

## ارائه روش جدید برای محاسبه نسبت تعادل در فرایندهای جداسازی مخلوطهای غیر ایده آل هیدروکربنی چند جزئی

آرمان شفیعی فسقندیس<sup>۱\*</sup>، محمد رضا امید خواه<sup>۲</sup>

۱. کارشناس ارشد پژوهش و فناوری شرکت ملی پالایش و پخش فراورده های نفتی ایران، ( shafiee@niordc.ir ) \*

۲. دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

### چکیده

در این مقاله صحت معادله جدید ارائه شده، که منشاء کاملاً تئوریک دارد و برای محاسبه نسبت تعادل اجزاء مخلوط هیدروکربنی غیر ایده آل چند جزئی در سیستم دو فاز (مایع - بخار) به کار می رود، بررسی می گردد. معادله مورد نظر بر اساس نظریه جدید یکی از دانشمندان معاصر مبنی بر اینکه، اکتیویته همان مینیمم حجم ترمودینامیکی می باشد، ارائه شده است. رابطه ای نیز برای محاسبه مینیمم حجم ترمودینامیکی موجود می باشد که مبنای متدولوژی این مقاله قرار گرفته است. معادله جدید ارائه شده برای نمونه در فرایند تبخیر آبی استفاده گردید و نتایج محاسبات بر مبنای آن، با ارقام نسبت تعادل استخراج شده از یک نمودار نیمه تجربی و نتایج شبیه سازی با نرم افزار Aspen Plus بمنظور تایید صحت و کاربرد معادله جدید مقایسه گردیده است.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله :

دریافت ۱۰ خرداد ۱۳۸۸

دریافت پس از اصلاحات ۴ اسفند ۱۳۸۸

پذیرش نهایی ۱۵ اردیبهشت ۱۳۸۹

کلمات کلیدی :

ترمودینامیک

ماکروسول

نسبت تعادل

تبخیر آبی

## ۱- مقدمه

فرایندهای جداسازی مخلوطهای هیدروکربنی چند جزئی مانند مواد نفتی یکی از مهمترین و کاربردی ترین فرایندها در صنعت پتروشیمی، پالایش نفت و گاز به حساب میآیند. روشهای محاسبه فرایندهای جداسازی مخلوطهای هیدروکربنی غیر ایده آل چند جزئی، به نسبت تعادل<sup>۱</sup> فازها بستگی دارد.

نسبت کسر مولی سازنده  $i$  در فاز بخار به کسر مولی آن در فاز مایع را نسبت تعادل می نامند که تابعی است از دما، فشار و غلظت. اگر نسبت تعادل بستگی به غلظت نداشته باشد، آن را ثابت تعادل<sup>۲</sup> می نامند [۱].

نسبت تعادل فازهای سیستم غیر ایده آل بر پایه مفاهیم نیمه تجربی پایه ریزی شده است که با اشتراک ضرایب کمکی مانند ضریب فعالیت و فوگاسیته می توان به صورت غیر ایده آل محاسبه کرد. محاسبه و تعیین این ضرایب کمکی برای برشهای نفتی بر اساس ترمودینامیک، به صورت تئوری امکان پذیر نمی باشد. برای همین منظور مدل‌های ریاضی گوناگونی برای گروههای مختلف مواد ارائه شده که منشاء تئوریک ندارند و بر اساس یک سری داده های تجربی و معادلات حالت گوناگون به صورت پیچیده ارائه گردیده است. که نرم افزارهایی مانند هایسیس<sup>۳</sup>، Aspen و نیز از این گونه معادلات استفاده می کنند. در علوم کاربردی و صنعت برای تسهیل در محاسبه نسبت تعادل برشهای نفتی، یک سری مدل‌های ریاضی تجربی نیز ارائه شده که بر اساس آنها دیاگرامهای گوناگونی برای برخی از هیدروکربنهای مشخص نیز تنظیم گردیده که این مدلها و دیاگرامها به دپریستر<sup>۴</sup> [۲]، هاددن<sup>۵</sup> [۳]، وین<sup>۶</sup> [۴]، براون<sup>۷</sup> [۵] و غیره، مشهورند و تمام آنها نیز منشاء تئوریک نداشته و بر اساس داده های تجربی مدل سازی شده اند. تمام مدل‌های موجود

برای یک گروه مواد و یا برش نفتی خاص در محدوده شرایط مشخص، اختصاص داده شده است و مدل ریاضی واحدی جهت محاسبه نسبت تعادل غیر ایده آل که همزمان منشاء تئوریک نیز داشته باشد وجود ندارد. در این مقاله با معرفی معادله جدید ضرایب فوگاسیته و بر اساس آنها، با ارائه مدل جدید برای محاسبه نسبت تعادل که بر پایه مفاهیم نو پای ترمودینامیک غیر محلی پایه ریزی گردیده، به بررسی حل این مشکل پرداخته شده است.

معادله جدید ارائه شده برای مثال در فرایند تبخیر آبی (ناگهانی) مورد استفاده قرار گرفته و نتایج بدست آمده از محاسبات با مقادیر نسبت تعادل استخراج شده از یک نمودار نیمه تجربی و همچنین نتایج شبیه سازی با نرم افزار هایسیس و اسپن پلاس<sup>۸</sup> مقایسه گردیده تا به صحت معادله ارائه شده پی برده شود.

## ۲- متدولوژی

این تحقیق بر اساس مفاهیم جدید ترمودینامیک پایه ریزی شده است که به عبارت دیگر نسخه غیر محلی ترمودینامیک کلاسیک<sup>۹</sup> نامیده می شود [۶].

