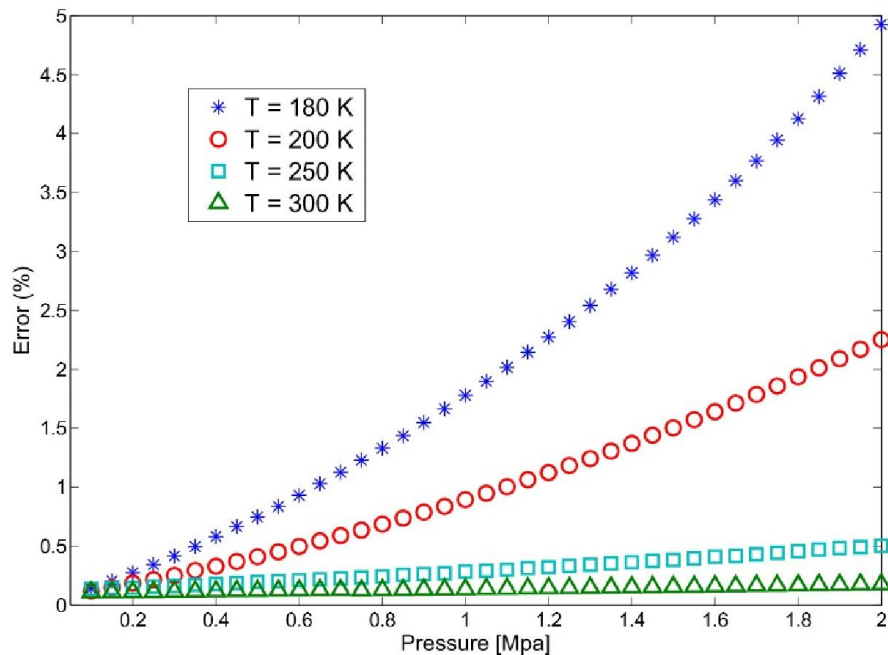
شکل (۴-۲۶) میزان خطا در محاسبه آننتالپی فازهای مختلف برای متان خالص

۴-۷ اعتبارسنجی محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت

در این قسمت ظرفیت گرمایی در حجم ثابت را برای متان خالص در فاز گاز و فوق بحرانی و همچنین برای سه ترکیب متفاوت متان-تان در محدوده های دمایی متفاوت محاسبه کرده و نمودارهای خطا را با مقایسه با مقادیر تجربی به نمایش خواهیم گذاشت.

۴-۷-۱ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص در فاز گاز

در اینجا قصد داریم ظرفیت گرمایی در حجم ثابت را برای متان خالص در فشارهای پایین (فاز گاز) محاسبه کرده و با نتایج تجربی [۴۹] مقایسه کنیم. مقادیر خطای این محاسبات در شکل (۴-۲۷) آمده است. بیشترین درصد خطا برای دمای ۱۸۰ کلوین برابر ۴/۹۲۶۵، برای دمای ۲۰۰ کلوین ۲/۲۵۱۹، برای دمای ۲۵۰ کلوین ۰/۵۰۳۷ و برای دمای ۳۰۰ کلوین برابر با ۰/۱۷۷۲ است. همانطور که در شکل (۴-۲۷) مشخص است مقادیر خطا با افزایش دما کاهش چشمگیری پیدا می کند. مقادیر درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات این بخش در جدول (۴-۱۲) آورده شده است.



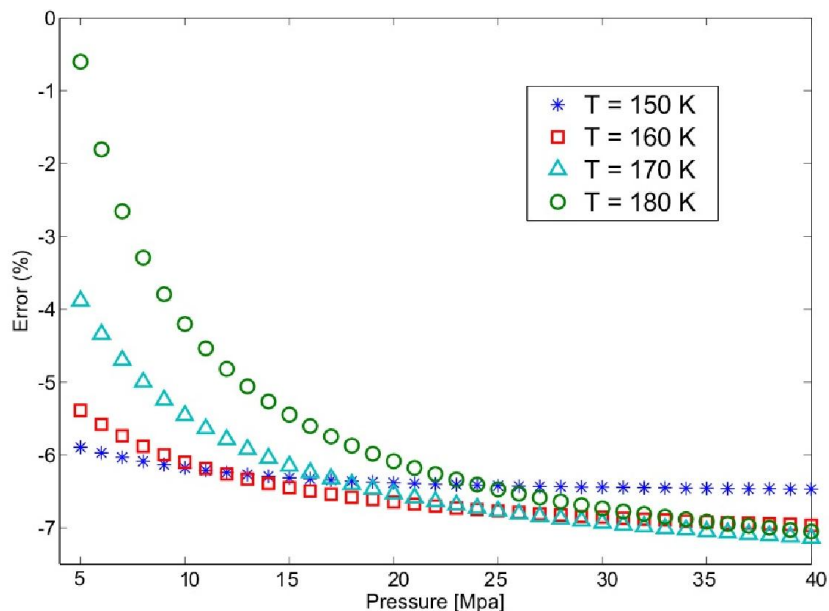
شکل (۲۷-۴) میزان خطا در محاسبه C_v برای متان خالص در فاز گاز

جدول (۱۲-۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه C_v برای متان خالص در فاز گاز

دما (کلوین)	۱۸۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰
AAD (%)	۲/۱۰۹۲	۱/۰۳۰۹	۰/۳۰۱۵	۰/۱۳۹۷

۲-۷-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص در فاز مایع

در این قسمت ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص در فشارهای بالا (فاز مایع) محاسبه و با نتایج تجربی [۴۹] مقایسه شده است. مقادیر خطای این محاسبات در شکل (۲۸-۴) آمده است. بیشترین درصد خطا برای دمای ۱۵۰ کلوین برابر ۶/۴۷۰۸-، برای دمای ۱۶۰ کلوین ۶/۹۶۷۵-، برای دمای ۱۷۰ کلوین ۷/۱۴۱۶- و برای دمای ۱۸۰ کلوین برابر با ۷/۰۵۱۲- است. مقادیر درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات این بخش در جدول (۱۳-۴) آورده شده است.



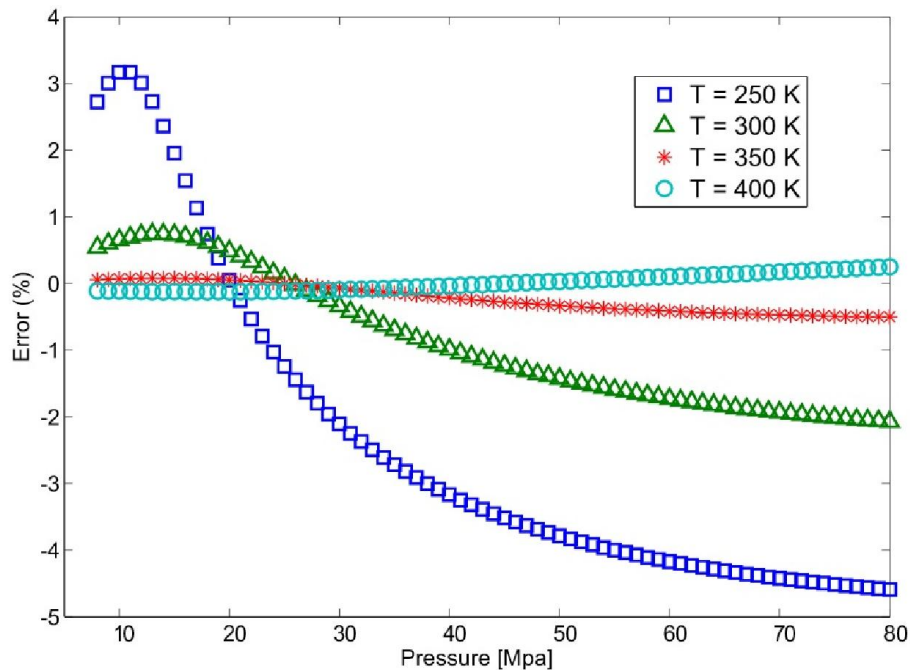
شکل (۴-۲۸) میزان خطا در محاسبه C_v برای متان خالص در فاز مایع

جدول (۴-۱۳) انحراف مطلق میانگین در محاسبه C_v برای متان خالص در فاز مایع

۱۸۰	۱۷۰	۱۶۰	۱۵۰	دما (کلوین)
۵/۶۸۹۹	۶/۳۴۶۳	۶/۵۵۹۱	۶/۳۴۰۱	AAD (%)

۴-۷-۳ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت متان خالص در ناحیه فوق بحرانی

در این قسمت ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای متان خالص در دماها و فشارهای بالا (ناحیه فوق بحرانی) محاسبه و با نتایج تجربی [۴۹] مقایسه شده است. مقادیر خطای این محاسبات در شکل (۴-۲۹) آمده است. بیشترین درصد خطا برای دمای ۲۵۰ کلوین برابر ۴/۵۹۱۵-، برای دمای ۳۰۰ کلوین ۲/۰۷۲۳-، برای دمای ۳۵۰ کلوین ۰/۵۰۰۹- و برای دمای ۴۰۰ کلوین برابر با ۰/۲۵۱۶- است. همانطور که در شکل (۴-۲۹) مشخص است مقادیر خطا با افزایش دما کاهش چشمگیری پیدا می کند. مقادیر درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات این بخش در جدول (۴-۱۴) آورده شده است.



