

پیش بینی RETROGRADE CONDENSATION با استفاده از معادله حالت SRK

دکتر محمد مهدی منتظر رحمتی

استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی دانشگاه تهران

مهندس شهرام اسلامی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی دانشگاه تهران

چکیده:

معادله حالت درجه سوم دو پارامتره SRK برای محاسبه ضریب تعادلی با استفاده از ضریب فوگاسیته در دو فاز بخار و مایع برای سه مخلوط دو جزئی بکار رفته است. نقاط حباب و شبنم با استفاده از ضرایب تعادلی بدست آمده و نمودار فازی این مخلوطها رسم شده که حالت Retrograde Condensation در آن بوضوح مشخص است. درصد خطای میانگین برای مخلوط دو جزئی دی اکسید کربن - منوکلرومتان ۸/۲ درصد برای مخلوط دو جزئی اتان - هپتان حدود ۴ درصد و برای مخلوط دو جزئی اتان - اکتان حدود ۲ درصد میباشد. با توجه به این نتایج بنظر میرسد که معادله حالت SRK از توانائی و دقت نسبتاً خوبی برای پیش بینی حالت Retrograde Condensation برخوردار است.

مقدمه

این انتقال جرم را تحت شرایط خاص می‌رساند. این کلمه برای قائل شدن تمایز بین کاسته شدن از مقدار یک فاز و عکس شدن جهت جریان انتقال جرم بکار میرود. برای مثال میعان Retrograde هنگامی اتفاق می‌افتد که ابتدا با کاهش فشار و افزایش دما یا با افزایش فشار و کاهش دما یک فاز جدید تشکیل شده، مقدار آن افزایش می‌یابد تا به یک مقدار ماکزیمم برسد و پس از آن مقدار آن فاز بتدریج نظیر فرآیندهای متداول کاهش می‌یابد در این فرآیند یک

اکتشاف و استخراج از مخازن هیدروکربنی که دما و فشار تشکیل بالا دارند پدیده "معکوس شدن رفتار" ۱ مخلوطها را بیش از پیش مورد توجه قرار داده است. تعریفی از حالت Retrograde که بتواند در تمام موارد برای خواص ترمودینامیکی و رفتار فازی کاربرد داشته باشد ضروری بنظر میرسد. میعان انتقال خالص جرم از فاز بخار به فاز مایع و تبخیر انتقال خالص جرم از فاز مایع به فاز بخار میباشد. Retrograde Behavior معکوس شدن جهت

نقطه A' به B' ابتدا صرفاً از فاز گازی تشکیل شده سپس با عبور از منحنی شبنم فاز مایع تشکیل میشود که ابتدا مقدار آن در ادامه مسیر افزایش یافته تا به یک حداکثر در نقطه D میرسد، سپس با افزایش فشار مقدار فاز مایع کاهش میابد تا هنگام عبور مجدد از خط شبنم در نقطه B فاز مایع کاملاً ناپدید میشود. بنابراین فاصله بین B و D نمایانگر Retrograde Condensation در اثر کاهش فشار میباشد که در درصد ترکیب و دمای ثابت بوقوع می پیوندد.

شرح کار:

برای پیش بینی حالت Retrograde احتیاج به دیاگرام فازی برای یک مخلوط چند جزئی داریم. بدین منظور محاسبه نقاط حباب و شبنم برای یک درصد ترکیب بخصوص لازم است. برای محاسبه نقاط حباب و شبنم احتیاج به "ضریب تعادلی"^۱ می باشد. ضریب تعادلی از طرق مختلف قابل محاسبه است. من جمله:

$$K_i = \frac{\phi_{il}}{\phi_{iv}} \quad (1)$$

برای محاسبه ضریب فوگاسیته یک ماده خالص یا یک جزء در مخلوط معمولاً از معادلات حالت استفاده میشود. یکی از موفقترین معادلات حالت که اخیراً به صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته، معادله حالت درجه سوم دو پارامتره SRK (Soave-Redlich-Kwong) می باشد (۲):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2)$$