ترمودینامیک غیر محلی بر اساس فرضیه آنتروپی کوانتومی بنا شده و اینگونه فرض می گردد که آنتروپی، گسسته<sup>۱۰</sup> یعنی کوانتومی می باشد و هر کوانت آن برابر ثابت بلچمن است. با ترمودینامیک غیر محلی می توان در مراجع [۶،۷] به صورت کامل آشنا شد، و در این مقاله فقط به این مسئله کفایت می کنیم که فرضیه فوق، از وجود حجم مشخصی جهت مجموعه ذرات زودگذر صحبت به میان می آورد که این حجم همان مرز بین سطح میکرو و ماکرو است. به عبارت دیگر این حجم همان مینیمم حجم ترمودینامیکی است که خصوصیات سیستم ظاهر می گردد. حجم مذکور در مرجع [۷] به زبان انگلیسی ماکروسل<sup>۱۱</sup> نامگذاری گردیده است که در ادامه این مقاله نیز به صورت

<sup>1</sup> Kvalue<sup>2</sup> Equilibrium constant<sup>3</sup> Hysys<sup>4</sup> DePreister<sup>5</sup> Hadden<sup>6</sup> Winn<sup>7</sup> Brown<sup>8</sup> Aspen Plus<sup>9</sup> Nonlocal version of classical thermodynamics<sup>10</sup> Discrete<sup>11</sup> Macrocell

### ۳- مدل جدید برای محاسبه نسبت تعادل

پروفسور مایکوف<sup>۱</sup>، یکی از دانشمندان معاصر روسی، در چهارچوب ترمودینامیک غیر محلی این فرضیه را ارائه نموده است که احتمالاً مینیمم حجم ترمودینامیکی در تئوری محلولها معادل اکتیویته<sup>۲</sup> می باشد [۹].

فرضیه فوق بیانگر این است که برای تصور سیستم غیر ایده آل، در حالت کلی لازم است که بین کسر مولی<sup>۳</sup> جزء *i* محلول با کسر مینیمم حجم ترمودینامیکی ترمودینامیکی (کسر ماکروسل<sup>۴</sup>) هر یک از اجزاء تشکیل تشکیل دهنده آن رابطه ای برقرار گردد.

بنابراین بر اساس این فرضیه رابطه ای بین کسر مولی جزء *i* در فاز بخار و مایع  $(x_i, y_i)$  با کسر مینیمم حجم ترمودینامیکی در فازهای مذکور  $(x_i^o, y_i^o)$  در محلول ایجاد گردید. که بعد از برقراری ارتباط بین کسر مولی و کسر مینیمم حجم ترمودینامیکی در فاز های بخار و مایع عبارات زیر به دست آمد [۱۰، ۱۱]:

$$\phi_{xi} = \frac{x_i^o}{x_i} = \left( \sum_{n=1}^{n=m} x_n a_{ni} \right)^{-1}, \quad (i = \overline{1, m}) \quad (2)$$

$$\phi_{yi} = \frac{y_i^o}{y_i} = \left( \sum_{n=1}^{n=m} y_n b_{ni} \right)^{-1} \quad (3)$$

به عبارت دیگر  $\phi_{xi}$  و  $\phi_{yi}$  معادل ضرایب فوگاسیته جزء *i* در فاز مایع و بخار می باشند و در اصطلاح ترمودینامیک غیر محلی ضرایب فعالیت نامیده می شوند. جزئیات کامل مراحل دستیابی به عبارات ۲ و ۳ در مراجع [۹، ۱۰] ارائه گردیده است.

در عبارات (۲) و (۳)،  $a_{ni} = (M_n/M_i)(\rho_i^x/\rho_n^x)$  و  $b_{ni} = P_i z_n / P_n z_i$  می باشند.

موردی از این اصطلاح استفاده خواهد شد. اندازه ماکروسل فقط به دما بستگی داشته و با رابطه زیر محاسبه می گردد [۶]:

$$V = (4/3)\pi r^3 = (\pi/6)(c\hbar/kT)^3 \quad (1)$$

$$r = c\Delta t = c\hbar/2kT$$

$$\Delta t = \hbar/2kT$$

نحوه بدست آمدن عبارت (۱) در ماخذ [۶] به مشروح بیان گردیده است.

به عنوان مثال در دمای ۳۰۰ درجه کلونین، شعاع ماکروسل ۳/۸ میکرون می باشد و مینیمم محدوده زمانی ماکروسکوپی گسسته برابر  $\Delta t = 1/27 \times 10^{-14}$  ثانیه است. ناگفته نماند که بر خلاف تئوری کلاسیک در ترمودینامیک غیر محلی زمان به صورت گسسته محسوب می شود و از زمان نیوتونی تبعیت نمی کند [۶].

یکی از خصوصیات قابل توجه ماکروسل از دیدگاه مبحث فیزیکی این است که از یک سو ماکسیمم حجم میکروسکوپی و از سوی دیگر مینیمم حجم ماکروسکوپی به حساب می آید. لذا قوانین سطوح ماکرو و میکرو در آن واحد برای آن برقرار می باشند. از این روست که ثابت پلانک در سطح ماکروسکوپی و ثابت بلچمن در سطح میکروسکوپی پدیدار می گردند [۸].

همانگونه که از عبارت (۱) به وضوح مشاهده می شود فازهای بخار و مایع در حال تعادل، که در دماهای یکسان قرار دارند باید اندازه مینیمم حجم های ترمودینامیکی یا همان اندازه ماکروسلهای یکسانی داشته باشند.

بنابراین، از ویژگی های اصلی مینیمم حجم ترمودینامیکی (ماکروسل ها) در تئوری نسخه غیر محلی ترمودینامیک کلاسیک این است که اندازه ماکروسل های موجود در فازهای متفاوت یک محلول چند جزئی که در دمای ثابت و حالت تعادل ترمودینامیکی قرار دارند، یکسان می باشد.

<sup>1</sup> Professor Victor Maikov  
<http://www.chronos.msu.ru/biographies/maykov.html>

<sup>2</sup> Activity

<sup>3</sup> Mole fraction

<sup>4</sup> Macrocell fraction

مایع در حالت تعادل که دما و فشار ثابت می باشد، فوگاسیته جزء  $i$  در هر دو فاز یکسان است [۱۵، ۲].

