

# ارزیابی معادله حالت CORGC برای سیستم‌های قطبی دو جزئی

محمود مشفقیان  
استاد

زهرا عرب ابوسعدی  
کارشناس ارشد

بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز

## چکیده

در این تحقیق توانایی معادله حالت CORGC (معادله حالت مشارکت گروهی زنجیر چرخنده‌ها) برای چند سیستم قطبی دو جزئی (حداقل یکی قطبی) مورد ارزیابی قرار گرفته است. علاوه بر این ضرایب اثر متقابل این معادله برای تعدادی سیستم قطبی دو جزئی محاسبه شده است. جهت تعیین دقت این معادله، درصد متوسط قدر مطلق خطاها (AAPD) در فشار نقطه جباب برای سیستم‌های مذکور، با معادلات حالت PSRK/UNIQUAC و PR (Peng-Robinson) مقایسه شده است.

## *Evaluation of the CORGC Equation of State for Polar Binary Systems*

Z. Arab Aboosadi  
M.Sc.

M. Moshfeghian  
Professor

Department of Chemical Engineering,  
Shiraz University

### Abstract

*In this research capability of the CORGC (Chain Of Rotators Group Contribution) equation of state for a few binary polar systems with at least one polar component is evaluated. In addition, binary interactions coefficient of this EOS have also been calculated. To evaluate the accuracy of this EOS, Average Absolute Percent Deviation (AAPD) at bubble point pressure for above mentioned systems are compared with the deviations obtained from PSRK/UNIQUAC and PR (Peng-Robinson) equations of state.*

واحدهای جداسازی، نظیر برج های تقطیر و استخراج در صنایع شیمیایی اهمیت زیادی دارند. برای طراحی این واحدها و دیگر صنایع شیمیایی پیشبینی خواص مواد خالص و مخلوط لازم می باشد. معادله های حالت ابزارهای توانایی، برای پیشبینی تعادل بین فازها و دیگر خواص ترمودینامیکی مواد می باشند.

ضرایب اغلب معادله های حالت با استفاده از برخی خواص مواد خالص (مانند خواص نقطه بحرانی) به دست می آید. بنابر این کار با این معادلات، مستلزم اطلاع از برخی داده های تجربی برای تک تک مواد تشکیل دهنده یک مخلوط می باشد. از سوی دیگر معدودی از معادلات حالت مولکول ها را به صورت ترکیبی از گروه های تشکیل دهنده در نظر می گیرند. این گونه معادله ها (معادلات حالت مشارکت گروهی) دارای این مزیت هستند که برای کار با آنها نیازی به داشتن خواص بحرانی، نقطه جوش و ... نمی باشد و همچنین با تعداد معدودی گروه می توان خواص دسته بزرگی از مواد را پیشبینی کرد (به عنوان مثال با استفاده از دو گروه متیل و متیلن می توان خواص ترمودینامیکی همه هیدروکربن های خطی را به دست آورد).

باتوجه به نیاز روز افزون صنایع مختلف شیمیایی به فرایندهای جداسازی، وجود یک معادله حالت کارآمد، که بتواند در غیاب داده های تجربی، خواص ترمودینامیکی مواد را به خوبی پیشگویی کند، لازم می باشد. در یک مخلوط پیچیده که انواع مواد، از سبک تا سنگین (مثلاً هیدروژن، آب، متان تا مواد مومی شکل) را دارا می باشد، استفاده از یک روش مشارکت گروهی بسیار مناسب می باشد، زیرا واضح است که تعداد گروه های در برگیرنده یک مخلوط پیچیده، از تعداد مولکول های آن کمتر خواهد بود.

نخستین بار معادله حالت CORGC (معادله حالت مشارکت گروهی زنجیر چرخنده ها) توسط (1988) Pulsts and Chao ارائه شده است که براساس معادله حالت زنجیر چرخنده ها می باشد، (Chien et al., 1993) (COR) (Pulsts, 1988). این معادله، معادله حالت مشارکت گروهی زنجیره چرخنده ها (CORGC) نامیده شد و توانایی آن در پیشبینی خواص ترمودینامیکی ترکیبات غیرقطبی نظیر پارافین های نرمال، الفین ها، آروماتیک ها و مواد مرکب مورد بررسی قرار گرفته است. Chao و Pulsts ترم دیگری به این معادله اضافه

نموده و معادله حالت CORGCP را برای ترکیبات قطبی ارائه نمودند. جهت تعیین و بهینه سازی پارامترها از فشار بخار و حجم مایع اشباع استفاده کرده اند.

دهقانی (۱۹۹۱) و شریعت و همکاران (۱۹۹۳)، پارامترهای معادله حالت CORGC را اصلاح کردند و همچنین برای بعضی ترکیبات قطبی و هالوژنه، پارامترهای این معادله را به دست آوردند و توانایی آن را جهت پیشبینی خواص ترمودینامیکی اینگونه مواد مورد ارزیابی قرار دادند. برای ۳۱ گروه که معمولاً در ترکیبات پارافین های نرمال، الفین ها، آروماتیک ها، هالوژن ها و مواد قطبی وجود دارند، پارامترها را به دست آوردند. همچنین پارامترهای اثر متقابل برای گروه های غیر مشابه، برای چندین گروه محاسبه شده است.

آنها برای بهینه سازی پارامترها از فشار بخار، حجم مایع و بخار اشباع و گرمای نهان تبخیر مواد استفاده کرده اند و نتایج حاصل بهتر از معادله حالت پیچیده CORGCP که Pulsts برای ترکیبات قطبی پیشنهاد کرده است، می باشد.

ضیاء رزاز و مشفقیان (۱۹۹۳) جهت ناهمگنی میکروسکپی محلول ها یک قاعده امتزاج ترکیب موضعی مورد استفاده قرار دادند. این رابطه به چگالی وابسته بوده و می تواند غیر ایده آل بودن محلول ها را تا اندازه زیادی بیان کند. این رابطه همچنین می تواند پیوستگی فازها را در نقطه بحرانی پیشبینی کند. بنابراین با این کار توانایی این معادله (CORGC) در مورد مواد خالص افزایش یافته است. آنها از تلفیق معادله حالت CORGC و قاعده امتزاج ترکیب موضعی مدل NRTL معادله حالتی را به دست آوردند که آن را MCORGC نامیده اند. آنها در تأثیر متقابل گروه ها (بر همکنش گروه ها) علاوه بر  $a_{mn}$  و  $T_{mn}$  (پارامتر انرژی جاذبه بین گروهی و وابستگی حرارتی) پارامترسومی به نام  $\alpha_{mn}$  (پارامتر ناهمگنی) نیز در نظر گرفته اند. آنها نیز برای بهینه سازی پارامترها از فشار بخار، حجم مایع و بخار اشباع و گرمای نهان تبخیر مواد استفاده کرده اند.

