

تعادل جامد- مایع در مخلوط‌های حاوی پایرن و نرمال آلکان‌های بلند زنجیره با بهینه‌سازی پارامترهای معادله لارسن

حیدر رضایی^۱، علی اکبر دادخواه^{۲*}، محمدامین بهمنی^۱، احسان فریدونی^۱

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۵/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۲/۱۳

پیام‌نگار: dadkhah@cc.iut.ac.ir

چکیده

خواص ترمودینامیکی مخلوط هیدروکربنهای آروماتیکی چندحلقوی و نرمال آلکان‌های بلند زنجیره، برای شناخت تبدیلات فازی برشهای نفتی سنگین از اهمیت برخوردارند. در این مطالعه، داده‌های آزمایشگاهی تعادل جامد- مایع برای مخلوط‌های حاوی هیدروکربنهای آروماتیکی چند حلقوی (پایرن) با نرمال آلکان‌های بلند زنجیره ($n-C_{18}H_{38}$, $n-C_{28}H_{58}$, $n-C_{30}H_{62}$, $n-C_{36}H_{74}$, $n-$) با مدل یونیفک- اصلاح شده به روش لارسن متناظر قرار داده شده‌اند. پارامترهای معادله لارسن با بهره‌گیری از مقادیر ارائه شده در مقاله لارسن، به عنوان تقریب اولیه، و در ادامه با بهینه‌سازی غیر خطی از طریق نرم‌افزار متلب برای کمینه‌سازی خطا محاسبه شدند. بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل در نمودارهای دمای تعادلی جامد- مایع و ضریب فعالیت پایرن در برابر انحلال پذیری پایرن تطابق مطلوبی مشاهده شد. همچنین، نتایج حاصل از روش پیشنهادی در مقایسه با نتایج محاسباتی گزارش شده در مقاله‌ای دیگر از مطابقت مشابه یا حتی بهتر، برخوردار بود.

کلیدواژه‌ها: تعادل جامد- مایع، پایرن، آلکان‌های بلند زنجیره، مدل یونیفک- اصلاح شده

۱. مقدمه

پایین استفاده می‌کنند، ته‌نشینی و بلوری شدن ترکیبات سنگین به گرفتگی صافی‌های سوخت و خطوط لوله منجر می‌شود. مولکولهای هیدروکربنی آروماتیکی چندحلقوی از قبیل پایرن، فنانتین و آنتراسن در ترکیبات زیادی از قبیل نفت خام، زغال سنگ، محصولات حاصل از نفت سنگین و روانکارها، و در بسیاری فرایندها، چون تبدیلات شیمیایی نفت خام و یا احتراق ناقص سوخته‌های هیدروکربنی یافت می‌شوند [۴-۱]. پایرن (شکل (۱)) یکی از ترکیبات هیدروکربنی آروماتیکی چند زنجیره‌ای است که برای

سیالات هیدروکربنی مانند نفت خام و سوخته‌ها، همیشه حاوی مقدار متوسطی مولکولهای پارافینی یا نفتالینی همراه با انواع دیگر مولکولها، شامل گروههای بلند زنجیره آلکیل هستند. خنک‌سازی این سیالات تا دمای کمتر از نقطه جامدشدگی ترکیبات سنگین، به تشکیل یک فاز مومی شکل جامد می‌انجامد. وقتی نفت خام را از نواحی خیلی سرد عبور می‌دهند و یا سوخت را در دماهای خیلی

* اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی

فازها در سیستم برابر است:

$$f_i^S = f_i^L \quad \text{و} \quad x_i^S \gamma_i^S f_i^{OS} = x_i^L \gamma_i^L f_i^{OL} \quad (1)$$

که f_i^O و γ_i ، به ترتیب، ضرایب فعالیت و فوگاسیته جزء خالص i در دمای سیستم‌اند.

رابطه کلی برای بیان تعادل بین مایع و جامد بر اساس معادله (۲)، از قرار زیر، استوار است:

$$\ln \frac{f_i^{OL}}{f_i^{OS}} = \frac{\Delta h_m}{RT_m} \left(\frac{T_m}{T} \right) - 1 + \frac{\Delta h_i}{RT_i} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{pm}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_m} + \frac{T_m}{T} - 1 \right) \quad (2)$$

که Δh_m و T_m ، به ترتیب، آنتالپی و دمای ذوب، و Δh_i و T_i ، به ترتیب، آنتالپی و دمای فاز گذار در فاز جامد هستند. اگر هیچ گونه گذاری در فاز جامد برقرار نباشد، آنها، $\Delta h_i = 0$.