که در آن P فشار، T دما، v حجم مولی و a و b دو پارامتر معادله می باشند. R ثابت عمومی گازهاست و I متغیری است که به دما و ضریب بی مرکزی بستگی دارد:

متغیر مستقل سیستم به طور پیوسته در یک جهت بخصوص تغییر میابد. در حالیکه سایر متغیرهای سیستم که تعدادشان طبق قانون فازها به ترتیبی مشخص میشود که مسیر سیستم را در طول فرآیند مشخص کند، ثابت نگاهداشته میشوند. تمام این مراحل به ترتیبی که ذکر شد لازم می باشند تا بتوان پدیده حاصل را Retrograde نامید. متغیرهایی که به آنها اشاره رفت میتوانند دما، فشار، حجم مولی، آنتالپی، آنترپی، انرژی آزاد یا هر خاصیت ترمودینامیکی دیگر باشند. از آنجائیکه هر کدام از خواص میتواند به طور پیوسته در یک جهت تغییر یابد، انواع مختلف فرآیندها که در آنها پدیده Retrograde رخ دهد ممکن می باشند. هر کدام از این فرآیندها می تواند طوری توصیف شود که خواصی که ثابت نگاهداشته شده اند، خاصیتی که دائماً تغییر میابد، جهت و نوع تغییر فازی که اتفاق می افتد کاملاً مشخص باشد. میعان معکوس (Retrograde Condensation) طبق تعریف در فرآیندی روی میدهد که طی آن مسیر حرکت از یک نقطه شبنم به یک نقطه شبنم دیگر باشد. فرآیند مشابهی که از یک نقطه حباب به نقطه حباب دیگری عبور می نماید طبق تعریف فوق Retrograde Vaporization خوانده می شود.

نمودار ۱ موردی را بطور کیفی نشان می دهد که دو منحنی حباب و شبنم مربوط به یک سیستم دو یا چند جزئی یکدیگر را در نقطه بحرانی C قطع می نمایند و ناحیه دو فازی را از نواحی تک فازی متمایز می کنند. این نمودار مربوط به یک درصد ترکیب ثابت است. مسیری که با خط عمودی AB مشخص شده نشانگر تغییری در دمای ثابت (ایزوترمال) در منحنی $P-T$ میباشد. سیستم طی عبور از

دارد.

$$l = [1 + m(1 - T_r^{\circ/\delta})]^2 \quad (3)$$

$$m = 0.480 + 1.574w - 0.176w^2 \quad (4)$$

در معادله فوق T_r دمای نقصانی و w ضریب بی مرکزی است که برای هر ماده متفاوت است. دو پارامتر معادله یعنی a و b با استفاده از ثابت عمومی گازها و دما و فشار بحرانی بصورت زیر تعریف می شوند:

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (5)$$

$$b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6)$$

وقتی معادله SRK بصورت ضریب تراکم پذیری نوشته

شود معادله درجه سوم زیر بدست می آید:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (7)$$

که در آن دو پارامتر جدید A و B برای هر ماده خالص

بصورت زیر تعریف می شوند:

$$A_i = 0.42747 \quad I_i \frac{P_{ri}}{T_{ri}} \quad (8)$$

$$B_i = 0.08664 \frac{P_{ri}}{T_{ri}} \quad (9)$$

که P_r فشار نقصانی می باشد.

معادله درجه سوم هم از طریق عددی و هم از طریق جبری قابل حل می باشد. در صورتیکه در شرایط داده شده مخلوط خالص در ناحیه دو فازی باشد معادله فوق سه ریشه حقیقی دارد که بزرگترین ریشه مربوط به فاز بخار، کوچکترین ریشه مربوط به فاز مایع و ریشه وسط بدون معنی فیزیکی می باشد. در صورتیکه یک ریشه حقیقی و یک جفت ریشه موهومی بدست آید، مخلوط به جای ناحیه دو فازی در ناحیه تک فازی بخار یا مایع قرار

با استفاده از روابط ترمودینامیکی، ضریب فوگاسیته ماده خالص و یک جزء در مخلوط به صورت زیر بدست می آید:

$$v_i^{\circ} = \exp [Z - 1 - \ln(Z - B_i) - \frac{A_i}{B_i} \ln(\frac{Z + B_i}{Z})] \quad (10)$$