نصری فر و مشفقیان (۱۹۹۵) توانایی معادله حالت CORGC در محاسبه چگالی مایع محلول های چند جزئی نظیر هیدروکربنها و مخلوط هایی که شامل مواد غیر هیدروکربنی هستند، مورد ارزیابی قرار داده اند. به منظور افزایش دقت این معادله مجموعه جدیدی از قوانین

$$b_i(T) = \sum_{im}^{NG} V_{im} \times b_m(T) \quad (4)$$

$$b(T) = \sum_i^{NC} X_i \times b_i(T) \quad (5)$$

$$C_i = \sum_{im}^{NG} V_{im} \times C_m \quad (6)$$

$$C(T) = \sum_i^{NC} X_i \times C_i \quad (7)$$

به طوری که  $V_{im}$  تعداد گروه  $m$  در مولکول  $i$  می باشد و  $NG$  تعداد گروه در سیستم،  $NC$  تعداد مواد در مخلوط و  $q_m$  سطح نرمال گروه  $m$  براساس متان که مقدار ۱۰ را گرفته است.

وابستگی  $a_{mn}$  و  $T_{mn}$  به دما توسط معادلات زیر بیان می شود:

$$a_{mn} = a_{mn}^+ (T / T_{mn}^+)^{-0.18135} \exp(-T / T_{mn}^+) \quad (8)$$

$$b_m(T) = b_m^* \exp(-T / T_m^*) \quad (9)$$

### مفهوم گروه

به طور کلی گروه به صورت زیر تعریف می شود: هر اتم غیر هیدروژنی که اتم های هیدروژن به آن متصل باشند. مانند  $-CH_3$ ،  $-CH_2$  و یا  $=CH_2$  اگر چه تعدادی از گازهای سبک وجود دارند که به تنهایی به عنوان یک گروه در نظر گرفته می شوند (مانند  $N_2$ ،  $CO_2$ ،  $C_2H_6$ ،  $C_2H_4$ ،  $H_2O$  هستند، زیرا عملاً نمی توان آنها را به اجزاء کوچکتری تقسیم کرد. علاوه بر این هر ماده سرمازا نیز به عنوان یک گروه در نظر گرفته می شود، زیرا خواص آنها به طور قابل ملاحظه ای با هم متفاوت است.

در برخی موارد گروه های یکسان در محیط های متفاوت مقدار پارامترهای آنها با هم متفاوت است. مثلاً گروه  $-CH_3$  زمانی که در پارافین های نرمال قرار دارد با وقتیکه به حلقه آروماتیکی متصل است، پارامترهای آن در دو حالت یکسان نمی باشد. مثال دیگر گروه  $-OH$  که سه دسته پارامتر مختلف را دارا می باشد، به علت اینکه سه نوع الکل وجود دارد.

امتزاج را به کار برده اند، که در محاسبه چگالی مایع نتایج رضایت بخشی را در برداشت.

در این تحقیق عملکرد معادله حالت CORGC برای چند سیستم قطبی دو جزئی مورد ارزیابی قرار می گیرد و ضرایب اثر متقابل برای این سیستم ها محاسبه می شود و جهت تعیین دقت عمل آن با معادلات حالت PSRK/UNIQUAC و PR (Peng-Robinson) مقایسه می گردد.

### معادله حالت CORGC

طبق نظریه واندروالس و تئوری اغتشاش -Perturbation، فشار یک سیال ناشی از مشارکت نیروهای جاذبه و دافعه می باشد.

در معادله حالت CORGC (Chain of Rotators Group contribution) فشار دافعه مشابه معادله حالت COR، و فشار جاذبه ای شبیه معادله حالت Redlich-Kowng می باشد. به این ترتیب معادله حالت CORGC به صورت زیر ارائه شده است:

$$\frac{pV}{RT} = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} + \frac{c(\alpha-1)}{2} * \frac{3y+3\alpha y^2-(\alpha+1)y^3}{(1-y)^3} - \frac{a(T)}{RT[v+b(T)]} \quad (1)$$

در معادله فوق  $y = b(T) / 4v$  چگالی کاهیده (Reduced Density)،  $b(T)$  حجم مولکولی،  $C$  تعداد درجات آزادی خارجی،  $\alpha$  برابر مقدار ثابت  $1/0.78$  و  $a(T)$  پارامتر اثر متقابل می باشد.  $b(T)$  و  $a(T)$  تابعی از دما هستند. قاعده امتزاج (Mixing Rule) برای پارامترها، برحسب مشارکت گروه ها و رابطه وابستگی  $a(T)$  و  $b(T)$  به دما، در این تحقیق مشابه روشی است که Pułts در مقاله خود ارائه کرده است. بر این اساس شش پارامتر برای هر گروه مورد نیاز است.  $a_{mn}^+$ ،  $T_{mn}^+$ ،  $T_m^*$ ،  $b_m^*$ ،  $C_m$ ،  $q_m$  اثر متقابل بین گروه های  $m$  و  $n$  به صورت  $a_{mn}$  و  $T_{mn}$  ظاهر می شود که برای محاسبه آن نیاز به دو پارامتر  $amn^+$  و  $Tmn^+$  می باشد.

جهت محاسبه پارامترهای معادله حالت بالا از قاعده امتزاج زیر استفاده می شود:

$$a_{ij} = \sum_{im}^{NG} \sum_{jn}^{NG} V_{im} \times V_{jn} \times q_m \times q_n \times a_{mn}(T) \quad (2)$$

$$a(T) = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} X_i \times X_j \times a_{ij} \quad (3)$$

## روش محاسبه پارامترهای گروه‌ها

### الف - سیال خالص

نسبت تعادلی بخار - مایع مورد نیاز است، و احتیاجی به خواص بحرانی و سایر اطلاعات تجربی دیگر نیست.

در این تحقیق جهت بهینه‌سازی پارامترهای اثر متقابل برای گروه‌های غیر متشابه  $a_{mn}^+$  و  $T_{mn}^+$  تعدادی از گروه‌ها، از اطلاعات مربوط به سیستم‌های مخلوط دو جزئی، که شامل گروه‌های مورد نظر هستند، استفاده می‌شود. در این روش سعی بر این است که با داشتن فشار و دما و جزء مولی که برای ورودی (Feed) فرض می‌شود، محاسبات براساس تبخیر ناگهانی (Flash) انجام شود و جزء مولی در هر فاز و مقدار ثابت تعادل (K) برای هر ماده توسط معادله حالت پیشبینی شود و با اطلاعات تجربی مقایسه گردد. تابع خطا (OF) در اینجا به صورت زیر است:

$$OF = \sum_j^{NP} \sum_j^{NC} \left[ A \left( \frac{EK_j - CK_j}{EK_j} \right)^2 + B \left( \frac{EX_j - CX_j}{EX_j} \right)^2 + C \left( \frac{EY_j - CY_j}{EY_j} \right)^2 \right] \quad (12)$$

مقادیر پارامترهای معادله آنقدر تغییر داده می‌شود تا مقدار OF کمینه شود. برای این منظور از الگوریتم ریاضی Marquardt (۱۹۶۳) استفاده خواهد شد، که توسط آن می‌توان بهترین مقادیر پارامترها را یافت.