#### ۴- کاربرد نسبت تعادل جدید در محاسبات تبخیر آبی

قبلاً<sup>۱</sup> توسط یکی از مولفین این مقاله، بر اساس آنتروپی شانون<sup>۱</sup> [۱۳] و فارمالیزم جینس<sup>۲</sup> [۱۴] معادلاتی برای محاسبه فرایند تبخیر آبی بدست آمده که کاملاً<sup>۲</sup> منشاء تئوریک داشته و فرم نهایی آن معادلات به صورت زیر ارائه شده بود [۱۰].

$$y_i = F_i / [e_y + (1 - e_y)K_i^{-1}], \quad (i = \overline{1, m}) \quad (7)$$

$$x_i = F_i / [(1 - e_y) + e_y K_i], \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^{i=m} \frac{F_i}{e_y + (1 - e_y)K_i^{-1}} = 1 \quad (9)$$

معادلات فوق به صورت اتفاقی با روش محاسبه فرایند تبخیر آبی مشهور که بر اساس ترمودینامیک کلاسیک ارائه شده و در اکثر منابع [۱۶، ۱۵، ۲] به آنها اشاره گردیده، شباهت داشته و همانند آنها می باشند. از عبارت (۶) مقدار  $(K_i)$  را در معادلات ۷ تا ۹ جایگزین میکنیم که فرم گسترده  $(K_i)$  به صورت زیر می باشد:

$$K_i = \left[ \sum_{n=1}^{n=m} y_n \left( \frac{P_i z_n^y}{P_n z_i^y} \right) \right] / \left[ \sum_{n=1}^{n=m} x_n \left( \frac{M_n \rho_i^x}{M_i \rho_n^x} \right) \right] \quad (10)$$

سپس با استفاده از معادلات (۷) تا (۹) و با استفاده از نسبت تعادل (۱۰) محاسبات فرایند تبخیر آبی را برای دو مثال انجام می دهیم. جهت سهولت کار، یک برنامه کامپیوتری ساده نیز تهیه گردیده که در محاسبات مورد

در محاسبات فرایندی پالایش نفت و گاز، اطلاعات مربوط به وضعیت تعادل فازهای گاز و مایع نقش مهمی را ایفا می کنند.

ساده ترین رابطه برای مقدار ثابت تعادل از مدل حالت ایده آل برای مایع و بخار یعنی تبعیت از قانون راول و دالتون بدست می آید [۱]:

$$y_i P = x_i p_i \\ K_i = y_i / x_i, \quad (4)$$

که بر اساس قانون راول و دالتون برای سیستم های ایده آل عبارت مشهور زیر ارائه گردیده است [۱۲]:

$$K_i^* = p_i / P,$$

برای در نظر گرفتن سیستم غیر ایده آل از ضرایب فعالیت و فوگاسیته استفاده می گردد که توضیحات لازم در این خصوص در مقدمه داده شد.

در این تحقیق برای در نظر گرفتن سیستم غیر ایده ال از عبارت (۲) و (۳) مقادیر  $y_i$  و  $x_i$  را در عبارت (۴) جایگزین می کنیم که رابطه زیر بدست می آید:

$$K_i = (y_i^\circ / \phi_{yi}) / (x_i^\circ / \phi_{xi}) \quad (5)$$

همانگونه که در بخش متدولوژی اشاره شد فازهای متفاوت در حال تعادل در دماهای یکسان باید دارای مینیم حجم های ترمودینامیکی یکسانی باشند. پس با توجه به این موضوع بر اساس نسخه غیر محلی ترمودینامیک کلاسیک می توان  $y_i^\circ = x_i^\circ$  در نظر گرفت. و در نتیجه رابطه (۵) به صورت زیر در می آید که تناسب بدست آمده همان معادله جدید برای محاسبه نسبت تعادل سیستمهای غیر ایده آل می باشد.

$$K_i = \frac{\phi_{xi}}{\phi_{yi}} = \frac{\left( \sum_{n=1}^{n=m} x_n a_{ni} \right)^{-1}}{\left( \sum_{n=1}^{n=m} y_n b_{ni} \right)^{-1}}, \quad (i = \overline{1, m}) \quad (6)$$

از دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک،  $y_i^\circ$  و  $x_i^\circ$  معادل فوگاسیته جزء  $i$  در فاز بخار و مایع می باشند. از نقطه نظر ترمودینامیک کلاسیک نیز برای فازهای بخار و

<sup>1</sup> Shannon entropy

<sup>2</sup> Jaynes formalism

ارائه روش جدید برای محاسبه نسبت تعادل در فرایندهای جداسازی مخلوطهای غیر ایده آل هیدروکربنی چند جزئی

#### ۵-۱-۱- محاسبات با روش جدید ارائه شده.

در این قسمت با استفاده از معادلات جدید ارائه شده و داده های جدول (۱) محاسبات فرایند تبخیر آبی انجام می شود که نتایج محاسبات در جدول (۲) و (۳) نشان داده شده است.

جدول (۳): نتایج محاسبات تبخیر آبی مخلوط غیر ایده آل به روش جدید ارائه شده

DePriester, (e=۰/۶۱۵۷۰)				
No	$F_i$	$y_i$	$x_i$	$K_i$
۱	۰/۲	۰/۲۸۶۴۴	۰/۰۶۱۵۱	۴/۶
۲	۰/۱	۰/۱۲۵۳۹	۰/۰۵۹۳۲	۲/۱
۳	۰/۳	۰/۳۰۱۵۵	۰/۲۹۷۵۱	۱/۰۱
۴	۰/۴	۰/۲۸۶۶۱	۰/۵۸۱۶۷	۰/۴۹

جدول (۴): نتایج شبیه سازی توسط نرم افزار اسپن پلاس با فرض رفتار ایده آل

DePriester, (e=۰/۶۵۱۵۶)				
No	$F_i$	$y_i$	$x_i$	$K_i$
۱	۰/۲	۰/۲۸۱۵۲	۰/۰۴۷	۵/۹۲
۲	۰/۱	۰/۱۲۵۹۱	۰/۰۵۲	۲/۴۴
۳	۰/۳	۰/۳۰۶۲۲	۰/۲۸۸	۱/۰۶
۴	۰/۴	۰/۲۸۶۳۵	۰/۶۱۳	۰/۴۷

جدول (۵): نتایج شبیه سازی توسط نرم افزار اسپن پلاس با معادله حالت پنگ رابینسون

Peng Robinson, (e=۰/۶۴۹۵۵)				
No	$F_i$	$y_i$	$x_i$	$K_i$
۱	۰/۲	۰/۲۸	۰/۰۵۳	۵/۳۰
۲	۰/۱	۰/۱۲	۰/۰۵۵	۲/۲۸
۳	۰/۳	۰/۳۱	۰/۲۸۹	۱/۰۶
۴	۰/۴	۰/۲۹	۰/۶۰۳	۰/۴۸

استفاده قرار گرفته است. محاسبات در دو مرحله صورت می پذیرد، در مرحله اول سیستم ایده آل در نظر گرفته میشود که از رابطه  $K_i^* = p_i / P$  استفاده می گردد و در مرحله دوم سیستم غیر ایده آل در نظر گرفته شده و رابطه (۱۰) به کار برده می شود.