(11)

$$\phi_i = \exp \left\{ (Z - 1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left[\frac{2A_i^{\circ/\delta}}{A^{\circ/\delta}} - \frac{B_i}{B} \right] \ln(\frac{Z + B_i}{Z}) \right\}$$

برای مخلوطها پارامترها با استفاده از قوانین اختلاط

تجربی بصورت زیر تعریف می شوند:

$$A = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j A_{ij} \quad (12)$$

$$B = \sum_{j=1}^c y_j B_j \quad (13)$$

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \quad (14)$$

که C تعداد اجزاء مخلوط می باشد.

در صورتیکه مقادیر تجربی برای مخلوطی وجود داشته باشد میتوان از ضرایب تاثیر متقابل K_{ij} برای تطبیق مقادیر محاسباتی با مقادیر تجربی استفاده نمود:

$$A_{ij} = (1 - K_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad (15)$$

لازم بذکر است که در بررسی حاضر از ضرایب تاثیر متقابل K_{ij} استفاده نشده و مقدار آن صفر در نظر گرفته شده است.

معادلات حالت برای فاز گازی جوابهای نسبتاً دقیقی میدهند و برای فاز مایع نیز جوابها در اکثر موارد از دقت قابل قبولی برخوردار است. پایه این معادلات قانون گازهای ایده آل بوده که صرفاً برای گازها صدق می کند ولی با معرفی ضریب تراکم پذیری امکان استفاده از معادلات حالت در فاز مایع نیز بوجود آمده است. در معادلات فوق هر جا برای Z ، ضریب تراکم پذیری بخار یعنی Z_v

توسط معادله حالت SRK برای این مخلوط به ترتیب ۷۷/۷ و ۶۶/۹ اتمسفر میباشند که انحراف نسبی میانگینی معادل ۸/۲ درصد دارند.

جدول ۱: مقایسه داده‌های تجربی (۴) مخلوط دو جزئی دی‌اکسیدکربن - منوکلرومتان با مقادیر محاسبه شده توسط معادله حالت SRK

$$(y_{CO_2}=0.41)$$

T	P(expt)	P(calc)	error
(K)	(atm)	(atm)	(%)
378.20	73.50	66.90	8.98
378.20	83.90	77.70	7.39
			avg=8.2

در جدول ۲ مخلوط دو جزئی اتان - هپتان مورد بررسی قرار گرفته که درصد مولی اتان در آن ۳۳/۹۰ می‌باشد. انحراف میانگین از داده‌های تجربی کمتر از ۴ درصد می‌باشد. همانگونه که در جدول مشاهده می‌شود با افزایش دما تا فشار ۸۵ اتمسفر فشار افزایش می‌یابد که نزدیک به بالاترین حد فشار موسوم به Cricondenbar می‌باشد که از فشار بحرانی نیز بالاتر است. پس از آن با افزایش دما مواجهه با کاهش فشار می‌شویم. Cricondentherm یعنی بالاترین دمای منحنی فازی که از دمای بحرانی نیز بالاتر است ۴۰۵ کلوین می‌باشد. نتایج محاسبات برای این مخلوط همچنین در نمودار ۲ آمده است. همانطور که در نمودار مشخص است نقاط تجربی که با دایره توخالی مشخص هستند تمام منحنی را نمی‌پوشانند در حالیکه با معادله SRK قادر به رسم کامل نمودار فازی هستیم که حالت Retrograde را نیز بدرستی

جایگزین شود ضریب فوگاسیته بخار ماده خالص یا یک جزء در مخلوط یعنی v_{iv}^0 و ϕ_{iv} بدست می‌آید. به همین ترتیب این ضرایب برای فاز مایع نیز با جایگزینی ضریب تراکم‌پذیری مایع قابل دسترسی می‌باشند. ثابت تعادل براحتی با استفاده از رابطه (۱) بدست می‌آید. این روشی است که در این مقاله از آن استفاده شده است. پس از محاسبه ثابت تعادل نقاط حباب و شبنم با استفاده از روابط زیر بدست می‌آیند:

شرط نقطه حباب

$$\sum_{i=1}^c Z_i K_i = 1 \quad (16)$$

شرط نقطه شبنم

$$\sum_{i=1}^c \frac{Z_i}{K_i} = 1 \quad (17)$$

با استفاده از نقاط حباب و شبنم میتوان نمودار فازی مخلوطهای مختلف را بدست آورد. برای سنجش توانایی معادله SRK در محاسبه نمودار فازی و مهمتر از آن پیش بینی حالت Retrograde که هدف اصلی این مقاله میباشد، اقدام به محاسبه دیاگرام فازی توسط این معادله برای سه سیستم دو جزئی شد که مقادیر تجربی برای آنها موجود میباشد. نتایج مقایسه‌ها ذیل در سه جدول و دو نمودار آورده شده است.

نتایج:

جدول ۱ مربوط به سیستم دو جزئی دی‌اکسیدکربن - منوکلرو اتان میباشد که درصد مولی دی‌اکسیدکربن در آن ۴۱ می‌باشد. در دمای ۱۰۵/۲ درجه سلسیوس حالت Retrograde برای این مخلوط بوجود می‌آید به طوری که نقطه شبنم بالا در فشار ۸۳/۹ اتمسفر و نقطه شبنم پائین در فشار ۷۳/۵ اتمسفر بوجود می‌آید. مقادیر محاسبه شده

پیش بینی می کند.

در جدول ۳ نتایج حاصل برای مخلوط دو جزئی اتان - اکتان با درصد مولی اتان برابر ۹۵/۳ نشان داده شده است. انحراف میانگین از داده های تجربی برای این مخلوط کمتر از ۲ درصد می باشد. نمودار ۳ دیاگرام کامل فاز را برای این مخلوط که توسط معادله SRK محاسبه شده نشان می دهد. Cricondenbar مخلوط حدود ۸۲ اتمسفر و Cricondentherm آن ۳۹۸ کلوین می باشد.

همانطور که در نمودار ۲ مشخص شده در مورد مخلوط اتان - هپتان مقادیر محاسباتی اکثراً پائین تر از مقادیر آزمایشی قرار دارند در حالیکه در نمودار ۳ برای مخلوط اتان - اکتان انحراف مقادیر محاسباتی از مقادیر

تجربی مستقلاً مثبت و منفی بوده، مقادیر تجربی از پراکندگی تصادفی نسبتاً خوبی برخوردارند. بنظر نمی رسد که خطای سیستماتیکی در نتایج محاسبه شده توسط معادله SRK وجود داشته باشد.

نتیجه گیری:

مقایسه هایی که بین مقادیر تجربی و مقادیر محاسباتی در جداول ۱ تا ۳ و نمودارهای ۲ و ۳ انجام شد توانائی معادله حالت درجه سوم دو پارامتره SRK را در محاسبه صحیح و نسبتاً دقیق نمودار فاز برای مخلوطهایی که حالت Retrograde را نشان می دهند به اثبات می رساند. در ادامه این کار می توان از معادلات حالت دیگر استفاده نموده، نتایج آنها را مقایسه کرد.

جدول ۳: مقایسه داده‌های تجربی (۱) مخلوط دوجزئی اتان - اکتان با مقادیر محاسبه شده توسط معادله حالت SRK

$$(y_{C2}=0.9530)$$

T	P(expt)	P(calc)	error
(K)	(atm)	(atm)	(%)
323.40	58.30	60.00	-2.90
328.40	62.80	64.40	-2.50
332.80	66.10	67.50	-2.10
336.70	64.60	70.60	-1.47
342.80	72.80	74.50	-2.34
346.80	75.90	75.90	0.00
358.30	81.50	80.40	1.38
362.60	82.00	81.30	0.92
373.40	79.80	81.10	-1.66
377.70	78.00	80.00	-2.50
382.40	80.70	77.60	3.80
			avg=-1.9