مدلهای توصیف‌کننده تشکیل موم بر اساس معادله کلی (۲) استوار است و تفاوت آنها تنها در فرضهای ساده‌کننده و روشهای به کار رفته برای محاسبه Δh_m و Δh_i و T_m و T_i و ΔC_{pm} و مدل در نظر گرفته شده برای ضریب فعالیت در فاز موجود است [۱۰ و ۱۱].

۳. روش محاسبه

در سیستم‌های مورد مطالعه، مواد در فاز جامد غیر قابل امتزاج‌اند و یک نمودار اوتکتیک ساده را تشکیل می‌دهند. در نتیجه ضرایب فعالیت در فاز مایع را می‌توان با بهره‌گیری از معادله (۳) محاسبه کرد:

$$-\ln \gamma_i = \frac{\Delta H_{i,T_m}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \ln x_i \quad (3)$$

که T_m و $\Delta H_{i,T_m}$ ، به ترتیب، دمای ذوب و آنتالپی انجماد ماده خالص i هستند. مقادیر حلالیت آزمایشگاهی x_i و ضرایب فعالیت متناظر با پایرن γ_1 و نرمال-آلکان‌های γ_2 و خواص ترمودینامیکی ترکیبات خالص از مقاله آقای محمود و همکاران [۱۱] اخذ شده است.

بلوری شدن و ته‌نشینی در جریانهای فرایندی پتانسیل زیادی دارد. در بسیاری از بخش‌های فرایندی نفتی، پایرن به راحتی انباشت و باعث انسداد جریان می‌شود و رفع مشکل انسداد آن بسیار دشوار است [۵].



شکل ۱. ساختار شیمیایی پایرن.

به‌منظور رفع چنین مشکلاتی، برخورداری از اطلاعات مربوط به داده‌های تعادلی جامد-مایع ضروری است. همچنین، مدل‌های ترمودینامیکی مختلفی چون ویلسون^۱، فلوری-هاگینز^۲، یونیفک-اصلاح شده^۳ و جز آنها، برای نشان دادن این تعادلات ارائه شده‌اند. مثلاً، وی و همکارانش [۶] نمودار تعادلی هیدروکربنهای پلی آروماتیک در روغن شستشو را با معادله اوت^۴ و معادله محلول منظم^۵ بررسی کردند. دومانسکا و همکاران [۷]، بر روی نمودار تعادلی مخلوط‌های دو جزئی بنزن با ترکیبات پلی آروماتیک (فلورن، دی‌بنزوفوران و دی‌بنزوتیوفن) با بهره‌گیری از مدل‌های ویلسون و یونیکوآک^۶ مطالعه کردند. خیمچ و همکاران [۸]، تعادل جامد-مایع نفتالین با ایکوزان، پنتاکوزان و هگزاتراکونان را با روشهای مختلف گرماسنجی بررسی و نتایج را با مدل یونیفک اصلاح شده (لارسن و مهلینگ) مقایسه کردند. علی و همکارانش [۹]، انحلال‌پذیری پایرن و فنانتیرین را در مخلوط حلال‌های تولوئن، ایزواکتان و تولوئن+هپتان را با مدل‌های تعادلی جامد-مایع مختلف ویلسون، یونیکوآک، یونیفک اصلاح شده، یونیفک اصلاح شده (دورتموند)، فلوری-هاگینز بررسی کردند.