#### ۵- مثالها

#### ۵-۱- مثال اول: محاسبات فرایند تبخیر آبی

#### مخلوط هیدروکربنی چهار جزئی

در این مثال یک مخلوط چهار جزئی هیدروکربنی در نظر گرفته شده که مشخصات آن در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول (۱): مشخصات مخلوط هیدروکربنی چهار جزئی

No	Feed	$P_i @ 100 [^{\circ}C]$ [MPa]	$M_i$	$\rho_i^{100}$ [kg/m <sup>3</sup> ]
۱	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	۰/۵۹۲	۷۲/۱۵	۵۳۶/۶
۲	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	۰/۲۴۴	۸۶/۱۷	۵۸۱/۹
۳	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	۰/۱۰۶	۱۰۰/۲	۶۱۳/۱
۴	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	۰/۰۴۷	۱۱۴/۲	۶۳۷/۵

محاسبات فرایند تبخیر آبی در دمای  $100 [^{\circ}C]$  و فشار  $0.1 [MPa]$  به روش جدید و با نرم افزارهای هایسیس و اسپن پلاس و همچنین به روش دپریستر انجام شده که نتایج محاسبات در جدول (۲) تا (۸) نمایش داده شده است.

جدول (۲): نتایج محاسبات فرایند تبخیر آبی به روش جدید با فرض رفتار ایده آل

Ideal, (e=۰/۶۵۴۵۴)				
No	$F_i$	$y_i$	$x_i$	$K_i$
۱	۰/۲	۰/۲۸۰۵	۰/۰۴۷۴	۵/۹۲
۲	۰/۱	۰/۱۲۵۶	۰/۰۵۱۵	۲/۴۴
۳	۰/۳	۰/۳۰۵۹	۰/۲۸۸۶	۱/۰۶
۴	۰/۴	۰/۲۸۷۸	۰/۶۱۲۵	۰/۴۷

جدول (۸): نتایج محاسبات با روش دپریستر

No	$F_i$	De Priester, ( $e=0.0848$ )		
		$y_i$	$x_i$	$K_i$ , [2]
۱	۰/۲	۰/۲۹۰	۰/۰۶۰	۴/۸
۲	۰/۱	۰/۱۲۷	۰/۰۵۸	۲/۲
۳	۰/۳	۰/۳۰۰	۰/۳۰۲	۰/۹۹
۴	۰/۴	۰/۲۸۲	۰/۵۷۹	۰/۴۹

### ۲-۵- مثال دوم: محاسبات فرایند تبخیر آبی مخلوط هیدروکربنی نوزده جزئی

مثال دوم که از مرجع [۱۸] برداشته شده، مخلوطی است ۱۹ جزئی، که از اجزاء هیدروکربنی و برشهای نفتی تشکیل شده است. محاسبات فرایند تبخیر آبی در دمای [°C] ۱۲۰ و فشار [MPa] ۰/۳ با روش جدید ارائه شده و همچنین نرم افزار اسپن پلاس انجام شده است.

مشخصات مخلوط ۱۹ جزئی که به عنوان داده های محاسبات فرایند تبخیر آبی به کار برده شده در جدول (۹) نشان داده شده است.

نتایج محاسبات در جداول (۱۰) تا (۱۲) نشان داده شده که در ستون اول جداول، اعداد ۱ تا ۱۹ نشانگر اجزاء تشکیل دهنده مخلوط به ترتیب ستون دوم جدول (۹) میباشند.

جهت مقایسه مقادیر نسبت تعادل و کسر بخار حاصله از نتایج محاسبات به روش جدید با منابع معتبر، عملیات شبیه سازی فرایند تبخیر آبی مخلوط مذکور با نرم افزار اسپن پلاس در همان شرایط فرایندی با معادلات حالت مختلف به انجام رسیده، که نتایج در جدول (۱۲) نشان داده شده است.

### ۲-۱-۵- محاسبات توسط نرم افزار اسپن پلاس

در این قسمت به کمک نرم افزار مذکور و با استفاده از معادلات حالت مختلف محاسبات فرایند تبخیر آبی انجام می شود که نتایج در جداول (۴) تا (۶) نشان داده شده است.

جدول (۶): نتایج شبیه سازی با نرم افزار اسپن پلاس و معادله حالت گرایسون<sup>۱</sup>

No	$F_i$	Grayson, ( $e=0.58772$ )		
		$y_i$	$x_i$	$K_i$
۱	۰/۲	۰/۳۰۰۳۴	۰/۰۵۶۹۵۸	۵/۲۷
۲	۰/۱	۰/۱۲۹۷۸	۰/۰۵۷۵۵۳	۲/۲۵
۳	۰/۳	۰/۳۰۰۷۱	۰/۲۹۸۹۹	۱/۰۱
۴	۰/۴	۰/۲۶۹۱۷	۰/۵۸۶۵۰	۰/۴۶

جدول (۷): نتایج شبیه سازی با نرم افزار هایسیس و معادله حالت پنگ رابینسون

No	$F_i$	Grayson, ( $e=0.63955$ )		
		$y_i$	$x_i$	$K_i$
۱	۰/۲	۰/۲۸۲۴۲۵	۰/۰۵۳۷۴۹	۵/۲۵
۲	۰/۱	۰/۱۲۵۶۵۸	۰/۰۵۴۴۷۴	۲/۳
۳	۰/۳	۰/۳۰۴۷۶۳	۰/۲۹۱۵۵۰	۱/۰۴
۴	۰/۴	۰/۲۸۷۱۵۴	۰/۶۰۰۲۲۷	۰/۴۸

### ۳-۱-۵- محاسبات توسط نرم افزار هایسیس

با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون محاسبات فرایند تبخیر آبی بوسیله نرم افزار مذکور انجام شده که نتایج در جدول (۷) نشان داده شده است.