شکل (۴-۲۹) میزان خطا در محاسبه C_v برای متان خالص در ناحیه فوق بحرانی

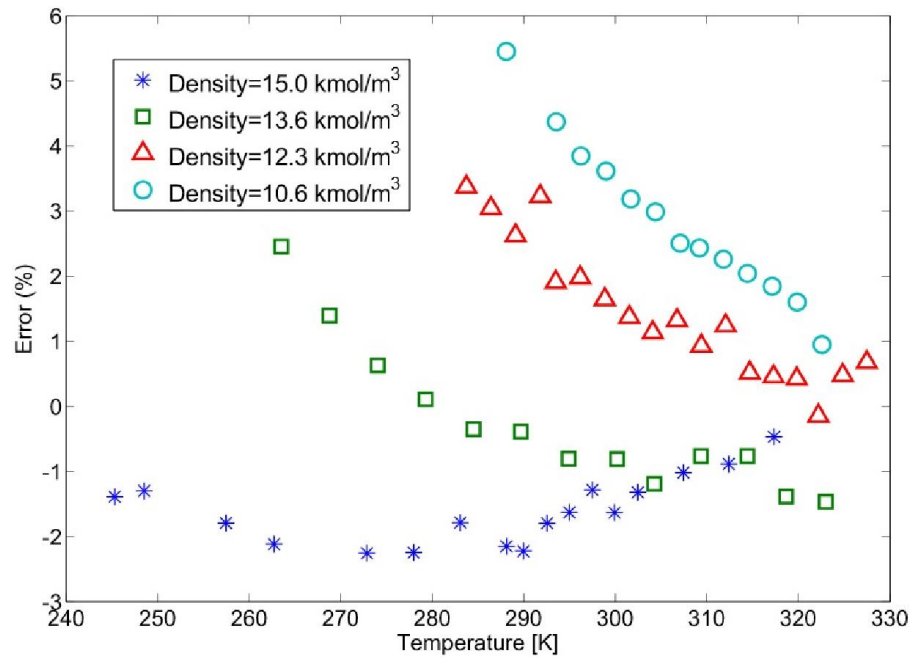
جدول (۴-۱۴) انحراف مطلق میانگین در محاسبه C_v متان خالص در ناحیه فوق بحرانی

۴۰۰	۳۵۰	۳۰۰	۲۵۰	دما (کلوین)
۰/۱۰۶۰	۰/۲۵۷۴	۱/۱۶۲۴	۳/۱۵۰۶	AAD (%)

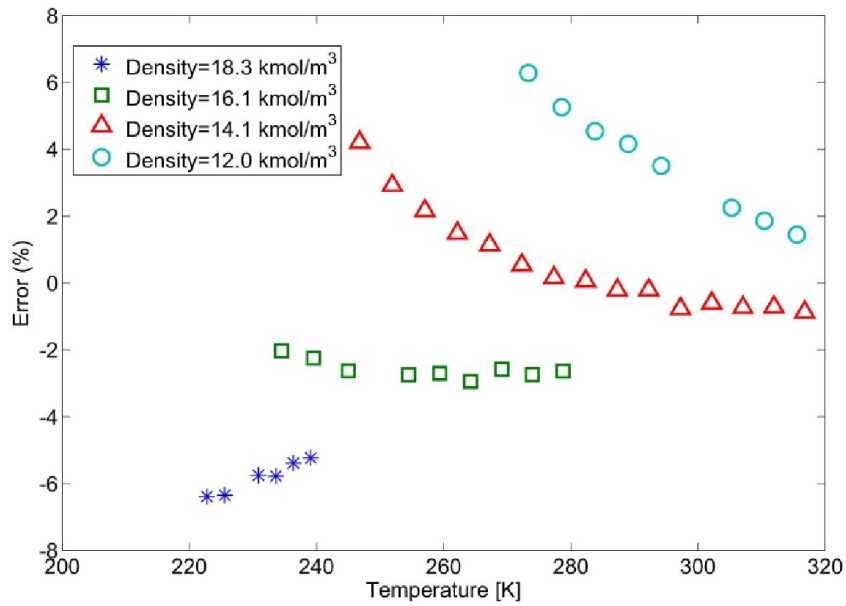
۴-۷-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای ترکیب دوتایی متان-اتان

در این بخش قصد داریم ظرفیت گرمایی در حجم ثابت را برای ترکیب دوتایی $xCH_4 + (1-x)C_2H_6$ به ازای سه مقدار متفاوت x محاسبه کرده و با داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۱] مقایسه کنیم. شکل (۴-۳۰)، شکل (۴-۳۱) و شکل (۴-۳۲) درصد خطا در محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای ترکیب فوق را به ترتیب به ازای $x=0.34$ ، $x=0.5$ و $x=0.69$ برای ۴ حالت چگالی ثابت و تا حداکثر فشار ۴۰ مگاپاسکال نشان می دهد. بیشترین خطا در شکل (۴-۳۰)، مربوط به چگالی ۱۵ کیلومول

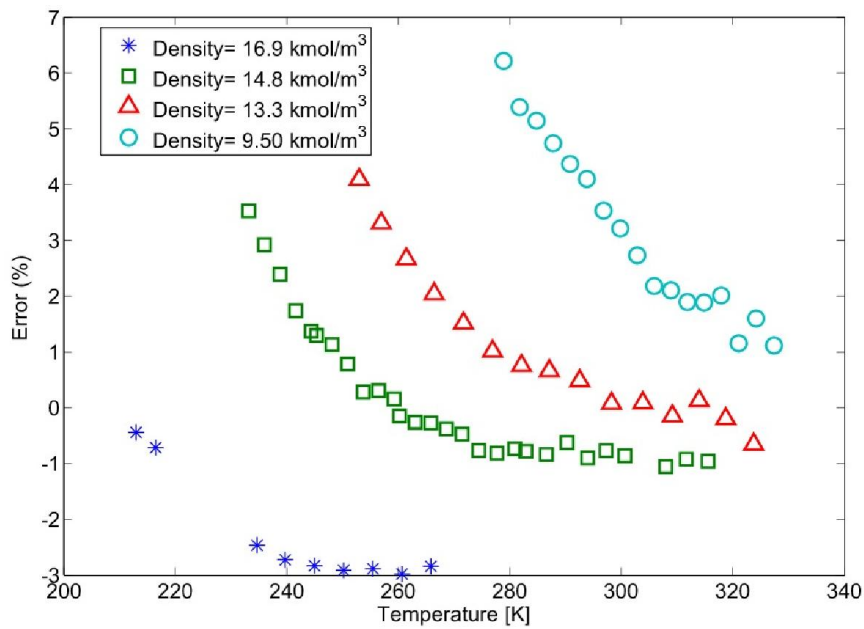
بر متر مکعب و برابر ۵/۴۵۳۷ درصد، در شکل (۳۱-۴) مربوط به چگالی ۱۸/۳ کیلومول بر مترمکعب و برابر ۶/۳۸۲۷- درصد و در شکل (۳۲-۴) مربوط به چگالی ۹/۵ کیلومول بر مترمکعب و برابر ۶/۲۱۷۲ درصد می باشد.



شکل (۳۰-۴) میزان خطا در محاسبه C_v برای $xCH_4 + (1-x)C_2H_6$ به ازای $x=0.34$



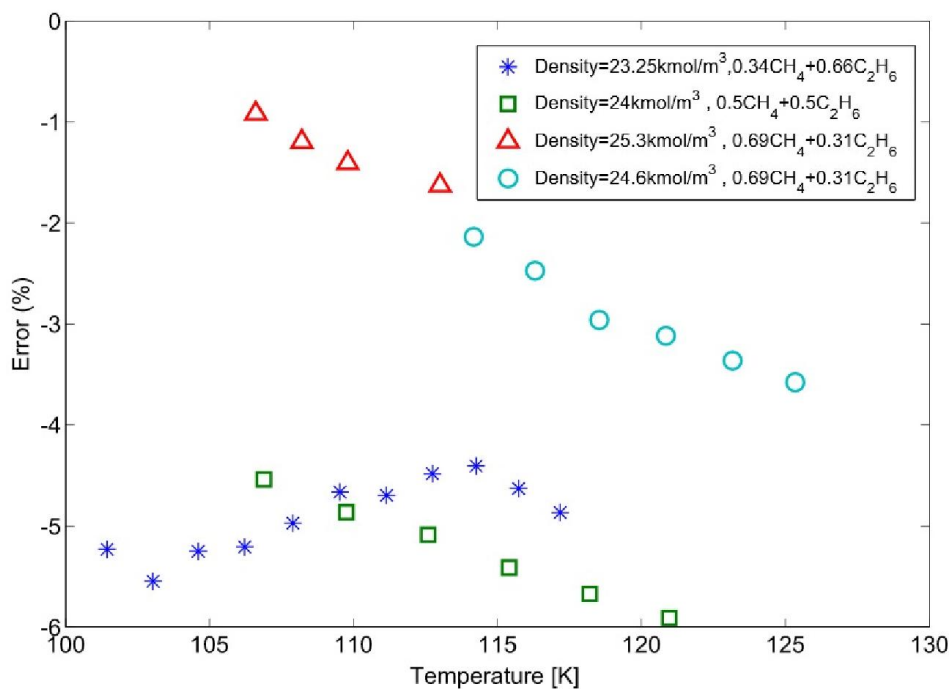
شکل (۳۱-۴) میزان خطا در محاسبه C_v برای $xCH_4 + (1-x)C_2H_6$ به ازای $x=0.5$



شکل (۳۲-۴) میزان خطا در محاسبه C_v برای $xCH_4 + (1-x)C_2H_6$ به ازای $x=0.69$

۴-۷-۵ محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت ترکیب متان-اتان در فاز مایع

در این قسمت محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای ترکیب متان-اتان در دماهای پایین و در فاز مایع تا حداکثر فشار ۴۰ مگاپاسکال با داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۱] مقایسه شده و حاصل به صورت درصد خطا در شکل (۴-۳۳) آورده شده است. بیشترین خطا مربوط به ترکیب $0.5\text{CH}_4 + 0.5\text{C}_2\text{H}_6$ و چگالی ثابت ۲۴ کیلومول بر مترمکعب و برابر ۵/۹۱- درصد می باشد. لازم به ذکر است مقادیر انحراف مطلق میانگین در محاسبات این بخش و بخش قبل در جدول (۴-۱۵) آورده شده است.