۲. مدل‌های تعادلی جامد-مایع

تعادل جامد-مایع در فشار پایین معمولاً به کمک معادله (۱) نشان داده می‌شود. در حالت تعادل، فوگاسیته، f_i برای هر جزء i در تمام

1. Wilson
2. Flory-Huggins
3. Modified UNIFAC
4. Ott
5. Regular Solution Theory
6. UNIQUAC

۳-۱ بازتنظیم پارامترهای یونیفک

برای تعیین مشخصه سیستمهایی که مدل یونیفک برای آنها بکار گرفته شده است، باید ضرایب برهمکنش بین گروه‌های آروماتیک (۱) و نرمال-آلکان (۲)، Ψ_{12} و Ψ_{21} ، تثبیت شوند:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_n \left(\frac{\theta_n \Psi_{kn}}{\sum_m \theta_m \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (۴)$$

که θ_m و Q_k ، به ترتیب، حجم و اندروالس و سطح برهمکنش برای یک گروه مورد نظرند. در مدل لارسن^۱ و همکارانش:

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \frac{a_{nm} + b_{nm}(T - T_0) + C_{nm} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right)}{T} \right] \quad (۵)$$

$T_0 = 298.15 \text{ K}$ ، و محاسبه پارامترهای a_{12} ، a_{21} ، b_{12} ، b_{21} ، C_{12} و C_{21} با تقریب اولیه مقادیر مقاله لارسن [۱۲] صورت پذیرفت و در ادامه از بهینه‌سازی غیرخطی به کمک نرم‌افزار متلب برای کمینه‌سازی خطا استفاده شده است. محاسبات با کمینه‌سازی تابع هدف در معادله (۶) انجام شده است:

$$F = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\gamma_{i,\text{exp}} - \gamma_{i,\text{calc}}}{\gamma_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (۶)$$

۴. بحث و تشریح نتایج

هدف از این مقاله، درک بهتر خواص ترمودینامیکی محلول‌های حاوی پلی آروماتیک‌ها و آلکان‌های بلند زنجیره است. ما بدنبال یک عبارت مناسب برای مدل‌سازی داده‌های موجود هستیم و چون مدل یونیفک در مورد مولکول‌های بلند زنجیره کاربرد دارد، آن را برگزیدیم. محاسبات با مدل اصلاح شده لارسن و همکاران با بهره‌گیری از پارامترهای به‌کار رفته توسط آنها انجام گرفت. نقاط اوتکتیک تعادل جامد-مایع بین پایرن و نرمال آلکان‌ها از داده‌های تجربی [۱۱] به‌دست‌آمده و در جدول (۱) درج شده است. در نقطه

اوتکتیک، فاز مایع با فاز جامد در حالت تعادل قرار دارد و جداسازی دو فاز امکانپذیر نیست. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش تعداد کربنهای نرمال آلکان‌های در حال تعادل با پایرن، بر دمای نقطه اوتکتیک و ترکیب درصد افزوده می‌شود.

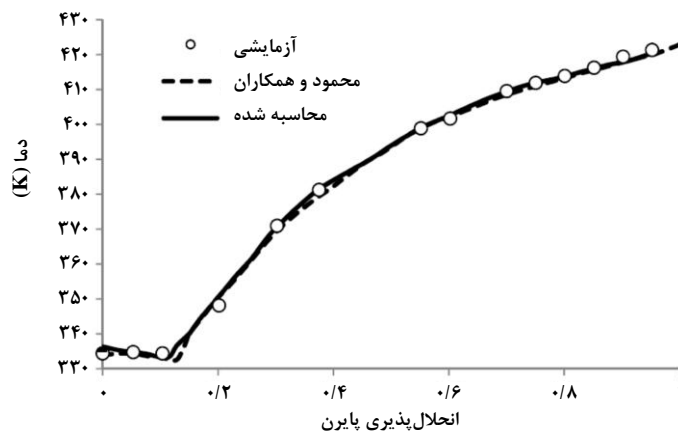
جدول ۱. دمای اوتکتیک و ترکیب درصد پایرن + نرمال آلکان‌ها [۱۱].

| x_1 | دمای اوتکتیک | سیستم |
|--------|--------------|-------------------------------|
| ۰/۰۵۰۴ | ۳۰۰ | پایرن + نرمال-اکتادکان |
| ۰/۱۰۱۰ | ۳۳۴/۰۸ | پایرن + نرمال-اکتاکوزان |
| ۰/۱۵۰۴ | ۳۳۸/۰۲ | پایرن + نرمال-تریاکونتان |
| ۰/۲۰۲۴ | ۳۴۷/۶ | پایرن + نرمال-هگزا‌تریاکونتان |
| ۰/۳۰۱۵ | ۳۶۳/۵ | پایرن + نرمال-پنتاکونتان |