### نتایج

اولین مرحله در استفاده از معادله حالت CORGC، تعیین شش پارامتر  $q_m$ ،  $a_{mn}^+$ ،  $T_{mn}^+$ ،  $T_m^*$ ،  $b_m^*$ ،  $C_m$  هر گروه می‌باشد. این پارامترها را با استفاده از فشار بخار، حجم مایع و بخار و گرمای نهان تبخیر ماده خالص می‌توان محاسبه کرد.

در این تحقیق میزان حلالیت مواد قطبی دوجزئی با محاسبه ثابت‌های تعادلی آنها به وسیله معادله حالت CORGC ارزیابی می‌شود، ضمن انجام این کار از پارامترهای محاسبه شده سیال خالص و مخلوط‌های دوتایی که دهقانی (۱۹۹۱) و شریعت و همکاران (۱۹۹۳) در تحقیق خود گزارش کرده‌اند، استفاده می‌شود و در صورت نبودن پارامترهای ماده مورد نظر از برنامه رایانه‌ای دهقانی استفاده می‌شود تا اطلاعات مورد نیاز حاصل گردد.

ضمن انجام این کار با معلوم بودن پارامترهای گروه (شریعت و همکاران، ۱۹۹۳) و (دهقانی، ۱۹۹۱)

منبع اولیه برای محاسبه پارامترهای مورد نیاز، سیال خالص در حالت اشباع می‌باشد. برای این منظور از برنامه‌ای که توانایی انجام مراحل زیر را دارد استفاده خواهد شد.

جهت بهینه‌سازی پارامترهای معادله حالت CORGC برای هر گروه مراحل زیر در برنامه رایانه‌ای انجام می‌شود:

۱ - برای پارامترهای گروه مورد نظر مقدار اولیه‌ای فرض می‌شود.

۲ - در دمای مشخص، که کمتر از دمای بحرانی است، فشار بخار، حجم بخار و مایع اشباع و گرمای نهان تبخیر توسط معادله حالت CORGC محاسبه می‌شود و با مشاهدات تجربی مقایسه می‌گردد و مقدار مربع خطاها از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$S_i = A \left( \frac{C_{vp} - E_{vp}}{E_{vp}} \right)^2 + B \left( \frac{C_{vv} - E_{vv}}{E_w} \right)^2 + C \left( \frac{C_{lv} - E_{lv}}{E_{lv}} \right)^2 + D \left( \frac{C_{hv} - E_{hv}}{E_{hv}} \right)^2 \quad (10)$$

۳ - مرحله ۲ برای داده‌های تجربی دیگر تکرار می‌گردد و مجموع مربعات خطاها (OF) به شکل رابطه زیر تعریف می‌گردد:

$$OF = \sum S_i \quad (11)$$

۴ - مقادیر پارامترهای معادله آنقدر تغییر داده می‌شود تا مقدار OF کمینه شود. برای این منظور از الگوریتم ریاضی Marquardt (۱۹۶۳) استفاده خواهد شد، که توسط آن می‌توان بهترین مقادیر برای پارامترها را به نحوی که OF را کمینه کند، یافت. برنامه رایانه‌ای آن الگوریتم توسط Chandler (1975) آماده شده است و توسط مشفقیان و همکاران (1980) در زمینه بهینه‌سازی پارامترهای معادله‌های حالت مورد استفاده قرار گرفته است.

### ب - مخلوط‌ها

در طراحی فرایندهای جداسازی صنعتی، محاسبه نسبت تعادلی بخار - مایع اهمیت ویژه‌ای دارد. مزیت معادله حالت CORGC این است که برای مخلوط‌ها فقط مشخص بودن تعداد گروه‌ها در هر ماده جهت محاسبه

ضرایب اثر متقابل برای چند جفت گروه با استفاده از نتایج تجربی و یک روش غیر خطی محاسبه شده است. چهار پارامتر اثر متقابل بهینه شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

در این تحقیق با استفاده از پارامترهای هر گروه و ضرایب اثر متقابل برای هر جفت گروه، با انجام عمل Flash در دما و فشار ثابت، توانایی معادله حالت CORGC در پیشبینی ثابت تعادلی چند سیستم قطبی و جزئی در مقایسه با ثابت های تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. جدول ۲ این نتایج را نشان می دهد. علاوه بر این شکل های ۱ تا ۵ برای مقایسه ثابت تعادلی محاسبه شده با ثابت تعادلی تجربی سیستم های قطبی دو جزئی، رسم شده است. همانطور که از این نمودارها و جدول ۲ استنباط می شود معادله حالت CORGC در سیستم های قطبی، برای حلال، به خصوص در فشارهای بالا، میزان انحراف زیادی از نتایج تجربی دارد که این نشانه ضعف معادله حالت CORGC در فاز مایع مخلوط های قطبی است. به عنوان مثال سیستم CO<sub>2</sub>+Methanol، در فشارهای بالا ثابت تعادل متانول را به خوبی پیشبینی نمی کند.

برای مقایسه دقت معادله حالت GORGC با سایر معادلات حالت، آن را با معادلات حالت PSRK/UNIQAC و PR در نقاط حباب مقایسه می کنیم. نتایج برای چند سیستم قطبی دو جزئی در جدول ۳ نشان داده شده است. شکل های ۶ تا ۹ برای مقایسه معادلات حالت CORGC و PSRK/UNIQAC نسبت به داده های تجربی در نقاط حباب رسم شده است.

شکل ۶ نمودار P<sub>xy</sub> سیستم دی اکسید کربن - متانول را در دمای ۱۲۱/۸ °F نشان می دهد. در غلظت های پایین دی اکسید کربن، هر دو معادله حالت CORGC و PSRK/UNIQAC دارای دقت نسبتاً خوبی هستند، ولی در غلظت های متوسط معادله PSRK/UNIQAC پاسخ بهتری می دهد و در غلظت های بالای فاز مایع CORGC دارای دقت بالاتری است.

نمودار P<sub>xy</sub> مخلوط دی اکسید کربن - اتانول در دمای ۱۰۴/۱ °F در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که انتظار هم می رود، در فشارهای بالا معادله حالت PSRK/UNIQAC دارای دقت بالاتری است. اما در فشارهای پایین معادله CORGC را می توان با تقریب پایینی استفاده کرد.