شکل (۴-۳۳) میزان خطا در محاسبه C_v برای ترکیب دوتایی متان-اتان در فاز مایع

جدول (۴-۱۵) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cv برای ترکیب متان-اتان

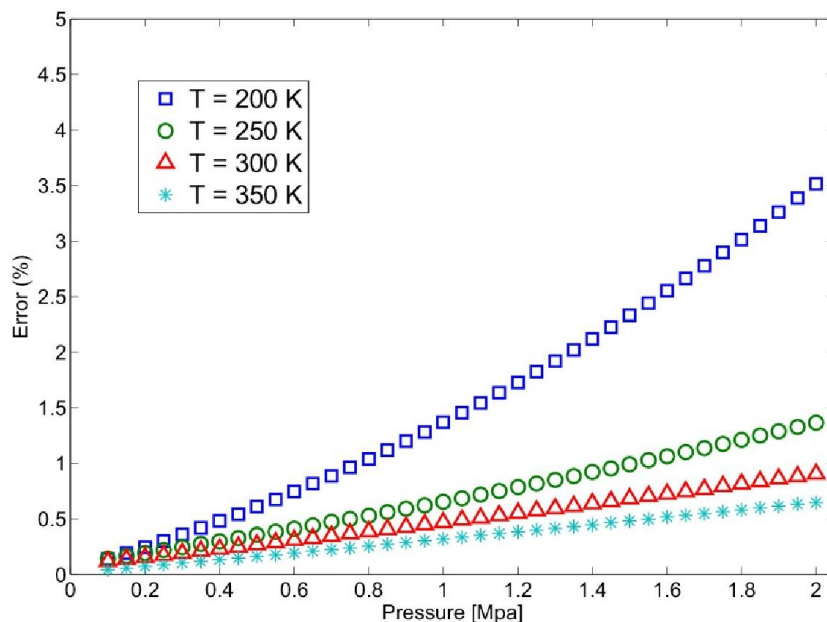
Mix1: $0.34\text{CH}_4 + 0.66\text{C}_2\text{H}_6$				
۱۰/۶	۱۲/۳	۱۳/۶	۱۵	چگالی (کیلو مول بر متر مکعب)
۲/۸۵۵۸	۱/۴۷۲۸	۰/۹۶۱۹	۱/۶۰۳۹	AAD (%)
Mix2: $0.5\text{CH}_4 + 0.5\text{C}_2\text{H}_6$				
۱۲	۱۴/۱	۱۶/۱	۱۸/۳	چگالی (کیلو مول بر متر مکعب)
۳/۶۶۷۷	۱/۱۲۰۰	۲/۵۸۲۸	۵/۸۱۳۴	AAD (%)
Mix3: $0.69\text{CH}_4 + 0.31\text{C}_2\text{H}_6$				
۹/۵	۱۳/۳	۱۴/۸	۱۶/۹	چگالی (کیلو مول بر متر مکعب)
۳/۱۴۲۱	۱/۴۱۰۱	۰/۹۸۵۰	۲/۳۰۹۲	AAD (%)
حالت دما پایین (فاز مایع)				
۲۴/۶	۲۵/۳	۲۴	۲۳/۲۵	چگالی (کیلو مول بر متر مکعب)
Mix3	Mix3	Mix2	Mix1	
۲/۹۳۷۰	۱/۲۸۷۰	۵/۲۴۵۶	۴/۹۰۳۷	AAD (%)

۴-۱۸ اعتبارسنجی محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

در این قسمت قصد داریم ظرفیت حرارتی در فشار ثابت را برای متان خالص و یک مخلوط چند جزئی شبیه گاز طبیعی محاسبه کرده و با مقایسه با داده های تجربی و آزمایشگاهی مقادیر خطای محاسباتمان را به دست آوریم.

۱-۸-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای متان خالص

شکل (۴-۳۴) در صد خطا در محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت را برای متان خالص در مقایسه با داده های آزمایشگاهی [۴۹] نشان می دهد. لازم به ذکر است که متان در این شرایط در فاز بخار می باشد. بیشترین درصد خطا در دمای ثابت ۲۰۰ کلوین برابر با ۳/۵۱۷۳، در دمای ۲۵۰ کلوین ۱/۳۶۵۶، در دمای ۳۰۰ کلوین برابر با ۰/۹۰۵۳ و در دمای ۳۵۰ کلوین برابر با ۰/۶۴۶۵ است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما، خطا به صورت چشمگیری کاهش می یابد. لازم به ذکر است که جدول (۴-۱۶) مقادیر انحراف مطلق میانگین در محاسبات این بخش را نشان می دهد.



شکل (۴-۳۴) میزان خطا در محاسبه Cp برای متان خالص

جدول (۴-۱۶) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cp برای متان خالص

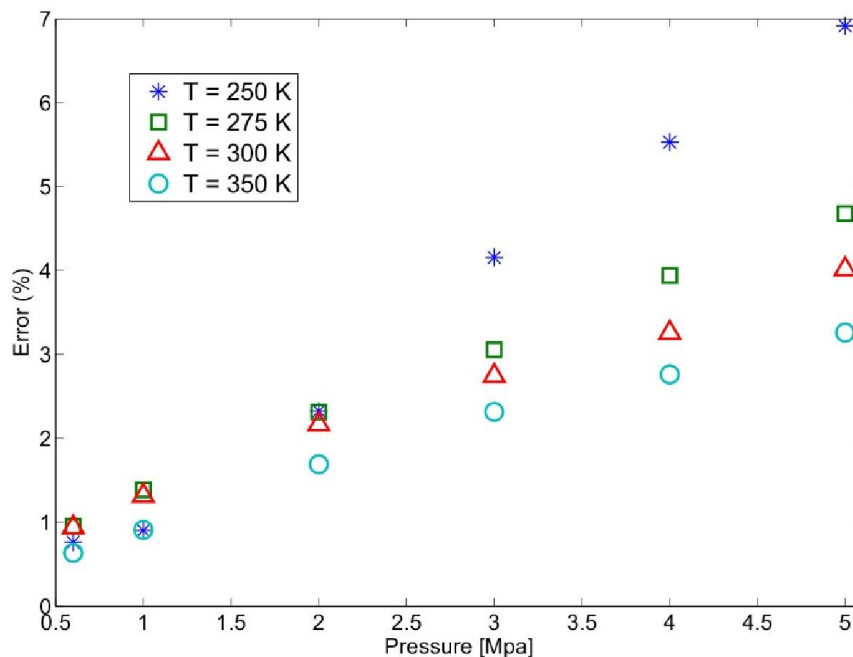
دما (کلوین)	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰
AAD (%)	۱/۵۸۵۸	۰/۷۰۹۹	۰/۴۹۶۷	۰/۳۳۹۰

۲-۸-۴ محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای گاز طبیعی

در این قسمت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای یک مخلوط چند جزئی شبیه گاز طبیعی با درصد مولی اجزاء جدول (۴-۱۷) محاسبه و با داده های آزمایشگاهی [۵۲] مقایسه شده است. مقادیر خطای این محاسبات در شکل (۴-۳۵) آمده است. بیشترین درصد خطا در دمای ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۶/۹۱۵۱، در دمای ۲۷۵ کلوین برابر با ۴/۶۷۵۱، در دمای ۳۰۰ کلوین برابر با ۴/۰۱۵۳ و در دمای ۳۵۰ کلوین برابر با ۳/۲۶۰۲ است. همچنین انحراف مطلق میانگین برای محاسبات این بخش در جدول (۴-۲۲) آورده شده است.