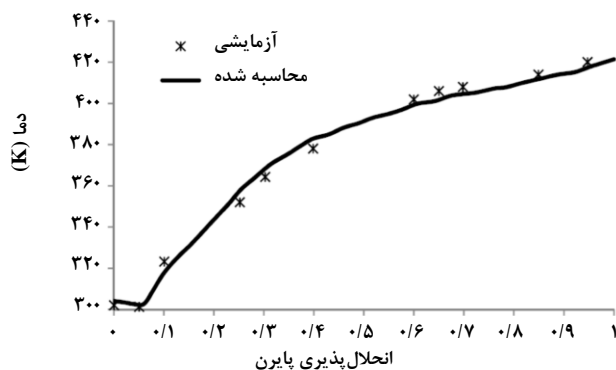
داده‌های تعادل دمایی جامد-مایع در برابر انحلال‌پذیری پایرن برای مخلوط پایرن و آلکان‌های بلند زنجیره ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ ، $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$)، را در شکل‌های (۲) تا (۶) مشاهده می‌کنید، که بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل یونیفک اصلاح شده لارسن انطباق مطلوبی مشاهده می‌شود. با توجه به داده‌های تجربی جدول (۱) مربوط به نقاط اوتکتیک، می‌توان مشاهده کرد که نمودارهای به‌دست‌آمده از طریق مدل با تقریب بسیار خوبی نقاط اوتکتیک را پوشش می‌دهند.

در شکل (۲)، علاوه بر داده‌های به‌دست‌آورده شده به کمک مدل یونیفک اصلاح شده لارسن از طریق روش توضیح داده شده در بالا، داده‌های مربوط به مدل یونیفک اصلاح شده لارسن که محمود و همکاران [۱۱] به‌دست آورده‌اند، نیز نشان داده شده است. محمود و همکاران، تنها توانسته‌اند یکی از پارامترهای مدل (a_{12}) را بازتنظیم کنند و پارامترهای دیگر را از مقاله لارسن گرفته‌اند، و در ضمن پارامتر c را صفر قرار دادند، در حالی که لارسن برای این پارامتر مقادیر غیر صفر ذکر کرده است. مطابق شکل‌های (۲) و (۷) بین داده‌های تجربی و داده‌های محاسبه شده توسط روش ارائه شده، تطابق بهتری مشاهده می‌شود.

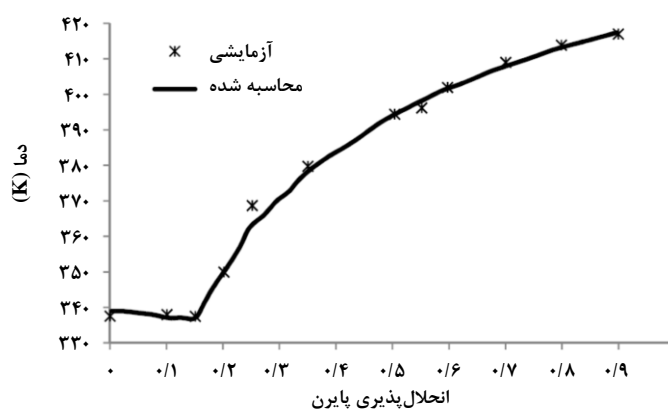
^۱. Larsen Model



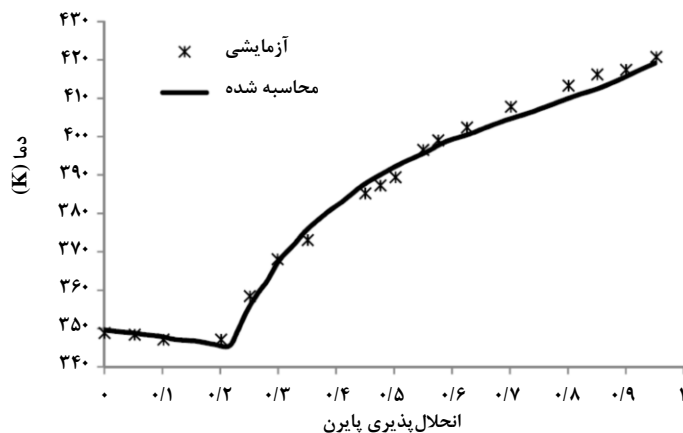
شکل ۲. نمودار تعادلی جامد-مایع در برابر انحلال‌پذیری پایرن برای مخلوط پایرن + نرمال-اکتاکوزان. نماد \circ نمایانگر داده‌های تجربی [۱۱]. خط تیره نماینده مدل یونیفک اصلاح شده لارسن محاسبه شده توسط محمود و همکاران [۱۱] و خط ممتد داده‌های به‌دست‌آمده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن در این مقاله.