شکل ۸ نمودار P<sub>xy</sub> مخلوط دی اکسید کربن - نرمال

پروپانول در دمای ۱۰۴/۱ °F را نشان می دهد. معادله حالت PSRK/UNIQAC دارای دقت خیلی پایینی در فاز مایع است ولی معادله حالت CORGC را می توان با ارزش دقت نسبتاً پایینی به کار برد.

در نهایت شکل ۹ نمودار P<sub>xy</sub> سیستم دی اکسید کربن - نرمال بوتانول را در دمای ۱۰۶/۶ °F نشان می دهد. همانطور که انتظار می رود، در فشارهای پایین معادله حالت CORGC و در فشارهای بالا معادله حالت PSRK/UNIQAC پاسخ بهتری می دهد، ولی در کل دقت نتایج پایین است.

تمام این نتایج بیانگر این واقعیت هستند که دقت معادله حالت CORGC در فاز مایع مخلوط های قطبی پایین است و این نشانه ضعف این معادله در این گونه سیستم ها است.

### بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق ضرایب اثر متقابل معادله حالت CORGC برای چند سیستم قطبی دو جزئی محاسبه شده است. همچنین برای نشان دادن توانایی این معادله، میزان حلالیت مواد قطبی دو جزئی، با محاسبه ثابت تعادلی آنها به وسیله معادله حالت CORGC ارزیابی شده و نسبت به نتایج تجربی مقایسه گردیده است (با محاسبه درصد متوسط قدر مطلق خطاها AAPD) و دقت نتایج پایین است.

برای نشان دادن دقت معادله حالت CORGC در مقایسه با معادلات حالت دیگر، آن معادله با معادلات حالت PSRK/UNIQAC و PR در نقاط حباب مقایسه شده است.

نتایجی که در این تحقیق حاصل شده است، بیانگر ضعف معادله حالت CORGC در فاز مایع خصوصاً مایعات قطبی می باشد. یکی از روش هایی که برای بهبود این معادله پیشنهاد میشود، استفاده از معادلات حالت ضریب فعالیت بر اساس مدل های مشارکت گروهی در فاز مایع می باشد.

### نمادهای کوتاه

A, B, C, D : ضرایب وزنی به کار گرفته شده در معادله های ۱۰ و ۱۲

AAPD : متوسط درصد مطلق خطاها (Average Absolute Percent Deviation)

CORGC : Chain of Rotators Group Contribution

|                          |                   |                                |                   |
|--------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|
| تعداد گروه در سیستم      | : NG              | فشار بخار محاسبه ای            | : C <sub>vp</sub> |
| تعداد نقاط               | : NP              | حجم بخار اشباع محاسبه ای       | : C <sub>vv</sub> |
| فشار                     | : p               | حجم مایع اشباع محاسبه ای       | : C <sub>lv</sub> |
| سطح نرمالیزه شده         | : q               | گرمای نهان تبخیر محاسبه ای     | : C <sub>hv</sub> |
| ثابت عمومی گازها         | : R               | نسبت تعادلی محاسبه ای          | : C <sub>k</sub>  |
| دما                      | : T               | مول جزیی محاسبه ای در فاز مایع | : C <sub>x</sub>  |
| حجم                      | : V               | مول جزیی محاسبه ای در فاز بخار | : C <sub>y</sub>  |
| تعداد گروه m در مولکول i | : V <sub>im</sub> | فشار بخار تجربی                | : E <sub>vp</sub> |
| جزء مولی در فاز مایع     | : X <sub>i</sub>  | حجم بخار اشباع تجربی           | : E <sub>vv</sub> |
| جزء مولی در فاز بخار     | : Y <sub>i</sub>  | حجم مایع اشباع تجربی           | : E <sub>lv</sub> |
| دانسیته کاهشده           | : Y               | گرمای نهان تبخیر تجربی         | : E <sub>hv</sub> |
| ضریب تراکم پذیری         | : Z               | نسبت تعادلی بخار - مایع تجربی  | : E <sub>k</sub>  |
|                          |                   | مول جزیی تجربی در فاز مایع     | : E <sub>x</sub>  |
|                          |                   | مول جزیی تجربی در فاز بخار     | : E <sub>y</sub>  |

### بالانویس ها

\* برای پارامتر حجم مولکولی در معادله حالت

CORGC

+ برای پارامتر انرژی در معادله حالت CORGC

### زیر نویس ها

G گروه

i, j نشانه مولکول

m, n نشانه گروه

### نمادها

a : پارامترها اثر متقابل انرژی  $\text{cm}^6 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$

$\alpha_{mn}$  : پارامتر اثر متقابل بین دو گروه غیر مشابه

b : حجم ملکولی

c : تعداد درجات آزادی

k : نسبت تعادلی بخار - مایع

NC : تعداد اجزاء در سیستم

جدول (1) ضرایب اثر متقابل بهینه شده در معادله حالت CORGC.

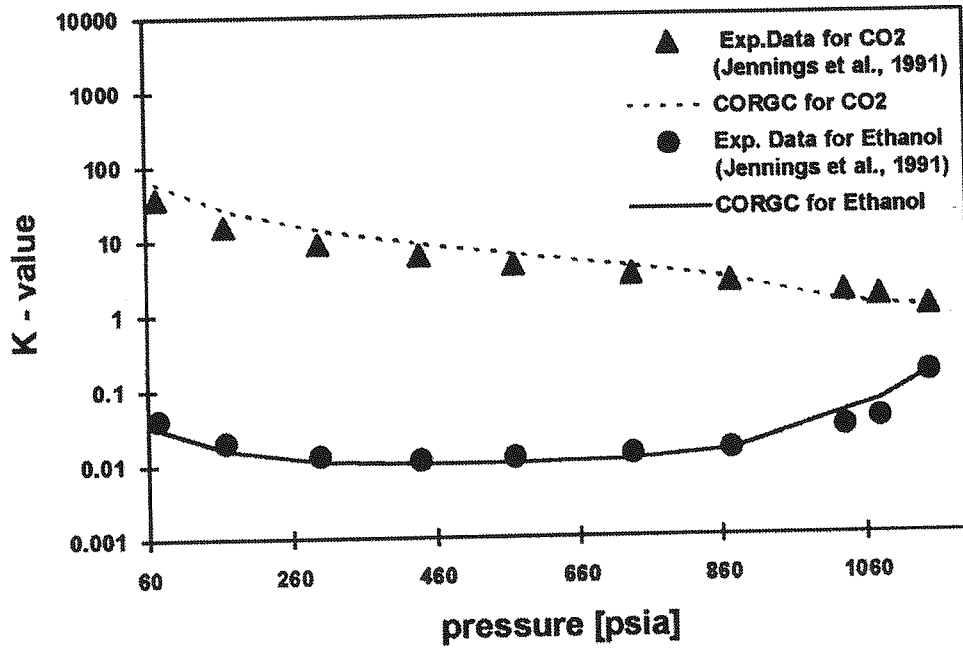
| $T_{mn}^+$<br>(K) | $a_{mn}^+ \times 10^{-4}$<br>( $\text{cm}^6 \text{ bar mol}^{-2}$ ) | سیستم                                |   |
|-------------------|---|--------------------------------------|---|
|                   |   | ۱                                    | ۲ |
| ۲۷۰/۴۲۳۵          | ۲۵/۷۹۷۶   | CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH |   |
| ۲۰۶/۸۱۷۴          | ۱۳/۰۵۸۷   | CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S   |   |
| ۴۷۲/۸۳۴۸          | ۲۴/۳۲۸  | NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O   |   |
| ۲۲۷/۴۸۸۱          | ۱۷/۱۳۹۷   | CO <sub>2</sub> + OH (1°)            |   |