جدول (۴-۱۷) درصد مولی اجزای مخلوط چندجزئی شبیه گاز طبیعی برای محاسبه C_p

ماده	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	N ₂
درصد مولی	۷۹/۹۴۲	۵/۰۲۹	۳	۲/۰۹۰	۹/۹۳۹



شکل (۴-۳۵) میزان خطا در محاسبه C_p برای مخلوط گاز طبیعی

جدول (۴-۱۸) انحراف مطلق میانگین در محاسبه Cp برای مخلوط گاز طبیعی

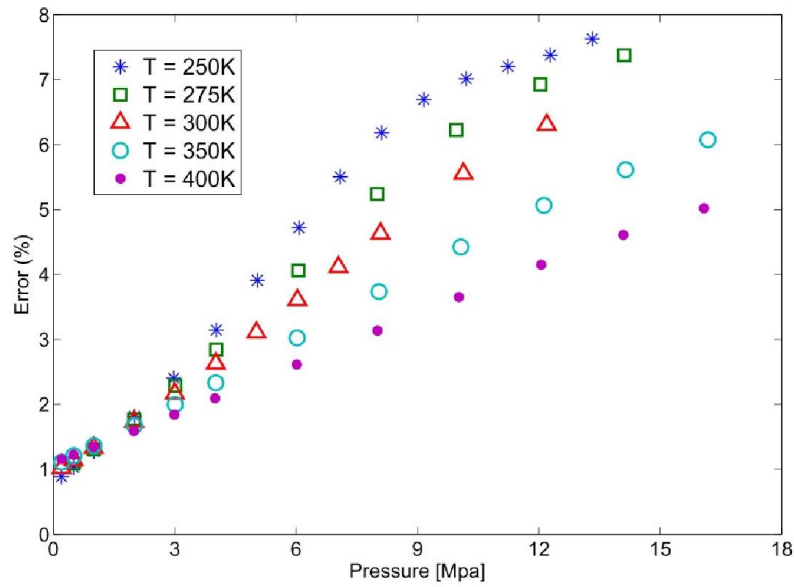
۳۵۰	۳۰۰	۲۷۵	۲۵۰	دما (کلوین)
۱/۹۲۷۶	۲/۴۰۵۵	۲/۷۱۹۳	۳/۴۳۰۹	AAD (%)

۴-۹ اعتبارسنجی محاسبات سرعت صوت

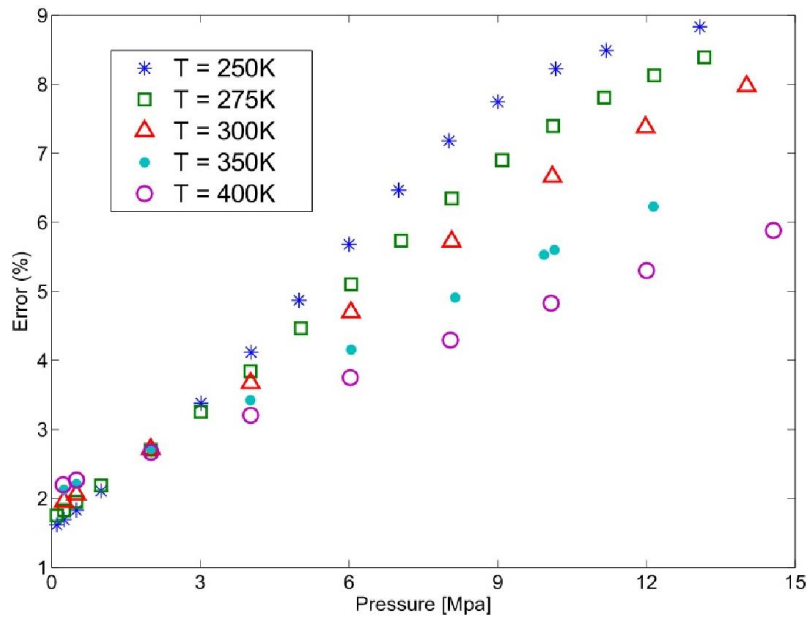
در این قسمت قصد داریم با توجه به روابط استخراج شده از فصل ۳، سرعت صوت را محاسبه کنیم. این محاسبات با نتایج و داده های آزمایشگاهی مقایسه شده و درصد انحراف میانگین محاسبه شده است. برای محاسبه سرعت صوت همانطور که از رابطه (۳-۷۷) پیداست ابتدا باید ظرفیت گرمایی در حجم و فشار ثابت را محاسبه کرده و سپس به کمک آنها به محاسبه سرعت صوت بپردازیم. لذا مقادیر خطا در محاسبات ظرفیت گرمایی به خطا در محاسبات سرعت صوت اضافه شده و در نتیجه خطای محاسبات این خاصیت ترمودینامیکی کمی بیشتر از سایر خواص می باشد. محاسبات این بخش برای ترکیب دوتایی متان-نیتروژن و یک مخلوط پیچیده شبیه گاز طبیعی ارائه می شود.

۴-۹-۱ محاسبه سرعت صوت برای مخلوط دوجزئی متان-نیتروژن

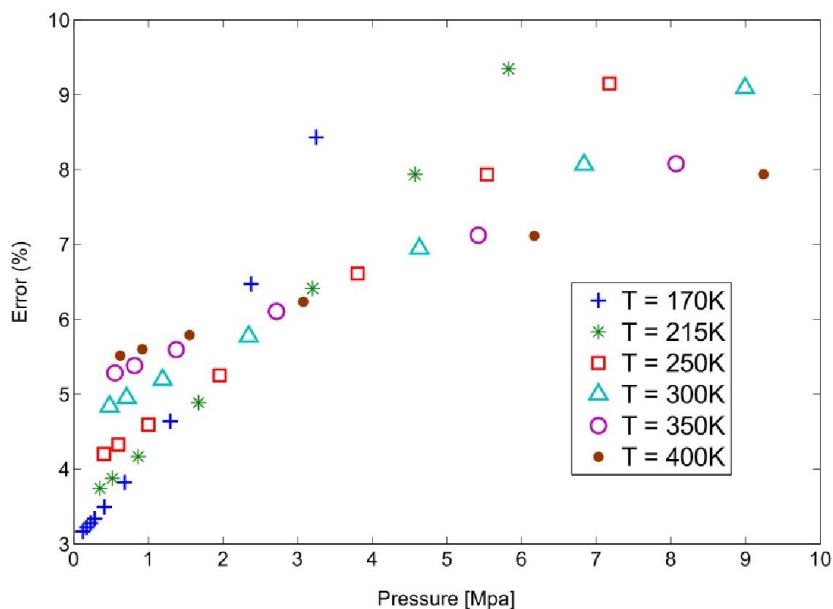
در این بخش قصد داریم سرعت صوت را برای مخلوط دوتایی $(1-x)CH_4 + xN_2$ محاسبه کرده و نتایج را با داده های آزمایشگاهی [۵۳] مقایسه کنیم. مقادیر خطا به ازای سه مقدار متفاوت X در شکل (۴-۳۶)، شکل (۴-۳۷) و شکل (۴-۳۸) آورده شده است. با کمی دقت در نمودارها مشخص می شود به ازای یک فشار ثابت، با افزایش دما درصد خطا کاهش پیدا می کند. همچنین هرچه مقدار X را کاهش دهیم (افزایش متان و کاهش مقدار نیتروژن) دقت محاسبات بالاتر می رود.



شکل (۴-۳۶) میزان خطا در محاسبه سرعت صوت ترکیب $(1-x)\text{CH}_4 + x\text{N}_2$ به ازای $x=0.10001$



شکل (۴-۳۷) میزان خطا در محاسبه سرعت صوت ترکیب $(1-x)\text{CH}_4 + x\text{N}_2$ به ازای $x=0.19999$



شکل (۴-۳۸) میزان خطا در محاسبه سرعت صوت ترکیب $(1-x)CH_4 + xN_2$ به ازای $x=0.5422$

مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این قسمت در جدول (۴-۱۹) آورده شده است:

جدول (۴-۱۹) انحراف مطلق میانگین در محاسبات سرعت صوت ترکیب $(1-x)CH_4 + xN_2$

x = 0.10001	دما (کلوین)	۲۵۰	۲۷۵	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	
	ADD (%)	۴/۴۵۳۵	۳/۹۱۲۲	۳/۱۱۲۶	۳/۱۳۵۹	۲/۷۰۴۶	
x = 0.19999	دما (کلوین)	۲۵۰	۲۷۵	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	
	ADD (%)	۴/۹۹۶	۴/۸۶۱۹	۴/۷۵۷۹	۴/۱۰۰۷	۳/۸۲۱	
x = 0.5422	دما (کلوین)	۱۷۰	۲۱۵	۲۵۰	۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰
	ADD (%)	۴/۴۲۹۵	۵/۷۶۷	۶/۰۰۹۵	۶/۴۰۷۲	۶/۲۶۲	۶/۳۶۷۱

۴-۹-۲ محاسبه سرعت صوت برای مخلوط چند جزئی

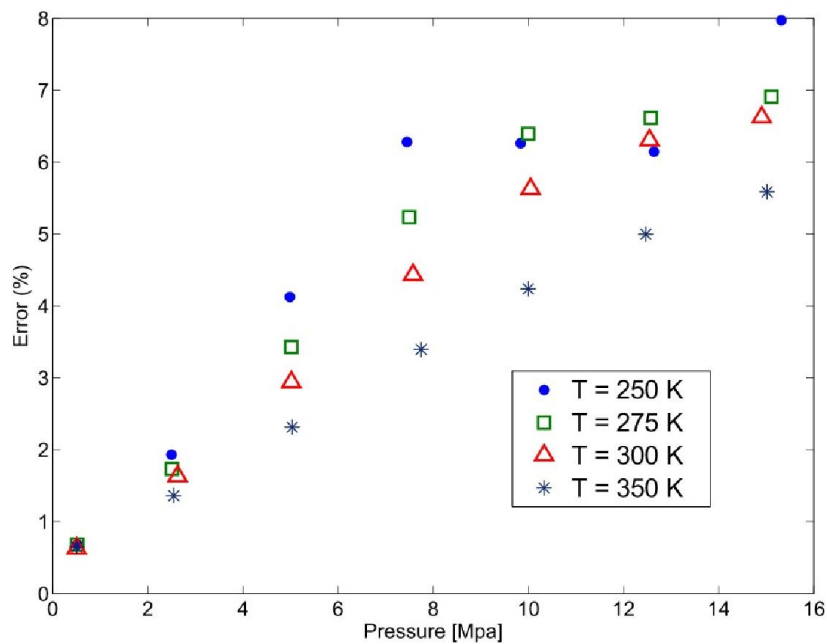
در این بخش سرعت صوت را برای یک مخلوط چند جزئی شبیه گاز طبیعی با درصد مولی مطابق

جدول (۴-۲۰) محاسبه کرده ایم.