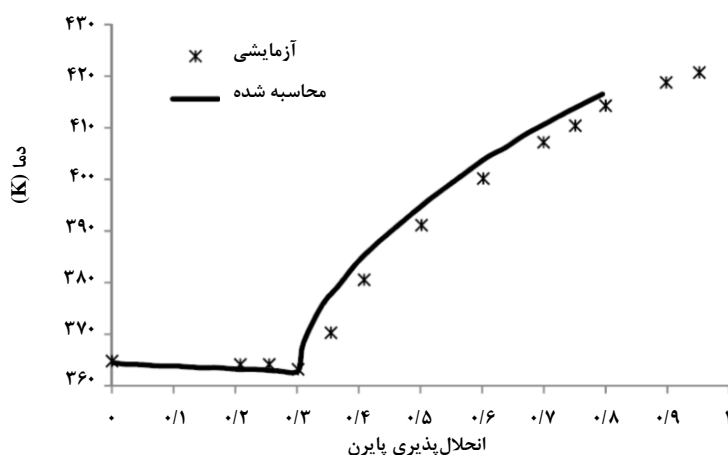
شکل ۳. نمودار تعادلی جامد-مایع در برابر انحلال‌پذیری پایرن برای مخلوط پایرن + نرمال-اکتادکان. نماد * نشان‌دهنده داده‌های تجربی [۱۱]. و خط ممتد داده‌های به‌دست‌آمده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن در این مقاله.



شکل ۴. نمودار تعادلی جامد-مایع در برابر انحلال‌پذیری پایرن برای مخلوط پایرن + نرمال-تریاکونتان. نماد * نشان‌دهنده داده‌های تجربی [۱۱]. و خط ممتد داده‌های به‌دست‌آمده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن در این مقاله.



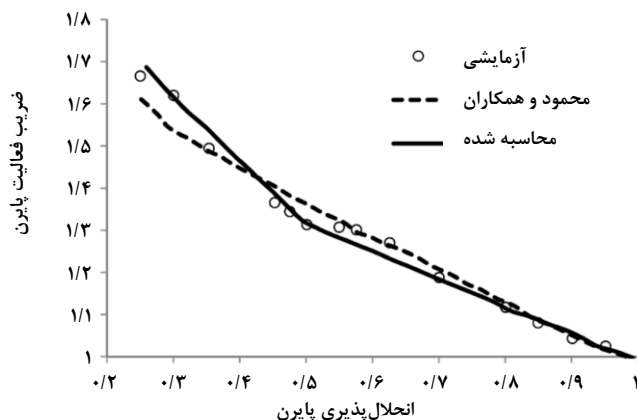
شکل ۵. نمودار تعادلی جامد-مایع دما در برابر انحلال پذیری پایرن برای مخلوط پایرن + نرمال-هگزاتریاکونتان. نماد * نشان دهنده داده‌های تجربی [۱۱]، و خط ممتد داده‌های به دست آمده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن.



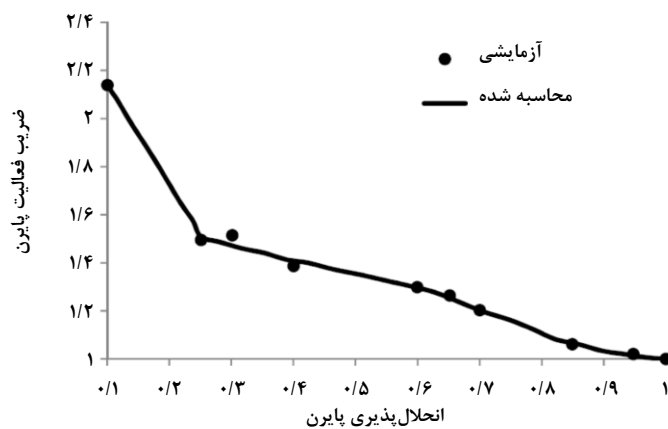
شکل ۶. نمودار تعادلی جامد-مایع دما در برابر انحلال پذیری پایرن برای مخلوط پایرن + نرمال-پنتاکونتان. نماد * نشان دهنده داده‌های تجربی [۱۱]، و خط ممتد داده‌های به دست آمده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن.