### ۴-۱-۵- محاسبات به روش دپریستر

با استفاده از دیاگرام دپریستر از مرجع [۲] و استخراج نسبتهای تعادل از آن، محاسبات فرایند تبخیر آبی به عمل آمده که نتایج در جدول (۸) نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Grayson

جدول (۹): مشخصات مخلوط نوزده جزئی [۱۸]

№	$F_i$	$P_i$ [MPa]	$M_i$	$\rho_i^{120}$
				[kg/m <sup>3</sup> ]
۱	نرمال بوتان	۲/۲۱۷	۵۸	۴۷۸/۸
۲	ایزوبوتان	۲/۸۴۳	۵۸	۵۱۹/۶
۳	نرمال پنتان	۰/۹۰۶	۷۲	۵۲۶/۲
۴	سیکلو پنتان	۰/۶۵۳	۷۰	۵۴۵/۶
۵	۲-متیل بوتان	۰/۶۰۹	۸۶	۵۴۹/۰
۶	۲-دی متیل بوتان	۰/۵۰۹	۸۶	۵۷۱/۷
۷	۲-متیل پنتان	۰/۴۹۲	۸۶	۵۶۲/۸
۸	۳-متیل پنتان	۰/۴۵۲	۸۶	۵۷۴/۴
۹	نرمال هگزان	۰/۳۹۵	۸۶	۵۶۹/۲
۱۰	۶۸/۷-۸۵ °C	۰/۳۰۳	۱۰۵	۶۰۳/۶
۱۱	۸۵-۹۵	۰/۲۱۷	۱۰۷	۶۰۹/۸
۱۲	۹۵-۱۰۵	۰/۱۷	۱۱۱	۶۳۱/۷
۱۳	۱۰۵-۱۲۰	۰/۱۲۲	۱۱۴	۶۳۲/۵
۱۴	۱۲۰-۱۳۰	۰/۰۸۸	۱۱۹	۶۴۰/۷
۱۵	۱۳۰-۱۴۰	۰/۰۶۷	۱۲۴	۶۶۷/۲
۱۶	۱۴۰-۱۵۰	۰/۰۵۱	۱۲۸	۶۷۱/۸
۱۷	۱۵۰-۱۶۰	۰/۰۳۸	۱۳۳	۶۷۲/۵
۱۸	۱۶۰-۱۷۰	۰/۰۲۷	۱۳۸	۶۷۹/۹
۱۹	۱۷۰-۱۸۰	۰/۰۱۹	۱۴۴	۶۸۶/۲

این مسئله نشانگر آن است که در مورد مثال اول کارآرائی روش جدید ارائه شده در حد معادله حالت گرایسون و دپریستر می باشد.

جدول (۱۰): نتایج محاسبات تبخیر آبی مخلوط ۱۹ جزئی (با فرض رفتار ایده آل) با روش ارائه شده جدید

№	Ideal, (e=۰/۴۹۷۱۴)			
	$F_i$	$y_i$	$x_i$	$K_i^*$
۱	۰/۰۰۹۱	۰/۰۱۶۱	۰/۰۰۲۲	۷/۳۸۹
۲	۰/۱۱۹۲	۰/۲۱۶۶	۰/۰۲۲۹	۹/۴۷۷
۳	۰/۱۱۹۶	۰/۱۸۰۲	۰/۰۵۹۷	۳/۰۱۹
۴	۰/۰۰۷۹	۰/۰۱۰۷	۰/۰۰۵۱	۲/۱۱۷
۵	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۲	۲/۰۳۲
۶	۰/۰۱۳۲	۰/۰۱۶۶	۰/۰۰۹۸	۱/۶۹۷
۷	۰/۰۶۳۴	۰/۰۷۸۸	۰/۰۴۸۱	۱/۶۳۹
۸	۰/۰۶۶۶	۰/۰۸۰۱	۰/۰۵۳۲	۱/۵۰۵
۹	۰/۰۷۷۵	۰/۰۸۸۱	۰/۰۶۷	۱/۳۱۶
۱۰	۰/۰۲۹۰	۰/۰۲۹۱	۰/۰۲۸۹	۱/۰۰۹
۱۱	۰/۱۲۹۳	۰/۱۰۸۶	۰/۱۴۹۸	۰/۷۲۵
۱۲	۰/۰۷۷۷	۰/۰۵۶۱	۰/۰۹۹۱	۰/۵۶۶
۱۳	۰/۰۹۷۵	۰/۰۵۶۳	۰/۱۳۸۳	۰/۴۰۷
۱۴	۰/۰۵۴۰	۰/۰۲۴۴	۰/۰۸۳۲	۰/۲۹۳
۱۵	۰/۰۵۰۹	۰/۰۱۸۵	۰/۰۸۲۹	۰/۲۲۲
۱۶	۰/۰۳۳۸	۰/۰۰۹۷	۰/۰۵۷۶	۰/۱۶۹
۱۷	۰/۰۲۷۵	۰/۰۰۶۱	۰/۰۴۸۶	۰/۱۲۶
۱۸	۰/۰۱۱۸	۰/۰۰۲	۰/۰۲۱۵	۰/۰۹۱
۱۹	۰/۰۱۱۷	۰/۰۰۱۴	۰/۰۲۱۸	۰/۰۶۶

در مورد مثال دوم، نتایج محاسبات کسر بخار و نسبت تعادل در جدول (۱۱) که با روش جدید حاصل گردیده، در مقایسه با نتایج حاصله توسط نرم افزار اسپن پلاس با استفاده از معادلات حالت مختلف که در جدول (۱۲) نشان داده شده است، بیشترین تطابق با معادله حالت BK10 می باشد. این مسئله نشانگر آن است که در مورد مثال دوم کارآرائی روش جدید در حد معادله حالت مذکور بوده و با مقایسه کسرهای بخار، ۳.۵۳ درصد خطا تخمین زده میشود.

### ۶- بحث، تحلیل و نتیجه گیری

در مثال اول بطوریکه در جداول (۲) تا (۸) مشاهده میشود، نتایج محاسبات ایده آل و غیر ایده آل که با استفاده از معادلات ارائه شده (۷) تا (۱۰) بدست آمده با نتایج حاصل از شبیه سازی توسط نرم افزارهای هایسیس و اسپن پلاس و همچنین با روش دپریستر مطابقت می کند.