جدول (۴-۲۰) درصد مولی اجزای مخلوط چندجزئی شبیه گاز طبیعی برای محاسبه سرعت صوت

ماده	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	N ₂
درصد مولی	۸۰/۰۵۱	۵/۰۲۳	۳/۰۰۴	۲	۹/۹۹۲

مطابق شکل (۴-۳۹) درصد خطا برای هر نقطه در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۴] محاسبه شده است. همانطور که در شکل مشخص است با کاهش دما و افزایش فشار درصد خطا نیز افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش در جدول (۴-۲۱) آورده شده است.



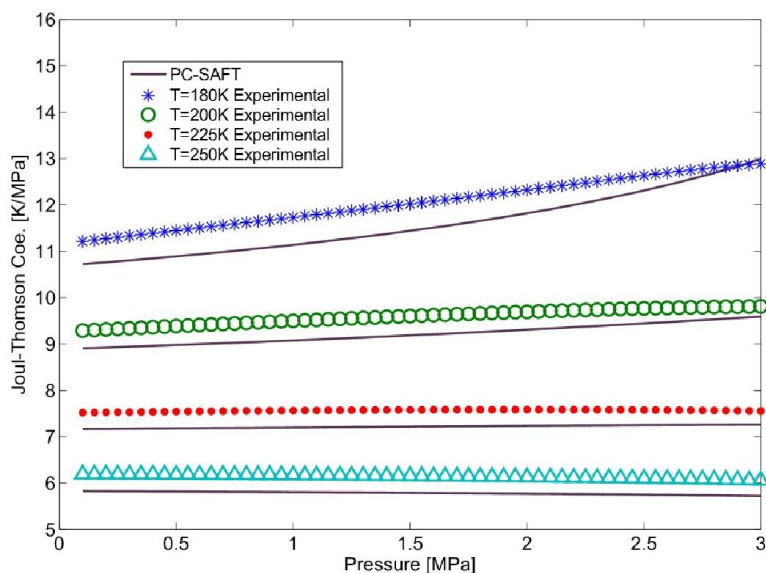
شکل (۴-۳۹) میزان خطا در محاسبه سرعت صوت برای مخلوط چند جزئی در ۴ دمای مختلف

جدول (۴-۲۱) انحراف مطلق میانگین در محاسبه سرعت صوت برای مخلوط چندجزئی

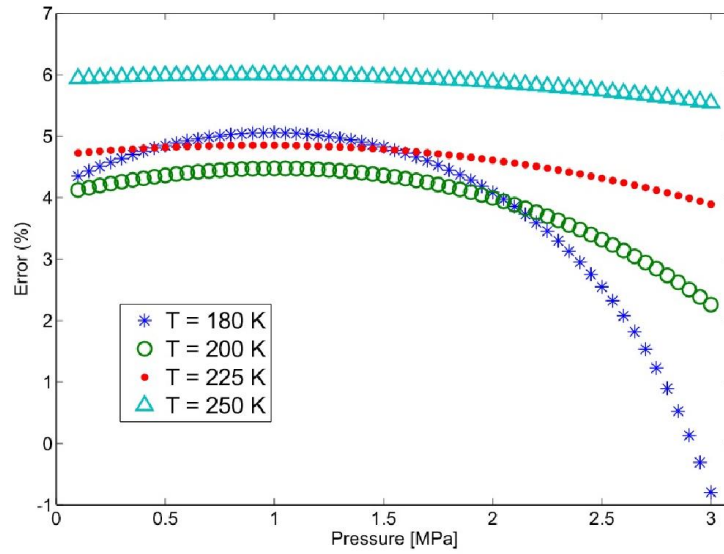
دما (کلوین)	۳۵۰	۳۰۰	۲۷۵	۲۵۰
AAD (%)	۳/۲۲۰۳	۴/۰۲۷۳	۴/۴۲۷۸	۴/۷۷۲۰

۱۰-۴ اعتبارسنجی محاسبات ضریب ژول-تامسون

در این قسمت محاسبات ضریب ژول-تامسون متان خالص برای حالت دما ثابت در شکل (۴-۴۰) آورده شده است. همچنین شکل (۴-۴۱) نشان دهنده درصد خطای این محاسبات در مقایسه با داده های تجربی [۴۹] می باشد. مطابق این شکل، درصد خطا با افزایش دما افزایش می یابد. همچنین به ازای یک دمای ثابت، با افزایش فشار، خطا کاهش پیدا می کند. بیشترین درصد خطا برای حالت دمای ثابت ۱۸۰ کلوین برابر با ۵/۰۵۵۶، دمای ۲۰۰ کلوین برابر ۴/۴۷۴۴، دمای ۲۲۵ کلوین برابر ۴/۸۵۲۷ و دمای ۲۵۰ کلوین برابر با ۵/۹۹۷۰ است. مقادیر انحراف مطلق میانگین در محاسبات این بخش در جدول (۴-۲۲) آورده شده است.



شکل (۴-۴۰) محاسبه ضریب ژول-تامسون برای متان خالص



شکل (۴-۴) میزان خطا در محاسبه ضریب ژول-تامسون برای متان خالص

جدول (۴-۲۲) انحراف مطلق میانگین در محاسبه ضریب ژول-تامسون متان خالص

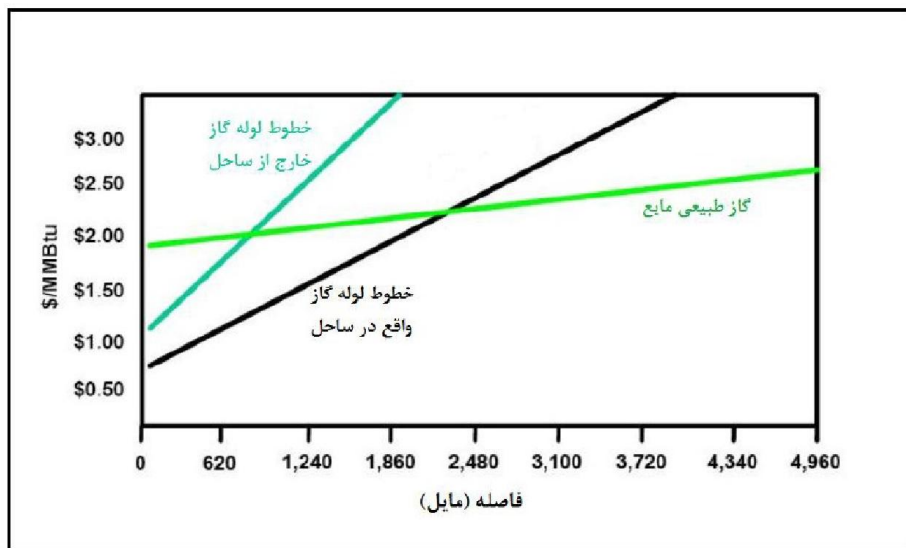
۲۵۰	۲۲۵	۲۰۰	۱۸۰	دما (کلوین)
۵/۸۷۹۳	۴/۶۱۲۹	۳/۹۴۹۶	۳/۹۱۰۵	AAD (%)

۵- فصل پنجم: شبیه سازی سیکل مایع سازی گاز طبیعی

۵-۱ مقدمه

همانطور که در بخش ۱-۱ بیان شد ایران دارای دومین ذخایر گاز طبیعی در جهان می باشد. بخشی از این ذخایر به مصارف داخلی مانند مصارف تجاری، صنعتی، اقتصادی، حمل و نقل و صنایع می رسد. ولی با توجه به عظمت این منبع انرژی، نظریه صادرات آن به سایر کشورها که مورد تقاضای اکثر آن ها نیز می باشد، به میان می آید. صادرات این منبع انرژی به طور کلی به دو روش عمده صورت می گیرد که شامل صادرات بوسیله خط لوله و صادرات پس از مایع سازی گاز طبیعی می باشد. هزینه های مربوط به انجام هر کدام از روش های ذکر شده باعث می شود که نقطه بهینه ای جهت هر کدام از نظریه ها مطرح باشد.