انحلال پذیری پایرن در مخلوط نرمال آلکان‌های بلند زنجیره، این مخلوطها مانند محلولهای ایده‌آل از قانون رائول پیروی می‌کنند. همچنین، در شکل (۷) مشاهده می‌شود که تطابق محاسبات با روش پیشنهادی این مقاله با داده‌های آزمایشگاهی نسبت به محاسبات انجام شده توسط محمود و همکاران [۱۱] از تطابق بهتری برخوردار است. از سوی دیگر، در شکل‌های (۸) تا (۱۱) هم تطابق شبه کامل و ایده‌آلی بین محاسبات انجام شده بر اساس بهینه‌سازی پارامترها طبق روش پیشنهادی این مقاله و داده‌های آزمایشگاهی مشاهده می‌شود.

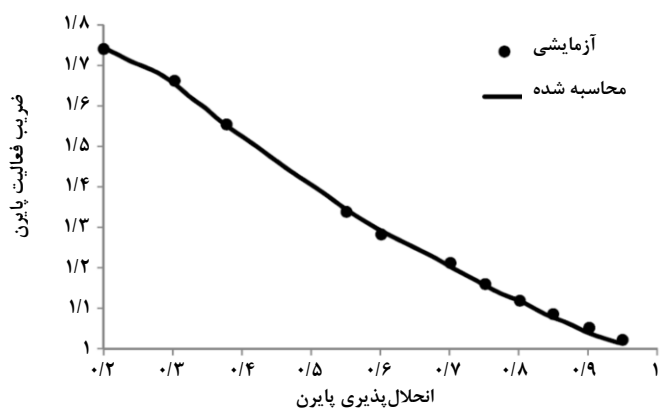
ضرایب فعالیت پایرن در برابر انحلال پذیری پایرن در مخلوط نرمال آلکان‌های بلند زنجیره را در شکل‌های (۷) الی (۱۱) مشاهده می‌کنید. همانگونه که در این شکل‌ها دیده می‌شود نمودارها نزولی‌اند و با افزایش انحلال پذیری پایرن، از ضریب فعالیت آن کاسته می‌شود و در نهایت در $x=1$ ، ضریب فعالیت به سمت یک میل می‌کند که ناظر بر متقارن بودن ضرایب فعالیت حل شونده (پایرن) در کلیه حلالهای یادشده (نرمال هگزاتریاکونتان، نرمال اکتادکان، نرمال اکتاکوزان، نرمال تریاکونتان، و نرمال پنتاکونتان) است. علت این امر آن است که در مقادیر بالای



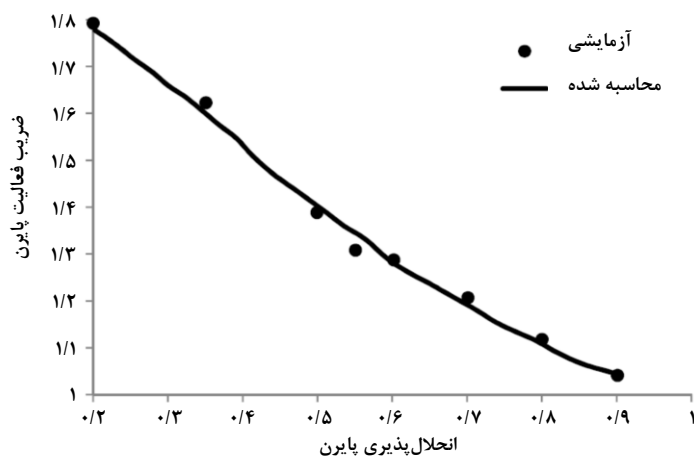
شکل ۷. ضریب فعالیت پایرن در برابر انحلال پذیری پایرن در مخلوط نرمال- هگزاتریاکونتان. نماد \circ نشان دهنده داده‌های آزمایشگاهی [۱۱]، خط تیره نشان دهنده مدل یونیفک اصلاح شده لارسن محاسبه شده توسط محمود و همکارانش [۱۱]، و خط ممتد نشان دهنده مقدار محاسبه شده با استفاده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن.