نتایج محاسبات مربوط به کسر بخار<sup>۱</sup> (e) و کسرهای مولی اجزاء غیرایده آل ( $y_i$  و  $x_i$ ) در جدول (۳) که با روش جدید، بدست آمده است، با نتایج حاصله توسط نرم افزار اسپن پلاس با استفاده از معادله حالت گرایسون و همچنین با روش دپریستر که در جدول (۶) و (۸) نشان داده شده است، بیشترین تطابق را دارند.

<sup>1</sup> Vapor Fraction

جدول (۱۱): نتایج محاسبات تبخیر آبی مخلوط ۱۹ جزئی غیر ایده آل با روش جدید ارائه شده

(e=۰/۴۲۱۶۷)				
No	$F_i$	$y_i$	$x_i$	$K_i$
۱	-/۰۰۹۱	-/۰۱۷۱	-/۰۰۳۳	۵/۱۸۴۶
۲	-/۱۱۹۲	-/۰۲۳۱۰	-/۰۳۷۷	۶/۱۲۷۷
۳	-/۱۱۹۶	-/۱۸۰۳	-/۰۷۵۳	۲/۳۹۳۰
۴	-/۰۰۷۹	-/۰۱۰۰	-/۰۰۶۳	۱/۵۷۳۲
۵	-/۰۰۰۳	-/۰۰۰۴	-/۰۰۰۲	۱/۸۴۳۵
۶	-/۰۱۳۲	-/۰۱۶۲	-/۰۱۱۰	۱/۴۷۸۴
۷	-/۰۶۳۴	-/۰۷۷۳	-/۰۵۳۳	۱/۴۵۰۵
۸	-/۰۶۶۶	-/۰۷۷۰	-/۰۵۹۰	۱/۳۰۵۵
۹	-/۰۷۷۵	-/۰۸۳۹	-/۰۷۲۸	۱/۱۵۱۶
۱۰	-/۰۲۹۰	-/۰۲۹۳	-/۰۲۸۸	۱/۰۱۷۰
۱۱	-/۱۲۹۳	-/۱۰۷۲	-/۱۴۵۴	-/۷۳۶۸
۱۲	-/۰۷۷۷	-/۰۵۴۵	-/۰۹۴۶	-/۵۷۵۷
۱۳	-/۰۹۷۵	-/۰۵۴۷	-/۱۲۸۷	-/۴۲۴۹
۱۴	-/۰۵۴۰	-/۰۲۳۹	-/۰۷۵۹	-/۳۱۴۹
۱۵	-/۰۵۰۹	-/۰۱۷۹	-/۰۷۴۹	-/۲۳۹۴
۱۶	-/۰۳۳۸	-/۰۰۹۵	-/۰۵۱۴	-/۱۸۶۴
۱۷	-/۰۲۷۵	-/۰۰۶۲	-/۰۴۳۰	-/۱۴۴۰
۱۸	-/۰۱۱۸	-/۰۰۲۰	-/۰۱۸۹	-/۱۰۶۹
۱۹	-/۰۱۱۷	-/۰۰۱۵	-/۰۱۹۱	-/۰۷۹۷

جدول (۱۲): نتایج شبیه سازی مخلوط ۱۹ جزئی توسط نرم افزار اسپن پلاس با معادلات حالت مختلف

Vapor Fraction					
No	$K_i^{Ideal}$	$K_i^{SRK}$	$K_i^{BK10}$	$K_i^{P.R.}$	$K_i^G$
۱	۷/۳۸۹	۵/۷۴۱	۵/۴۴۹	۵/۵۹	۵/۶۸
۲	۹/۴۷۸	۷/۰۰۷	۶/۸۹۵	۶/۸۵	۷/۴۳
۳	۳/۰۱۹	۲/۶۹	۲/۵۴۷	۲/۶۵	۲/۶۴
۴	۲/۱۷۷	۲/۰۷۴	۱/۸۵۵	۲/۰۷	۲/۱۱
۵	۲/۰۳۲	۱/۹۲۸	۱/۸۷۳	۱/۸۹	۱/۹۴
۶	۱/۶۹۷	۱/۶۲۱	۱/۵۵۵	۱/۵۹	۱/۵۸
۷	۱/۶۳۹	۱/۵۷۶	۱/۴۸۵	۱/۵۴	۱/۵۲
۸	۱/۵۰۵	۱/۴۵۹	۱/۳۸۱	۱/۴۴	۱/۴۰۴
۹	۱/۳۱۶	۱/۳۰۳	۱/۲۲۱	۱/۲۹	۱/۲۵
۱۰	۱/۰۰۹	۱/۰۶۹	۱/۰۰۹	۱/۰۶	۱/۰۴۴
۱۱	-/۷۲۵	-/۷۷۷	-/۷۲۵	-/۷۷	-/۷۴۶
۱۲	-/۵۶۵	-/۶۱۱	-/۵۶۶	-/۶۱	-/۵۷۹
۱۳	-/۴۰۷	-/۴۴۸	-/۴۰۷	-/۴۵	-/۴۲۳
۱۴	-/۲۹۳	-/۳۲۵	-/۲۹۳	-/۳۳	-/۳۰۸
۱۵	-/۲۲۲	-/۲۵۱	-/۲۲۲	-/۲۵	-/۲۴۱
۱۶	-/۱۶۹	-/۱۹۱	-/۱۶۹	-/۱۹	-/۱۸۴
۱۷	-/۱۲۶	-/۱۴۶	-/۱۲۶	-/۱۵	-/۱۴۳
۱۸	-/۰۹۱	-/۱۱	-/۰۹۱	-/۱۱	-/۱۰۹
۱۹	-/۰۶۵۶	-/۰۸۲	-/۰۶۵۶	-/۰۸	-/۰۸۳

نرم افزارهای مختلف با معادلات حالت متفاوت نتایج گوناگونی در خصوص مقادیر نسبت تعادل در بر دارند، که جداول (۵) تا (۷) و همچنین (۱۲) نشانگر این موضوع می باشند. ولی در کل هدف از تعیین صحیح نسبت تعادل، این است که کسر بخار و کسر مولی اجزاء در فاز مایع و بخار به درستی محاسبه گردد. زیرا در موارد کاربردی این مقادیر بیشتر مد نظر می باشد.