صادرات گاز طبیعی با استفاده از خط لوله نیازمند ساختارهای زیر بنایی از جمله ایجاد خط لوله از نقطه استخراج تا کشور مقصد و ایجاد ایستگاههای تقلیل فشار می باشد که محدودیت هایی را جهت انجام این طرح ایجاد می کند. همچنین با انجام این طرح، تنها دسترسی به کشورهای همجوار میسر خواهد بود و بازارهای بزرگ درخواست کننده این انرژی در شرق آسیا از دست خواهد رفت. بر خلاف انتقال گاز طبیعی بوسیله خط لوله، مایع سازی گاز طبیعی روشی است که با انجام آن حجم گاز طبیعی ششصد برابر کاهش خواهد یافت که موجب می شود که بتوان آن را بوسیله کشتی های مخصوص حمل گاز طبیعی مایع شده به سرتاسر نقاط جهان ارسال نمود. شکل (۵-۱) مسافتی را که در آن انتقال گاز طبیعی با استفاده از روش مایع سازی گاز طبیعی مقرون به صرفه تر از خط لوله می باشد، نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود در شرایطی که مسیر خط لوله در ساحل باشد، در مسافت های بیش از ۲۲۷۰ مایل که معادل حدود ۳۶۵۳ کیلومتر می باشد، استفاده از روش مایع سازی گاز طبیعی مقرون به صرفه تر خواهد بود. با توجه به هزینه های بسیار بالا در مورد ایجاد خط لوله در مسیر دریا، این مقایسه در مسافت های کم تری به سود روش مایع سازی گاز طبیعی خواهد بود که این مسافت تقریباً معادل حدود ۱۳۱۹ کیلومتر می باشد [۵۵].



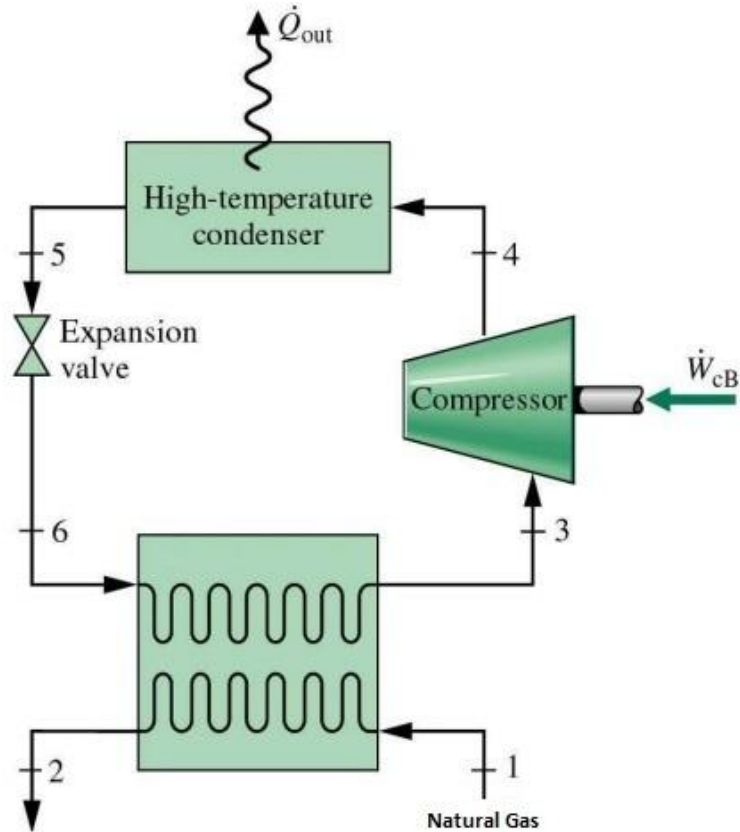
شکل (۱-۵) مقایسه هزینه مربوط به انتقال گاز طبیعی به روش خط لوله و مایع سازی گاز طبیعی [۵۵]

۵-۲ سیکل مایع سازی مورد استفاده

مایع سازی گاز طبیعی به روش های گوناگونی صورت می گیرد که هدف نهایی هر یک از آن ها، کاهش دمای گاز طبیعی تا حدود 160°C می باشد. ولی فرآیند هر کدام از این روش ها با یکدیگر متفاوت است که به طور کلی تفاوت آن ها به تعداد چرخه های سرما ساز، نوع مبدل حرارتی اصلی مورد استفاده، نوع مبرد اعم از خالص بودن و یا مخلوطی از هیدروکربن ها، کمپرسورهای واحد تراکم، نوع گرداننده ها و در نتیجه تمامی این موارد، ظرفیت تولید این واحدها می باشد.

سیکل مورد نظر از سیکل های ساده تولید گاز طبیعی مایع می باشد که از تجهیزات کمی در آن استفاده شده است. همانطور که از شکل (۲-۵) پیداست گاز طبیعی ورودی در دمای 20°C و فشار ۶ بار وارد سیستم می شود و دمای گاز خروجی که به صورت مایع می باشد به حدود 160°C می رسد. همچنین مبرد چرخه ای را طی می کند که طی آن در قسمت کم فشار سیکل، گرما را در مبدل حرارتی از گاز

طبیعی دریافت کرده و پس از افزایش فشار در کمپرسور، گرمای دریافتی را از طریق کندانسور به محیط اطراف می دهد. در سیکل در نظر گرفته شده دمای جریان ۶، -170°C ، نسبت فشار کمپرسور ۷، بازده کمپرسور ۸۰٪، دبی گاز طبیعی ۰/۱ کیلوگرم بر ثانیه و دبی مبرد سیکل ۰/۰۵ کیلوگرم بر ثانیه خواهد بود.



شکل (۲-۵) سیکل مایع سازی گاز طبیعی

۵-۳ نحوه شبیه سازی سیکل مورد نظر

برای شبیه سازی، یک به یک جریان های شماره گذاری شده در سیکل را در نظر گرفته و با توجه به ورودی های مساله که در قسمت قبل بیان شد خواص ترمودینامیکی را در آنها محاسبه می کنیم. روش کار برای هر نقطه به این صورت خواهد بود:

$$\begin{aligned}
 \text{Point 1} &\rightarrow \begin{cases} T_1 = 20^\circ \text{C} \\ P_1 = 6 \text{ bar} \end{cases} \rightarrow h_1 & \text{Point 2} &\rightarrow \begin{cases} T_2 = -160^\circ \text{C} \\ P_2 = 6 \text{ bar} \end{cases} \rightarrow h_2 \\
 \text{Point 6} &\rightarrow \begin{cases} T_6 = -170^\circ \text{C} \\ P_6 = 6 \text{ bar} \end{cases} \rightarrow h_6 & \text{Point 3} &\rightarrow \begin{cases} h_3 = h_6 + \left(\frac{\dot{m}_{\text{NG}}}{\dot{m}_{\text{cycle}}} \right) (h_1 - h_2) \\ P_3 = 6 \text{ bar} \end{cases} \rightarrow T_3, s_3 \\
 \text{Point 4s} &\rightarrow \begin{cases} s_{4s} = s_3 \\ P_{4s} = 42 \text{ bar} \end{cases} \rightarrow h_{4s}, T_{4s} & \text{Point 4} &\rightarrow \begin{cases} h_4 = h_3 + \frac{h_{4s} - h_3}{\eta_{\text{comp}}} \\ T_4 = 42 \text{ bar} \end{cases} \rightarrow T_4 \\
 \text{Point 5} &\rightarrow \begin{cases} h_5 = h_6 \\ P_5 = 42 \text{ bar} \end{cases} \rightarrow T_5
 \end{aligned}$$

لازم بذکر است آنتالپی جریان نقطه ۳ را با بکارگیری قانون اول ترمودینامیک در مبدل حرارتی محاسبه می کنیم. همچنین جریان ۴s یک جریان فرضی است که با فرض ایده ال بودن کمپرسور در نظر گرفته می شود و با داشتن بازده کمپرسور که از رابطه (۱-۵) بدست می آید می توان آنتالپی جریان نقطه ۴ را محاسبه کرد.

$$\eta_{\text{comp}} = \frac{h_{4s} - h_3}{h_4 - h_3} \quad (1-5)$$

۴-۵ نتایج

شبیه سازی سیکل معرفی شده به ازای دو مبرد مختلف انجام شده و توان کمپرسور و ضریب عملکرد سیکل را در هر دو حالت محاسبه و با هم مقایسه کرده ایم. جدول (۱-۵) و جدول (۲-۵) به ترتیب نشان دهنده درصد مولی اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی و مبردهای به کار رفته در سیکل و جدول (۳-۵) و جدول (۴-۵) نتایج حاصل از شبیه سازی با مبرد Ref1 و Ref2 می باشند.