جدول (۲) توانایی معادله حالت CORGC در پیشبینی ثابت تعادلی سیستم های قطبی دو جزئی.

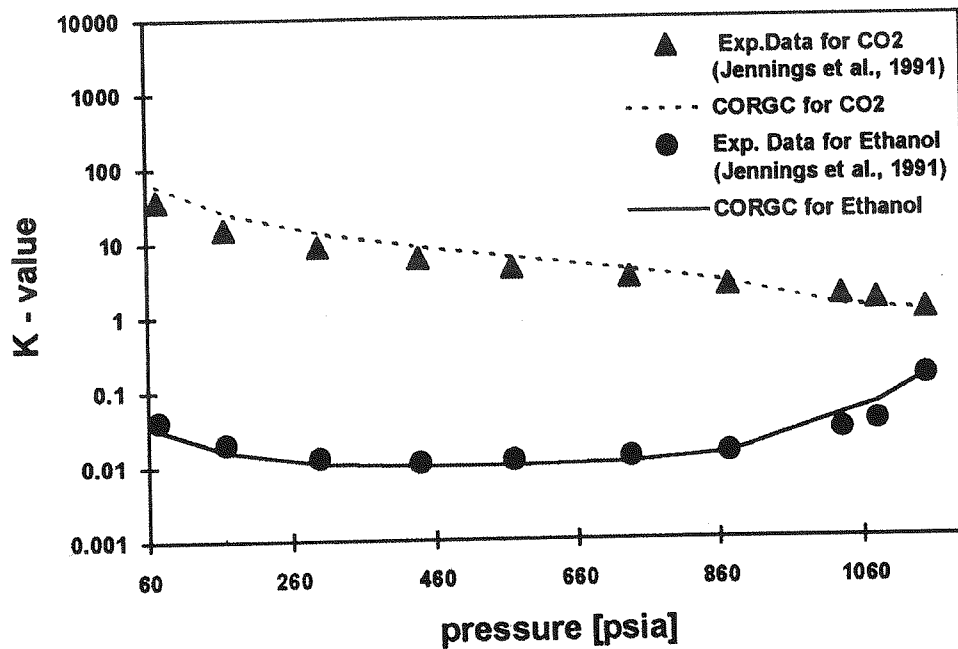
| مرجع             | درصد متوسط قدر مطلق خطا |                | محدوده فشار<br>(psia) | محدوده دما<br>(F) | تعداد نقاط | سیستم<br>۱ ۲   |
|------------------|-------------------------|----------------|-----------------------|-------------------|------------|--|
|                  | (AAPD)                  |                |                       |                   |            |  |
|                  | K <sub>2</sub>          | K <sub>1</sub> |                       |                   |            |  |
| ۱۴۱۰۰۷۰۴۰۲<br>۱۹ | ۱۵/۰۹۵۱                 | ۰/۳۰۳۴         | ۶۳/۷-۸۵۲۵/۳           | -۴۶-۳۹۹/۷         | ۲۳۸        | CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH                 |
| ۲۰۰۱۹۰۸          | ۳۴/۱۱                   | ۲۱/۹۹          | ۷۴/۶-۱۵۷۳/۸           | ۸۷/۶-۱۴۷          | ۷۳         | CO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   |
| ۲۱۰۱۹            | ۴۴/۱۹                   | ۱۷/۸۴          | ۷۵/۲-۱۵۷۰/۴           | ۱۰۴/۱-۱۴۷/۳       | ۴۷         | CO <sub>2</sub> + N-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH |
| ۸                | ۲۳۳/۷۱                  | ۲۵/۳۱          | ۶۷۲/۳-۱۷۰۸/۹          | ۱۰۶/۳-۱۴۷/۳       | ۲۸         | CO <sub>2</sub> + N-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH |
| ۱                | ۱۶/۰۱                   | ۲۷/۶۸          | ۹۰۲/۳-۸۷۰۶/۸          | -۰/۷-۱۶۶/۷        | ۵۸         | CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S                   |
| ۲۲               | ۲۰/۴                    | ۷/۰۷           | ۰/۳-۵۵۸/۴             | ۳۲-۲۵۰            | ۱۲۴        | NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O                   |

جدول (۳) توانایی سه معادله حالت در محاسبه فشار نقاط حباب (AAPD).

| مرجع    | معادله حالت |       |              | محدوده دما<br>(F) | تعداد نقاط | سیستم<br>۱ ۲   |
|---------|-------------|-------|--------------|-------------------|------------|--|
|         | (AAPD)      |       |              |                   |            |  |
|         | PR          | CORGC | PSRK/UNIQUAC |                   |            |  |
| ۱۹۰۱۴۰۷ | ۱۵۸/۸۳      | ۲۵/۹۳ | ۴/۰۸۴        | -۱۰-۲۴۹           | ۳۹         | CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH                 |
| ۲۰۰۱۹۰۸ | ۱۸۱/۷۶      | ۱۱/۱۴ | ۷/۷۳۷        | ۸۷/۶-۱۴۷          | ۶۵         | CO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   |
| ۲۱۰۱۹   | ۸۹/۹۴       | ۱۲/۱۷ | ۶۳/۲۷        | ۱۰۴/۱-۱۴۷         | ۴۶         | CO <sub>2</sub> + N-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH |
| ۸       | -           | ۱۷/۲۶ | ۴۱/۹۷        | ۱۰۶/۳-۱۴۷/۳       | ۲۴         | CO <sub>2</sub> + N-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH |
| ۲۲      | ۳۲۸/۰       | ۱۱/۱۵ | -            | ۳۲-۱۳۰            | ۵۹         | NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O                   |