جدول ۲: مقایسه داده‌های تجربی (۱) مخلوط دوجزئی اتان - هپتان با مقادیر محاسبه شده توسط معادله حالت SRK

$$(y_{C2}=0.9023)$$

T	P(expt)	P(calc)	error
(K)	(atm)	(atm)	(%)
298.0	37.5	34.4	8.3
305.5	43.2	40.4	7.4
317.5	52.3	51.3	2.0
328.0	61.4	61.0	0.7
337.0	68.2	67.5	1.0
346.0	74.5	73.1	1.2
353.0	78.4	76.3	2.7
362.0	83.0	79.1	4.7
372.2	85.0	81.3	4.4
380.7	84.4	81.1	4.3
390.7	83.6	78.8	5.8
398.2	70.9	74.4	-4.9
			avg=3.9

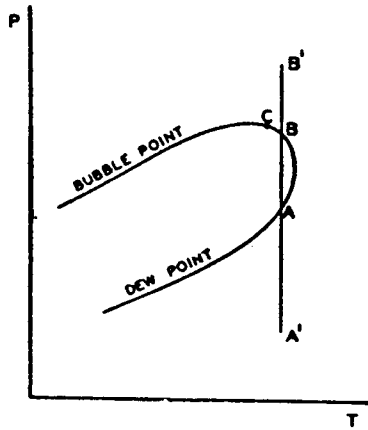


Fig. I

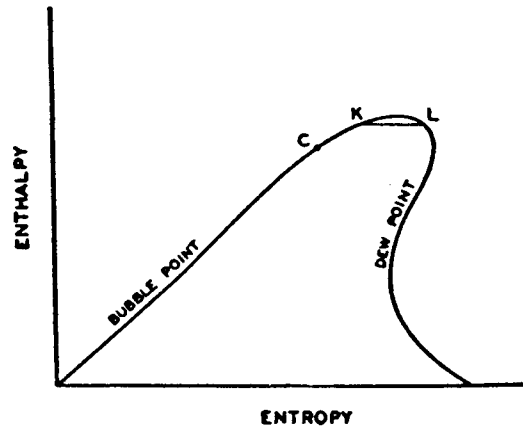
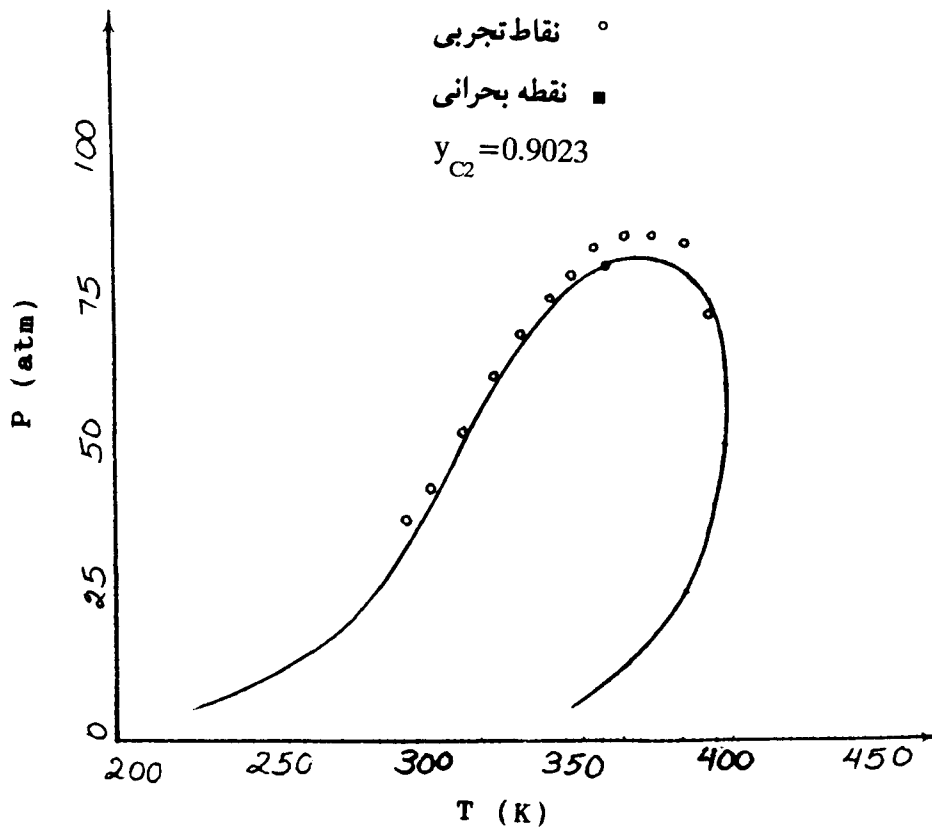
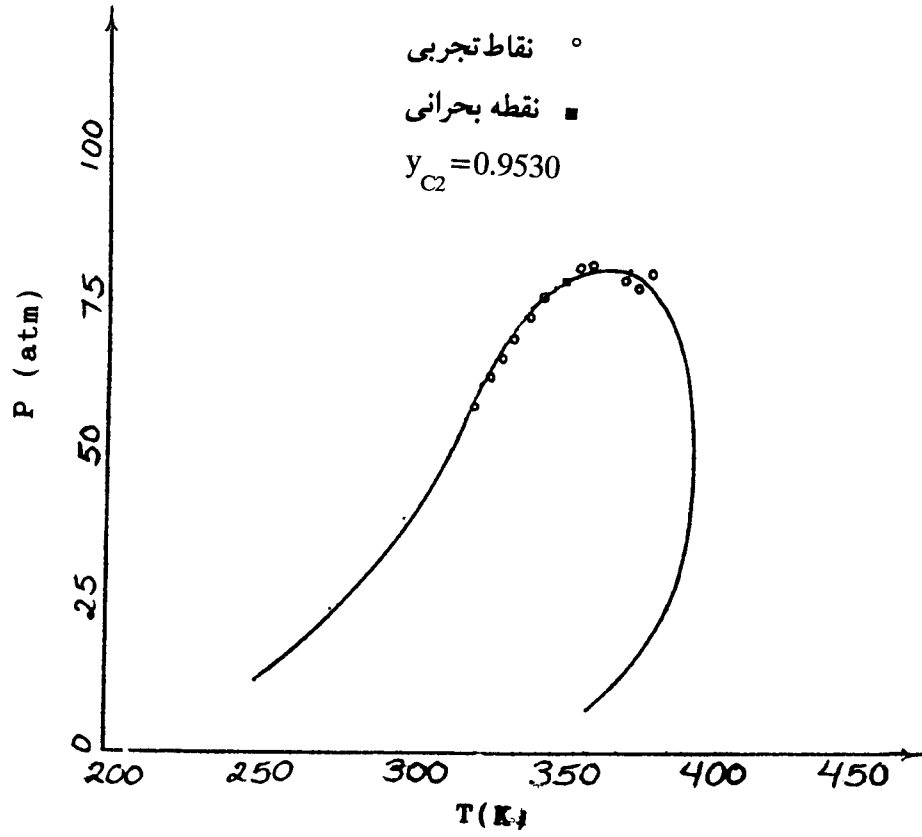


Fig. II



نمودار III : دیاگرام فازی مخلوط اتان - هپتان



نمودار IV : دیاگرام فازی مخلوط اتان - هپتان

فهرست منابع

- 1 Frorup, M.D., Jepsen, J.T., Friendenslund, A. and P. Rasmussen, 'High Bubble Pressure Dew & Points from Microwave Measurements', Fluid Phase Equilibria, Vol, 52, PP. 229-245, 1989.
- 2- Henley, E. J. and J.D. Seader, Equilibrium stage Separation Operations in Chemical Engineering, Chapters 4,5 &7, John Wiley & Sons, N. Y., 1983.
- 3- Sage, B. H. and W. N. Lacey, Volumetric and Phase Behavior of Gulf Hydrocarbons, PP. 291-294, Publishing Co., Houston, 1949.
- 4- Walas, s. M., Phase Equilibria in Chemical Engineering, P. 95, Butterworth Publishers, Boston, 1985.