جدول (۱-۵) درصد مولی اجزای گاز طبیعی NG

ماده	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
درصد مولی	۹۰/۳۶۲	۵/۷۳۴	۱/۱۲۴	۰/۱۶۹	۰/۳۰۱	۰/۰۲۹
ماده	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	CO ₂	N ₂
درصد مولی	۰/۰۵۸	۰/۰۳۵	۰/۰۰۸	۰/۰۵۹	۰/۶۴۷	۱/۴۷۴

جدول (۲-۵) درصد مولی اجزای مبرد

ماده	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	N ₂
درصد مولی مبرد Ref1	۹۰	-	-	۱۰
درصد مولی مبرد Ref2	۴۰	۴۰	۱۹	۱

جدول (۳-۵) نتایج حاصل از شبیه سازی سیکل مایع سازی گاز طبیعی با استفاده از مبرد Ref1

شماره جریان	۱	۲	۳	۴s	۴	۵	۶
T [°C]	۲۰	-۱۶۰	-۱۵	۱۳۳	۱۵۹	-۱۷۴	-۱۷۰
P [bar]	۶	۶	۶	۴۲	۴۲	۴۲	۶
ρ [kg/m ³]	۴/۴۷۰۷	۱۶/۰۹	۴/۹۰۶۵	۲۱/۷۹۷	۲۰/۳۶۶	۴۷۸/۱۳	۴۸۶/۹۴
u [kJ/kg]	-۶۹۵/۸۱	-۹۸۵/۱۱	-۱۲۹۲/۲	-۱۰۶۳/۱	-۱۰۱۳/۱	-۱۹۴۹	-۱۹۳۴/۴
h [kJ/kg]	-۷۱۵/۷۰	-۱۱۰/۱۹	-۱۳۱۴/۸	-۱۰۲۴/۵	-۹۵۱/۹۳	-۲۰۸۷/۲	-۲۰۸۷/۲
s [kJ/kgK]	-۱/۶۷۸۹	-۳/۷۵۹۳	-۲/۲۰۰۳	-۲/۲۰۰۳	-۲/۰۵۷۰	-۷/۵۵۲۴	-۷/۴۰۸۲
Cv [kJ/kgK]	۱/۶۲۶۳	۱/۵۶۱۹	۱/۴۹۱۰	۱/۸۴۰۹	۱/۹۱۷۸	۱/۹۴۳۰	۱/۹۳۸۷
Cp [kJ/kgK]	۲/۱۱۸۴	۳/۰۲۴۱	۲/۰۰۵۴	۲/۳۸۲۷	۲/۴۴۹۱	۲/۹۴۶۶	۲/۹۸۴۲
Sos [m/s]	۴۱۵/۱۶	۲۱۰/۴۲	۴۰۴/۲۴	۴۹۶/۳۴	۵۱۱/۴۳	۱۳۴۱	۱۲۷۰/۷
μ_T [K/Mpa]	۴/۶۴۲۱	۳۴/۷۰۷۵	۵/۱۱۷۸	۱/۴۴۳۹	۱/۱۷۳۶	-۰/۵۰۴۶	-۰/۴۸۵۹
$\dot{W}_{\text{Compressor}}$ [kw]	۱۸/۱۴۲۹						
ضریب عملکرد	۲/۱۲۸۸						

جدول (۴-۵) نتایج حاصل از شبیه سازی سیکل مایع سازی گاز طبیعی با استفاده از میرد Ref2

شماره جریان	۱	۲	۳	۴s	۴	۵	۶
T [°C]	۲۰	-۱۶۰	-۱۹	۸۶	۹۸	-۱۷۶	-۱۷۰
P [bar]	۶	۶	۶	۴۲	۴۲	۴۲	۶
ρ [kg/m ³]	۴/۴۷۰۷	۱۶/۰۹	۸/۱۷۴	۴۴/۵۳۴	۴۲/۲۸۶	۶۰۸/۵	۵۹۹/۲۲
u [kJ/kg]	-۶۹۵/۸۱	-۹۸۵/۱۱	-۲۰۷۵/۹	-۱۹۴۱/۷	-۱۹۱۷/۹	-۲۷۸۲/۷	-۲۷۶۷
h [kJ/kg]	-۷۱۵/۷۰	-۱۱۰/۱/۹	-۲۱۴۷/۶	-۲۰۰/۱/۵	-۱۹۶۴/۹	-۲۹۲۰/۱	-۲۹۲۰/۱
s [kJ/kgK]	-۱/۶۷۸۹	-۳/۷۵۹۳	-۳/۵۸۹	-۳/۵۸۹	-۳/۵۱۸	-۷/۳۶۸	-۷/۲۲۲۶
Cv [kJ/kgK]	۱/۶۲۶۳	۱/۵۶۱۹	۱/۳۷۴۹	۱/۸۰۵۰	۱/۸۵۱۱	۱/۷۶۶۴	۱/۷۵۶۹
Cp [kJ/kgK]	۲/۱۱۸۴	۳/۰۲۴۱	۱/۷۴۷۷	۲/۳۲۹۴	۲/۳۴۶	۲/۴۰۶۶	۲/۴۱۵۴
Sos [m/s]	۴۱۵/۱۶	۲۱۰/۴۲	۲۹۶/۲۷	۳۲۲/۴۸	۳۳۱/۵۲	۱۵۵۴/۹	۱۵۱۴/۳
μ_{JT} [K/Mpa]	۴/۶۴۲۱	۳۴/۷۰۷۵	۱۱/۹۸۱	۵/۰۹۶۶	۴/۵۸۹۷	-۰/۵۵۵۴	-۰/۵۵۱۹
$\dot{W}_{Compressor}$ [kw]	۹/۱۳۴۰						
ضریب عملکرد	۴/۲۲۸۵						

با مشاهده و مقایسه نتایج بین دو میرد کاملا مشخص است که توان مصرفی کمپرسور زمانی که از میرد Ref2 در سیکل استفاده می شود، تقریبا نصف زمانی است که از میرد Ref1 استفاده می شود. در نتیجه ضریب عملکرد سیکل دوم، تقریبا ۲ برابر سیکل اول می باشد.

۶- فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۶-۱ نتیجه گیری

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 معادله PC-SAFT انرژی آزاد هلمهولتز محاسبه شد و سپس روابط محاسبه خواص از PC-SAFT استخراج شد تا ارتباط بین این معادله حالت و خواص ترمودینامیکی به وضوح تعیین گردد.

جهت اعتبار سنجی نتایج حاصله، این نتایج 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 فشاری تا ۸۰ 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 حدود ۲۸۰۰ داده معتبر آزمایشگاهی اعتبار سنجی شده است. حاصل این اعتبار سنجی نشان می‌دهد مقدار خطا در محاسبات مربوط به ظرفیت گرمایی و سایر خواص وابسته به آن مانند سرعت صوت و ضریب ژول-تامسون کمی بیشتر از سایر خواص ترمودینامیکی مانند چگالی، ضریب تراکم پذیری، آنتالپی، آنتروپی و انرژی داخلی می‌باشد. اما با این حال، نتایج این اطمینان را می‌دهد که می‌توان خواص ترمودینامیکی هر ترکیب هیدروکربنی را با دقت مناسب مهندسی با استفاده از این معادله حالت محاسبه کرد. در پایان نیز یک نمونه ساده از سیکل مایع سازی گاز طبیعی با استفاده از ۲ میرد متفاوت شبیه سازی و نتایج آن با هم مقایسه شده است.

۶-۲ 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، آلکن ها، گازها، استرها، اترها، مشتقات بنزنی و آروماتیکی، هیدروکربنهای هالوژن دار و حتی سیالات درشت مولکول نظیر پلیمرها نیز قابل استفاده می باشد. ما در این پایان نامه علاوه بر محاسبه خواص آلکان های نرمال و گازهایی همچون نیتروژن و دی اکسید کربن، ترکیب آنها را هم مورد مطالعه قرار دادیم. پیشنهاداتی جهت ادامه روند این مطالعات به صورت زیر ارائه می شود:

- (۱) محاسبه خواص ترمودینامیکی پلیمرها و مواد درشت مولکول
- (۲) محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد آروماتیکی و مشتقات بنزنی
- (۳) بکارگیری یکی دیگر از توابع پتانسیل نظیر لئونارد-جونز، به جای پتانسیل اصلاح شده چاه مربعی موجود در PC-SAFT و مقایسه نتایج.
- (۴) تحلیل نواحی بحرانی و محلولهای دوفازی و اعتبارسنجی نتایج
- (۵) استفاده از دو خاصیت مستقل دیگر به عنوان ورودی به برنامه به جای دما و فشار جهت محاسبه سایر خواص ترمودینامیکی.
- (۶) با توجه به بالاتر بودن مقادیر خطا در محاسبات ظرفیت گرمایی و سایر خواص وابسته به آن مانند سرعت صوت و ضریب ژول-تامسون نسبت به سایر خواص ترمودینامیکی، پیشنهاد می شود روند انجام گرفته در این پایان نامه در مورد این خواص با دیگر اصلاحات معادله حالت SAFT نیز انجام شود و مقایسه نتایج و تعیین برتری های هر یک از معادلات صورت گیرد.

٧- مراجع

- [1] Economides M., Oligney R., Demarchos A. (2001) "Natural Gas: The Revolution is Coming", **J. Petroleum Technology**, 102
- [2] National Iran Gas Company website available at:<http://www.NIGC.ir>.
- [3] Iran International Aluminium Conference 2009 report, 22-23 April, Olympic Hotel, Tehran, Iran, available at: http://iiac20.ir/fa/?page_id=56
- [4] Senegers J.V., Kayser R.F., Perees C.J (2000) "**White H.J. Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures**", ELSEVIER.
- [5] Peng D.Y, Robinson D.B (1976) "A New two-constant equation of state", **Ind. Eng. Chem. Fundam**, 15, 59-64
- [6] Redlich O., Kwong J.N.S. (1949), "on the thermodynamics of solutions: V. An equation of state: Fugacities of gaseous solutions", **Chem. Rev.**, 44, 233-244.
- [7] Soave G. (1972), "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", **Chem. Eng. Sci.**, 27, 1197-1203.
- [8] Valderrama J.O. (1990), "A generalized Patel-Teja equation of state for polar and non-polar fluids and their mixtures", **J. Chem. Eng. Japan**, 23, 87-91.
- [9] Aparicio S., Martínez K.R., Hall (2006), "Thermodynamic properties of light synthetic natural gas mixtures using the RK-PR cubic equation of state", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 3684-3692.
- [10] Daimler N. Justo-García, Fernando García-Sánchez, Néstor L. Díaz-Ramírez, Enrique Díaz-Herrera. (2010), "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, 92-96.
- [11] Ward A. Burgess, Deepak Tapriyal, Bryan D. Morreale, Yue Wu, Mark A. McHugh, Hseen Baled, Robert M. Enick. (2012), "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, 55-66.
- [12] Martin Wendland, Bahaa Saleh, and Johann Fischer. (2004), "Accurate Thermodynamic Properties from the BACKONE Equation for the Processing of Natural Gas." **Energy & Fuels**, 18, 938-951.