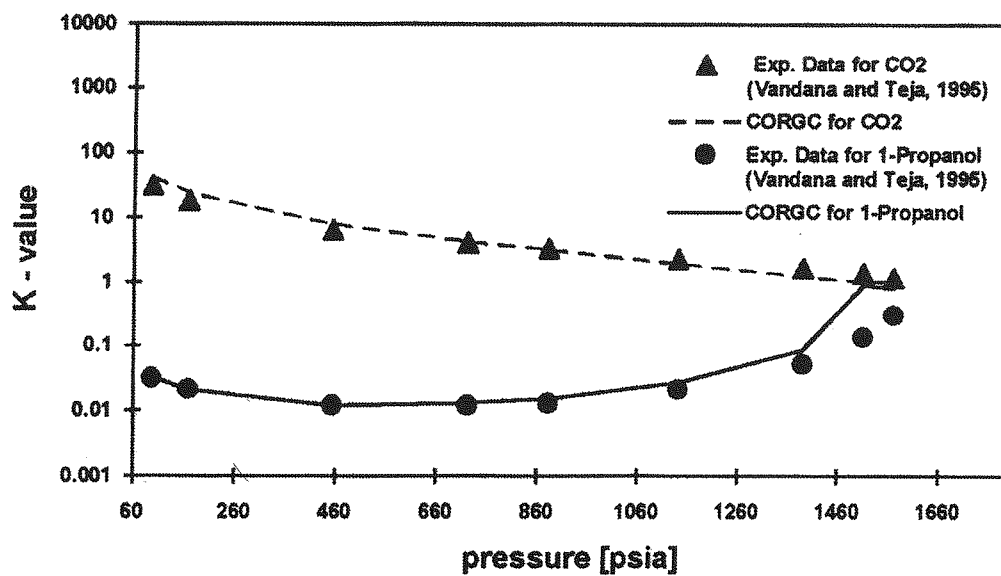


شکل (۱) ثابت‌های تعادلی سیستم CO<sub>2</sub>+Methanol در دمای ۱۳۲°F.

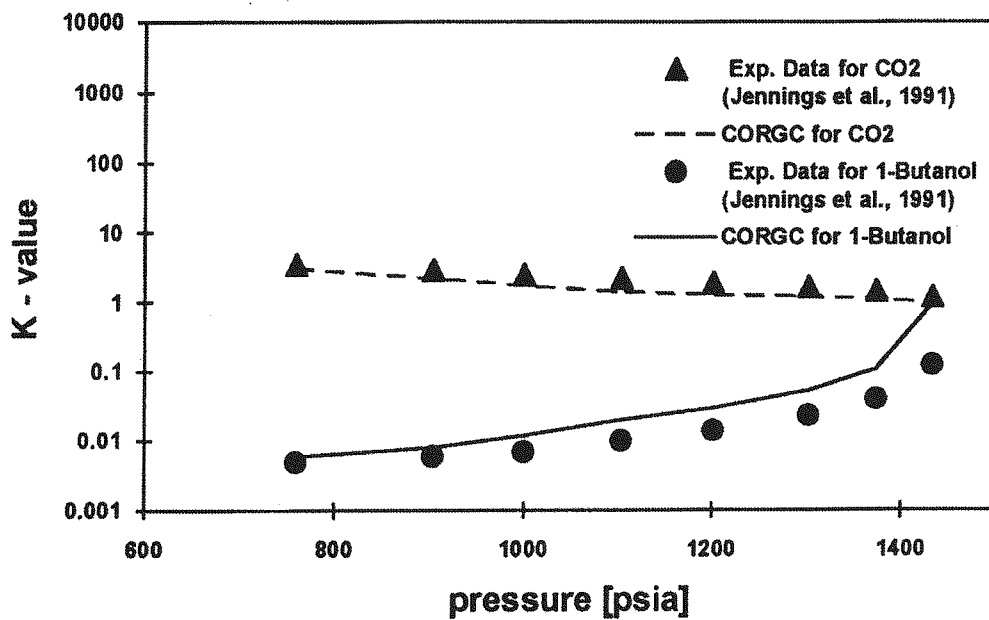


شکل (۲) ثابت‌های تعادلی CO<sub>2</sub> + Ethanol در دمای ۱۰۲ / ۱°F.