از جدول (۲) بدیهی است که نتایج بدست آمده به روش جدید با فرض رفتار ایده آل کاملاً با نتایج شبیه سازی شده توسط نرم افزار اسپن پلاس در حالت ایده آل که در جدول (۴) مشاهده می گردد، مطابقت می کند. همچنین در صورت مقایسه جدول (۱۰) با ستون دوم جدول (۱۲) میتوان دریافت که ثابت تعادلها در حالت ایده آل کاملاً با هم برابرند و تقریباً خطای روش جدید ارائه شده با فرض رفتار ایده آل در مقایسه با نرم افزار اسپن پلاس ناچیز (در مثال اول ۰/۴۵ درصد و در مثال دوم ۰/۳۲ درصد) می باشد و نشانگر این است که روش محاسباتی فرایند تبخیر آبی صحیح ارائه شده و برنامه کامپیوتری ساده ای که برای این منظور تهیه گردیده است، به صورت دقیق عمل می کند.



اساس یک سری مفاهیم نیمه تجربی مدل سازی شده است.

با در نظر گرفتن خطاهای تعیین شده و با دقت بیشتر مشاهده می گردد که نتایج بدست آمده با مدل جدید، در محدوده معادلات حالت معروف عمل می کند. برای تأیید این مطلب به تغییرات مقادیر کسر بخار در مثال اول که با استفاده از معادلات حالت مختلف و معادله جدید مولفین (Authors) حاصل شده، در رابطه زیر مورد توجه قرار می گیرد.

$$e^{\text{Grayson}} < e^{\text{DePreister}} < \underline{e^{\text{Authors}}} < e^{\text{PengRob}}$$

پس، از مطالب فوق و تحلیل های به عمل آمده می توان دریافت که معادله جدید ارائه شده برای محاسبه نسبت تعادل هیدروکربنهای غیر ایده آل بطور صحیح مدلسازی گردیده، و نتایج بدست آمده توسط آن دارای صحت میباشد. همچنین مثال دوم نشان دهنده این است که روش ارائه شده می تواند در مقیاس صنعتی در محاسبات فرایند تبخیر آبی برای مخلوطهای هیدروکربنی و برشهای نفتی کاربرد داشته باشد.

#### ۷- جمع بندی

- در این تحقیق معادلات جدید برای محاسبه ضرایب فوگاسیته فاز مایع و بخار که قبلاً توسط یکی از مولفین این مقاله در فدراسیون روسیه بر اساس ترمودینامیک غیر محلی ارائه شده بود، معرفی گردید.

- با استفاده از قوانینی که بر مفهوم مینیمم حجم ترمودینامیکی حاکم است، روش جدید برای محاسبه نسبت تعادل هیدروکربنهای غیر ایده آل ارائه گردید و با کاربرد آن در مثالهای محاسبات فرایند تبخیر آبی و مقایسه نتایج آن با دیگر روشها، به صحت و کاربردی بودن آن پی برده شد.

- نشان داده شد که ترمودینامیک غیر محلی می تواند برای مدل سازی روشهای محاسبه فرایندهای جداسازی مانند تبخیر آبی بکار برده شود و مدل های

جهت سهولت در تعیین درصد خطای مدل جدید ارائه شده، کسرهای بخار حاصله در مثالها را با هم مورد مقایسه قرار می دهیم. بنابراین اگر کسر بخار غیر ایده آل بدست آمده با روش جدید را از جدول (۳) با کسر بخار حاصله توسط نرم افزار اسپن پلاس با معادله حالت پنگ رابینسون از جدول (۵) مقایسه کنیم، درصد خطای روش جدید ارائه شده برابر ۵.۲ درصد خواهد بود. ولی اگر همان کسر بخار غیر ایده آل با روش جدید را از جدول (۳) با کسر بخار حاصله از نرم افزار اسپن پلاس با معادله حالت گرایسون از جدول (۶) مقایسه کنیم، درصد خطای روش جدید ارائه شده برابر ۴.۷ درصد خواهد بود.

همانطور که اشاره گردید معادلات حالت مختلف نسبت به همدیگر منتج به نتایج متفاوت می گردد، که اگر درصد خطای آنها را نسبت به یکدیگر مشخص سازیم حدود یک تا نه درصد خواهد بود. جدول (۱۲) نیز بیانگر این موضوع می باشد. ولی اساساً این تفاوت را نمی توان خطا نامید، بلکه این تنوع ناشی از چگونگی حاصل عملکرد آنها در ارتباط با مواد گوناگون می باشد. که این مسئله در مورد مدل جدید ارائه شده نیز صدق می کند.

بنابراین کاربر هنگام استفاده از نرم افزار باید در انتخاب صحیح معادله حالت دقت بیشتری به عمل آورد. به عنوان مثال در رابطه با این بحث می توان معادله حالت پنگ رابینسون و گرایسون را با همدیگر مقایسه کرد. برای مثالهای این مقاله اصولاً از هر دوی این معادلات حالت، مجازیم که استفاده نماییم ولی همانطور که از مقایسه جداول (۵) و (۶) مشاهده می گردد، نتایج کاملاً یکسانی به دست نیامده است و در مقادیر کسر بخار ۹.۵ درصد اختلاف بین آنها وجود دارد. اینکه کدام معادله حالت به صورت قطعی برای کدام ماده بهتر است به کار برده شود این مربوط به مقوله دیگری است که در حال حاضر نیز بین صاحب نظران با چالش مواجه می باشد. زیرا که تمام این معادلات حالت ریشه تئوریک نداشته و همانطور که در مقدمه نیز اشاره گردید، بر

[۲] غلامرضا مرادی (۱۳۸۶)، "محاسبات پالایش"، کرمانشاه: انتشارات دانشگاه رازی، ۱۲۰ ص.  
ISBN: 964-9992-27-8

[3] H.S.T. Hadden (1948), Chem. Eng. Progress, , 41, I, – 44, II.

[4] F.W. Winn (1954), Petroleum Refiner, 33,6.

[5] R.R., White, G.G. Brown (1942), Ind. Eng. Chem. Industrial Edition, 37,1.

[6] V.P. Maikov (1997), "The broadened version of classical thermodynamics – discrete space-time physics", Moscow, MSUIE, 160 p. ISBN 5-230-11127-5. (in Russian).