- [13] Nasrifar Kh., Bolland O. (2006) "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**, 253-266.
- [14] M. Farzaneh-Gord M., Khamforoush A., Hashemi S., Pourkhadem Namin H. (2010) "Computing thermal properties of Natural gas by utilizing AGA8 EOS", **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, 1, 20-24.
- [15] 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).
- [16] 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).
- [17] Senol, Ilke. (2011) "Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions", **World Academy of Science, Engineering and Technology**, 59.
- [18] Diamantonis Nikolaos I., Ioannis G. Economou. (2011) "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**, 3334-3343.
- [19] Aparicio-Martínez, Santiago, and Kenneth R. Hall. (2007) "Use of PC-SAFT for Global Phase Diagrams in Binary Mixtures Relevant to Natural Gases. 1. N-Alkane + n-Alkane.", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 273-284.
- [20] Aparicio-Martínez, Santiago, and Kenneth R. Hall. (2007) "Use of PC-SAFT for Global Phase Diagrams in Binary Mixtures Relevant to Natural Gases. 2. N-Alkane + Other Hydrocarbons.", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 285-290.
- [21] Aparicio-Martínez, Santiago, and Kenneth R. Hall. (2007) "Use of PC-SAFT for Global Phase Diagrams in Binary Mixtures Relevant to Natural Gases. 3. Alkane + Non-Hydrocarbons.", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 291-296.

[۲۲] روزبهنای م، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "تعیین دقیق خواص ترمودینامیکی ترکیبات

هیدروکربنی (شامل گاز طبیعی) در فازهای متفاوت با معادله حالت PC-SAFT"، دانشکده مهندسی

مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

- [23] Liang X., Yan W., Thomsen K., Kontogeorgis G.M. (2014) "On petroleum fluid characterization with the PC-SAFT equation of state", **Fluid Phase Equilibria** 375, 254-268
- [24] Saajanlehto M., Alopaeus V. (2014) "Heavy oil characterization method for PC-SAFT", **Fuel** 133, 216-223
- [25] Lampe M., Kirmse C., Sauer E., Stavrou M., Gross J., Bardow A. (2014) "Computer-aided Molecular Design of ORC Working Fluids using PC-SAFT", **Computer Aided Chemical Engineering** 34, 357-362
- [26] Lubarsky H., Polishuk I. (2015) "Implementation of the critical point-based revised PC-SAFT for modelling thermodynamic properties of aromatic and haloaromatic compounds", **The Journal of Super critical Fluids** 97, 133-144
- [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] Mc Quarrie D.A (1976) "**Statistical Mechanics**", Harper Collins Publisher.
- [29] Ohtaki H. (2003) "Effects of temperature and pressure on hydrogen bonds in water and in formamide", **J. Mol. Liquids** 103-104, 3-13
- [30] Chaplin, M.F. (1999) "A proposal for the structing of water" **Biophysical Chemistry** 83, 211-221
- [31] Chapman, W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M. (1990) "New Reference Equation of State for Associating Liquids", **Ind. Eng.Chem. Res.** 29, 1709.
- [32] Chapman W.G., Jackson G., Gubbins K.E. (1988) "Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites", **Mol. Phys.** 65, 1057.
- [33] Huang S.H., Radosz M. (1991) "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules: Extensions to Fluid Mixtures", **Ind. Eng. Chem. Res.** 30, 1994.
- [34] Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J., (2000) "**Equation of State for Fluid Mixtures**", Part II, ELSEVIER, New York.
- [35] Carnahan N.F., Starling K.E., (1969) **J. Chem. Phys.** 51, 635.
- [36] Gross J., G. Sadowski G. (2002) "Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems", **Ind. Eng. Chem. Res.** 41, 5510–5515.

- [37] Gross J., Spuhl O., Tumakaka F., Sadowski G. (2003) "Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State", **Ind. Eng. Chem. Res.** 42, 1266 – 1274.
- [38] Karakatsani E.K., Spyriouni T., Economou I.G. (2005) "Extended SAFT Equations of State for Dipolar Fluids", **AIChE. J.** 51, 2328–2342.
- [39] Karakatsani E.K., Economou I.J., (2006) "Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory Extended to Dipolar and Quadrupolar Molecular Fluids", **J. Phys. Chem. B.** 110, 9252–9261.
- [40] Kleiner M., Gross J. (2006) "An Equation of State Contribution for Polar Components: Polarizable Dipoles", **AIChE J.** 52, 1951–1961.
- [41] Gross J., Vrabec J. (2006) "An Equation of State Contribution for Polar Components: Dipolar Molecules", **AIChE J.** 52, 1194–1204.
- [42] Gross J. (2005) "An Equation of State Contribution for Polar Components: Quadrupolar Molecules", **AIChE J.** 51, 2556–2568.
- [43] Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. (1971) "Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres", **J. Chem. Phys.** 54, 1523.
- [44] Barker J. A., Henderson D. (1967) "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids", **J. Chem. Phys.** 47, 4714.
- [45] Scalabrin G., Marchi P., Bettio L., Richon D. (2006) "Enhancement of the extended corresponding states techniques for thermodynamic modeling. II. Mixtures." **International Journal of Refrigeration**, 1195-1207.
- [46] De Villiers A.J., Schwarz C.E., Burger A.J., Kontogeorgis G.M. (2013) "Evaluation of the PC-SAFT, SAFT and CPA equations of state in predicting derivative properties of selected non-polar and hydrogen-bonding compounds", **Fluid phase equilibria** 338, 1-15

[۴۷] رهبری ح. ر، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی با استفاده

از معادله حالت AGA8"، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

- [48] Gernet J., Jager A., Span R. (2014) "Calculation of phase equilibria for multi-component mixtures using highly accurate Helmholtz energy equations of state", **Fluid phase equilibria** 375, 209-218

- [49] National Institute of Standards and Technology (NIST). Available at: <http://www.nist.gov>
- [50] Hwang C.A., Simon P.P., Hou H., Hall K.R., Holste J.C., Marsh K.N. (1997) "Burnett and pycnometric (p,V,T) measurements for natural gas mixtures", **J. Chem. Thermodynamics** 29, 1455-1472
- [51] Mayrath J.E., Magee J.W. (1989) "Measurements of molar heat capacity at constant volume: $C_{vm}\{xCH_4+(1-x)C_2H_6\}$ ", **J Chem. Thermodynamics** 21, 499-513.
- [52] Ernst G., Keil B., Wirbser H. (2001) "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**, 601-613.
- [53] Estela-Uribe J.F., Trusler J.P.M., Chamorro C.R., Segovia J.J., Martin M.C., Villamanan M.A. (2006) "Speeds of sound in $\{(1-x)CH_4+xN_2\}$ with $x= (0.10001, 0.19999, \text{ and } 0.5422)$ at temperatures between 170 K and 400 K and pressures up to 30 Mpa", **J. Chem. Thermodynamics** 38, 929-937
- [54] Costa Gomes M.F., Trusler J.P.M. (1998) "The speed of sound in two methane-rich gas mixtures at temperatures between 250 K and 350 K and at pressures up to 20 Mpa", **J. Chem. Thermodynamics** 30, 1121-1129

[۵۵] علی اکبری سامانی ع، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی فنی اقتصادی واحد

مایع سازی گاز طبیعی و راهکارهای کاهش هزینه"، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه

صنعتی شاهرود

Abstract

Thermodynamic properties have a wide influence in fluid process analysis and phase change processes like Liquefaction of hydrocarbons. Therefore exact calculating of thermodynamic properties in different phases and specially in equilibrium state is so important. Measuring devices can measure some of properties, but they can't be useful in other properties like internal energy, enthalpy, entropy and complex mixture properties. Therefore we have to use equations of state. Equation of state is the cheapest way 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. Average Absolute Deviation (AAD) of this calculation is 0.9474 for density, 0.6141 for compression factor, 0.4358 for enthalpy, 0.3512 for entropy, 0.5500 for internal energy, 2.6961 for heat capacity in constant volume, 2.2690 for heat capacity in constant pressure, 4.5724 for speed of sound and 4.5881 for Joule-Thomson coefficient.

This results show that PC-SAFT EOS has high accuracy calculation thermodynamic properties of simple and complex mixture like natural gas in different phases conditions. In this study we try to calculate thermodynamic properties in a wide temperature and pressure range (Specially at high pressure and low temperature). After we had found that our results of PC-SAFT are acceptable, we simulated a sample of natural gas Liquefaction cycle.

Keywords:

Thermodynamic Properties – Statistical Thermodynamic – PC-SAFT Equation of State – Two Phases Equilibrium



**Shahrood University
Faculty of Mechanical Engineering**

**Developing an In-home Software For Determining
Thermodynamics Properties of Hydrocarbons Mixture
And Refrigerants In Different Phases And Simulation
Of a Sample of Natural Gas Liquefaction Cycle**

Thesis

Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science (M.Sc)

Saeed Ghasemi

Supervisors

**Dr. M. Farzaneh-Gord
Dr. A. Jabbari Moghadam**

February 2015