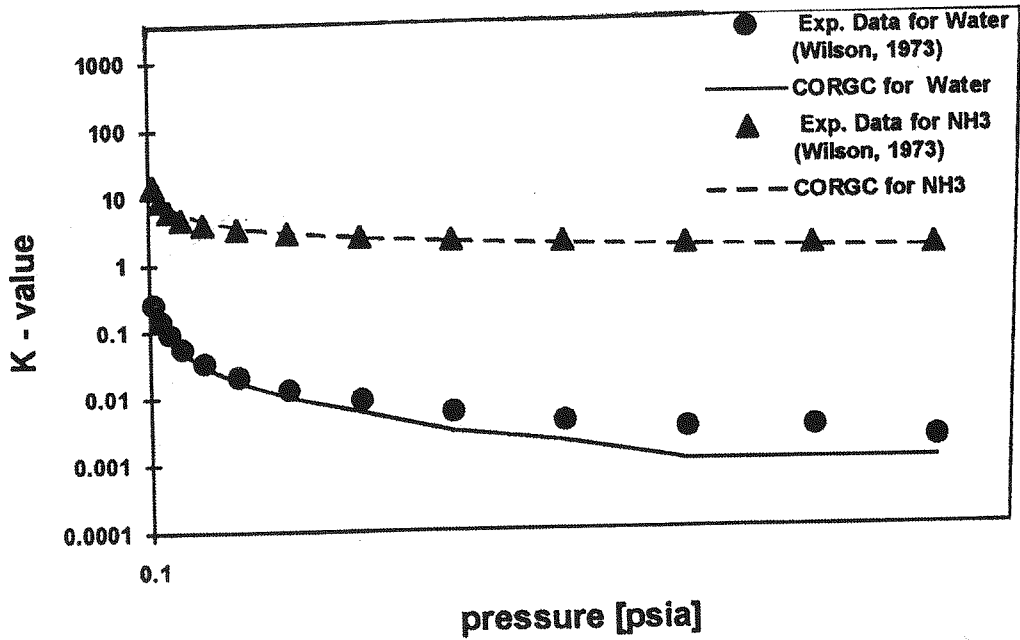




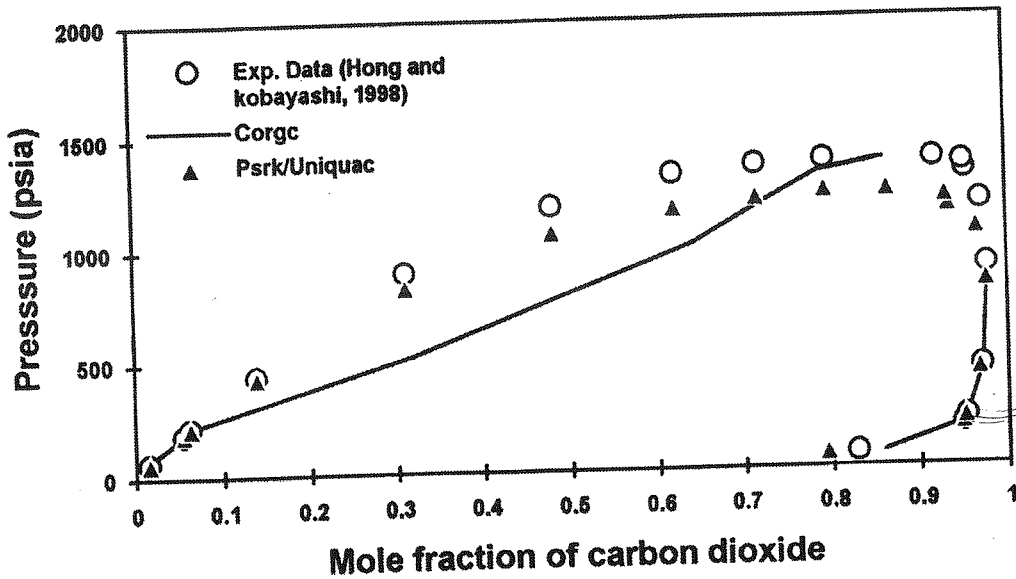
شکل (۳) ثابت های تعادلی سیستم CO<sub>2</sub> + 1-Propanol در دمای ۱۴۰ / ۱ °F.



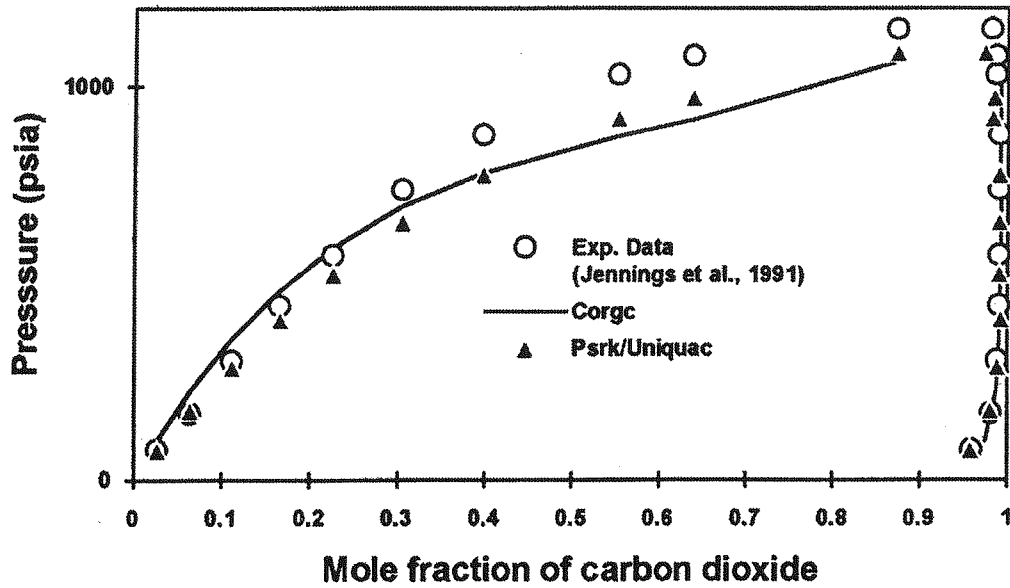
شکل (۴) ثابت های تعادلی سیستم CO<sub>2</sub> + 1-Butanol در دمای ۱۲۵ / ۵ °F.



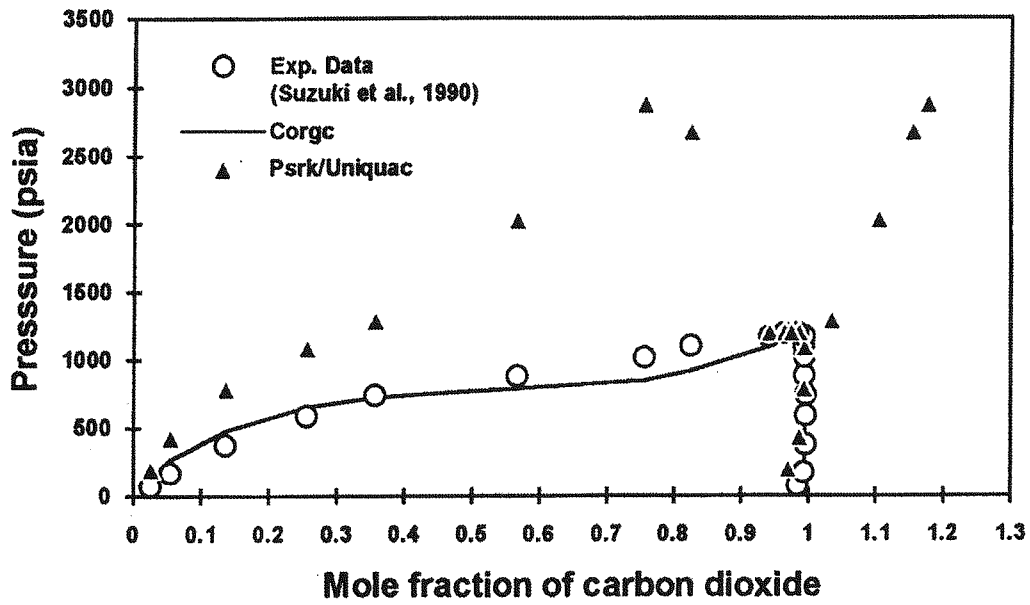
شکل (۵) ثابت های تعادلی سیستم  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  در دمای  $32^\circ\text{F}$ .