[7] Fathollah Ommi, Koros Nekofar (2008), "New approaches to equilibrium thermodynamics", International journal of pure and applied physics, ISSN 0973-1776, Volume 4, Number 1, pp. 53-63

[8] V.P. Maikov (2001), "About non local version of classical thermodynamics", Lecture, Moscow, MSUIE, 32 p. ISBN 5-230-19731-5. (in Russian).

[9] V.P. Maikov, F.A. Shafiei (2006), "About information treatment of ideal and nonideal systems", Mathematical methods in the technical and technologies (MMTT-19). The collection of works XIX of the international scientific conference. Volume 1. Voronezh, p. 145. (in Russian).

[10] F.A. Shafiei, V.P. Maikov (2007), "Modeling of flash evaporation process of non ideal mixture", Mathematical methods in the technical and technologies, (MMTT-20). XX international scientific conference. Yaroslavl. (in Russian).

[11] F.A. Shafiei (2007), "The maximum microvolume, as activity", XIV International conference "Lomonosov". Moscow. Section: "physics". Subsection: "Theoretical physics". (in Russian). [http:// www.lomonosov-](http://www.lomonosov-)

بدست آمده با این روش کاملاً تئوریک بوده و می توانند در مقیاس صنعتی نیز کاربرد داشته باشند.

## علائم اختصاری

$r$  – شعاع ماکروسل.

$\Delta t$  – مینیمم محدوده زمانی ماکروسکپی.

$\hbar$  – ثابت پلانک.

$k$  – ثابت بلچمن.

$c$  – سرعت اساسی (سرعت نور). سرعت نور یک ثابت جهانی و برابر با ۲۹۹.۷۹۲.۴۵۸ متر بر ثانیه است. این کمیت را در فیزیک و دیگر علوم با حرف  $c$  نشان می دهند. در محاسبات عادی که دقت زیادی مورد نیاز نیست، سرعت نور را برابر با ۳۰۰۰۰۰ کیلومتر بر ثانیه می گیرند.

$\phi_{xi}$  ،  $\phi_{yi}$  – ضرایب فوگاسیته جزء  $i$  در فاز مایع و بخار که در اصطلاح ترمودینامیک غیر محلی ضرایب فعالیت نامیده می شوند.

$x_i^\circ$  ،  $y_i^\circ$  – کسر مینیمم حجم ترمودینامیکی جزء  $i$  در فاز بخار و مایع .

$x_i$  ،  $y_i$  – کسر مولی جزء  $i$  در فاز بخار و مایع .

$z_n$  ،  $z_i$  ،  $P_n$  ،  $P_i$  ،  $M_n$  ،  $M_i$  – به ترتیب جرمهای مولکولی ، فشار بخار اشباع شده و ضرایب تراکم پذیری اجزاء  $i$  و  $n$  .

$\rho_n$  ،  $\rho_i$  – جرم حجمی اجزاء  $i$  و  $n$  در فاز مایع .

$K_i^*$  – ثابت تعادل جزء  $i$

$K_i$  – نسبت تعادل جزء  $i$

$p_i$  – فشار بخار اشباع شده جزء  $i$

$P$  – فشار سیستم

$e$  – کسر بخار یا تعداد مولهای بخار<sup>۱</sup>

$F_i$  – جزء مولی سازنده در خوراک.

## مراجع

[۱] گیتی ابوالحمد (۱۳۷۵)، "مبانی پالایش نفت"، تهران: انتشارات دانشگاه تهران، چاپ اول، ۴۲۶ ص.  
ISBN 960-03-3707-2

<sup>1</sup> Vapor Fraction

- [15] S.A. Bagaturov (1974), "Theory and calculations bases of distillation and rectification", 3rd edn., Moscow. (in Russian).  
msu.ru/archive/Lomonosov\_2007/18/shafiei.doc.pdf
- [16] R.H. Perry, D.W Green (1997), "Perry's Chemical Engineers' Handbook", (7th Edition). McGraw-Hill. ISBN 0-07-049841-5
- [17] A.G. Sardanashvili, A.I. Lvova (1980), "Examples and problems on technologies of oil-gas refining", Moscow, Chemistry, 256 p. (in Russian).
- [18] I.A. Aleksandrov (1981), "Distillation and rectification in the oil refining", Moscow, Chemistry, 352 p. (in Russian).
- [12] M.G. Rudin (1989), "The pocket directory oil refining", Leningrad (Saint Petersburg), ISBN 5-7245-0277-1. (in Russian).
- [13] C.E. Shannon (1948), A mathematical theory of communication, Bell System Technical Journal, July and October, vol. 27, pp. 379-423 and 623-656.
- [14] E.T. Jaynes (1957), "Information Theory and Statistical Mechanics", I, Physical Review. Vol. 106, pp. 620-630. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.106.620> , DOI: 10.1103/PhysRev.106.620

## Derivation of a new model for equilibrium constant calculation in separation processes of nonideal mixtures of multicomponent hydrocarbons

Arman Shafiei Fasaghandis<sup>1\*</sup>, Mohammadreza Omidkhan<sup>2</sup>

1. Research & Technology Senior Expert, National Iranian Oil Products Refining & Distribution Company  
2. Associate Professor of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University

---

### ARTICLE INFO

---

#### Article history :

Received 31 May 2009  
Received in revised form 23 Feb. 2010  
Accepted 5 May 2010

---

#### Keywords:

Thermodynamic  
Macrocell  
K-Value  
Flash evaporation

---

### ABSTRACT

The validity of a newly derived equation which is thoroughly theoretical is investigated in this article. This new equation is mainly used for equilibrium-constant calculation of multicomponent mixtures of hydrocarbons in nonideal two phase systems (liquid/vapor). It is based on taking ideas from a new theory of a contemporary scientist who believed that activity is equal to minimum thermodynamic volume. An equation for calculation of this minimum volume which has been developed before is the basis of this article methodology. The new equilibrium-constant equation has been used for a flash evaporation process as an example. The results from a typical calculation have been compared with a semi-empirical graph and that of Aspen Plus software in order to evaluate the validity and applicability of this new equation.

All rights reserved.

---



ارائه روش جدید برای محاسبه نسبت تعادل در فرایندهای جداسازی مخلوطهای غیر ایده آل هیدروکربنی چند جزئی

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.