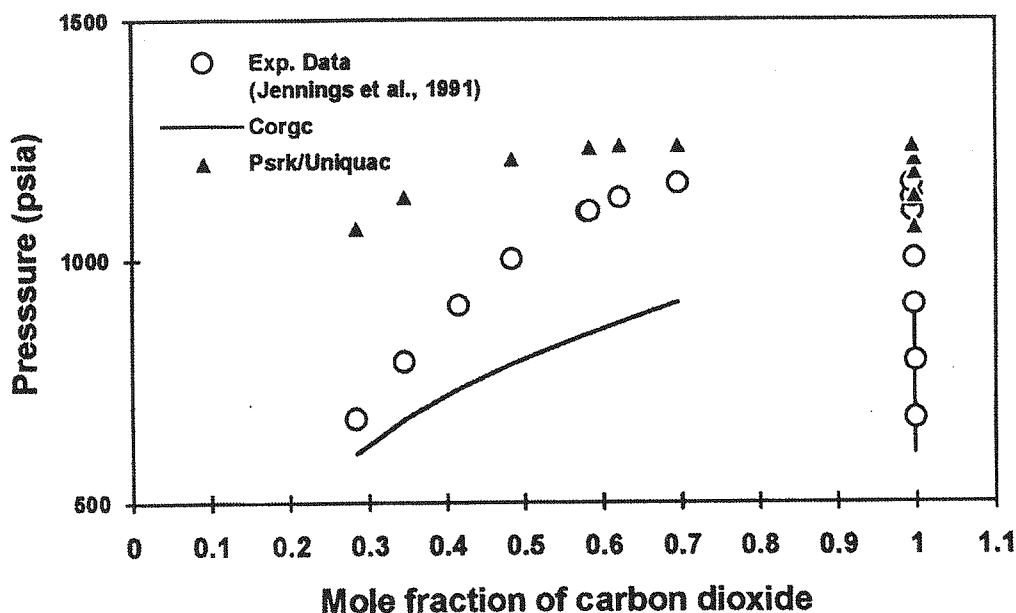
شکل (۶) نمودار  $P_{xy}$  سیستم  $\text{CO}_2 + \text{Methanol}$  در دمای  $121/8^\circ\text{F}$ .



شکل (۷) نمودار  $P_{xy}$  سیستم  $\text{CO}_2 + \text{Ethanol}$  در دما  $104^\circ\text{F}$ .



شکل (۸) نمودار  $P_{xy}$  سیستم  $\text{CO}_2 + 1 - \text{Propanol}$  در دما  $104^\circ\text{F}$ .



شکل (۹) نمودار  $P_{xy}$  سیستم  $CO_2 + 1-Butanol$  در دمای  $106/6 F^\circ$ .

## مراجع

- [1] Bierlein, J. A., Kay, W.B., "Phase Equilibrium Properties of System Carbon Dioxide-Hydrogen Sulfide Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 618.
- [2] Brunner, E., Hultenschmidt, W., Schlichtharle, G., J. Chem. Thermodyn. 19 (1987) 273.
- [3] Chandler, J. P. MARQ 2.3. A.N.S.I. Standard Fortran. June 1975. Department of Computing and Information Sciences, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74074.
- [4] Chang, T., Rousseau, R. W., "Solubilities of Carbon Dioxide in Methanol and Methanol-Water System at High Pressures:" Experimental Data and Modeling", Fluid Phase Equilib. 23 (1985) 243.
- [5] Chien, C.H., Greenkorn, R.A. and Chao, K.C., 1993. "Chain of Rotators Equation of State". AICHE J., 29: 560-571.
- [6] Dehghani, F., 1991. M.Sc. Thesis "Extension and Evaluation of CORGC EOS of Thermodynamic Properties of Polar and Nonpolar Compounds". Chemical Engineering Department, Shiraz University, Iran.
- [7] Hong, J.H., Kobayashi, R., "Vapor-Liquid Equilibrium Studies for the Carbon Dioxide-Methanol System", Fluid Phase Equilib. 41 (1988) 269.
- [8] Jennings, D.W., Lee, R.-J., Teja, A.S., "Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide-Ethanol and Carbon Dioxide-1-Butanol Systems", J. Chem. Eng. Data 36 (1991) 303.
- [9] Keshtkar, A., Jalali, F., Moshfeghian, M., 1997. "Evaluation of Vapor-Liquid Equilibrium of  $CO_2$  Binary Systems Using UNIQUAC-Based Huronvidal Mixing Rules" Fluid Phase Equilibria, 140: 107-128.
- [10] Leu, A.D., Chung, S.Y. -K., Robinson, D.B., "The Equilibrium Phase Properties of Carbon Dioxide-Methanol", J. Chem. Thermodyn. 23 (1991) 979.
- [11] Marquardt, D.M., 1963. "An algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters". J. Soc. Ind. APPL. Math., 11: 431-441.
- [12] Moshfeghian, M., Shariat, A., and Erbar, J.H., "Application of the PFGC\*MES pp. Equation

- of State to Synthetic and Natural Gas Systems", A.C.S. Symp. Ser. Vol. 33: 333-359, 1980.
- [13] Nasrifar, KH., Moshfeghian, M., 1995. "Prediction of Liquid Density of LNG, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> Multicomponent Systems by the CORGC Equation of State" Fluid Phase Equilibria, 112: 89-99.
- [14] Ohgaki, k., Katayama, T., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Carbon Dioxide at High Pressures: Methanol-Carbon Dioxide, n-Hexane-Carbon Dioxide, and Benzene-Carbon Dioxide Systems", J. chem. Eng. Data. 21 (1976) 53.
- [15] Peng, D.Y. and Robinson, D.B., 1976, "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fund., 15: 59-64S.
- [16] Pults, J.D., Greenkorn, R.A. and Choa, K.C., 1989. "Chain of Rotators Group Contribution Equation of State. "Chem. Eng. Sci., 44 (11): 2553-2564.
- [17] Pults, J.D. 1988. "The Chain of Rotators Equation of State", Ph. D. Thesis. Purdu University.
- [18] Shariat, M.H., Dehghani, F. and Moshfeghian, M., 1993. "Extention and Evaluation of the Chain of Rotator Group Contribution Equation of State for Predication of the Thermodynamic Properties of Polar and Non-Polar Compounds. "Fluid phase Equilibria, 85: 19-40.
- [19] Suzuki, K., Sue, H., Iton, M., Smith, R.L., Inomata, H., Aria, K., Saito, S., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide-Methanol-Carbon Dioxide- Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propanol Systems" J. Chem. Eng. Data 35 (1990) 63.
- [20] Takishima, S., Saiki, K., Aria, K., Saito, S., "Phase Equilibria for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O System" J. Chem. Jpn. 19 (1986) 48. Chem. Eng. Data 35 (1990) 63.
- [21] Vandana, V., Teja, A.S., "Vapor-Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide -1- propanol System", "J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 459.
- [22] Wilson, Univ. III. Eng. Exp. Sta. Bull. 146. Perry's Chemical Engineering Handbook, 5th Edition, p. 3-67 to 3-68 McGraw Hill Book Company, 1973.
- [23] Zia-Razzaz, M., Moshfeghian, M., 1993. "Application of the CORGC Equation of State with a New Mixing Rule to Polar and Nonpolar Fluids. "Fluid Phase Equilibria, 91: 239-263