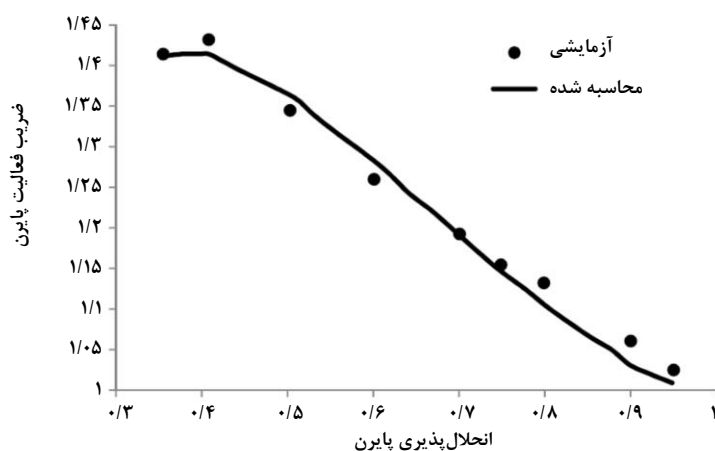
شکل ۸. ضریب فعالیت پایرن در برابر انحلال پذیری پایرن در مخلوط نرمال- اکتادکان. نماد \bullet نشان دهنده داده‌های آزمایشگاهی [۱۱]، و خط ممتد نشان دهنده مقدار محاسبه شده با استفاده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن.



شکل ۹. ضریب فعالیت پایرن در برابر انحلال پذیری پایرن در مخلوط نرمال- اکتاکوزان. نماد \bullet نشان دهنده داده‌های آزمایشگاهی [۱۱]، و خط ممتد نشان دهنده مقدار محاسبه شده با استفاده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن.



شکل ۱۰. ضریب فعالیت پایرن در برابر انحلال پذیری پایرن در مخلوط نرمال- تریاکونتان. نماد ● نشان دهنده داده‌های آزمایشگاهی [۱۱]، و خط ممتد نشان دهنده مقدار محاسبه شده با استفاده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن.



شکل ۱۱. ضریب فعالیت پایرن در برابر انحلال پذیری پایرن در مخلوط نرمال- پنتاکونتان. نماد ● نشان دهنده داده‌های آزمایشگاهی [۱۱]، و خط ممتد نشان دهنده مقدار محاسبه شده با استفاده از مدل یونیفک اصلاح شده لارسن.

داده‌های تجربی انجامیده است. همچنین، نتایج حاصل موید این است که برای جلوگیری از ته‌نشینی پلی‌آروماتیک پایرن مخلوط با نرمال آلکان‌های بلندزنجیره باید در دماهای بالاتر از نقطه اوتکتیک آن کار کرد و این دما با افزایش تعداد کربنهای نرمال آلکان‌ها افزایش می‌یابد. به طور کلی، نتایج حاصل از این مقاله تأییدی دیگر بر کاربردی و مفید بودن مدل یونیفک اصلاح شده توسط لارسن و همکاران، البته با تأکید بر ضرورت دقت کافی در بازتنظیم پارامترهاست.

۵. نتیجه‌گیری کلی

نتیجه کلی که از این تحقیق می‌توان گرفت، از این قرار است که ضرایب فعالیت نرمال آلکان‌های بلند زنجیره و پلی‌آروماتیکها را با مدل یونیفک اصلاح شده توسط لارسن و همکارانش می‌توان تخمین زد. در این تحقیق، با انجام محاسبات پس از بازتنظیم پارامترهای بیشتری از این مدل نسبت به محاسبات انجام شده توسط محمود و همکاران و مقایسه بین نتایج حاصل از دو روش، مشاهده شد که بازتنظیم پارامترهای اضافی به تطابق بهتری با

- [1] Coutinho, J. A. P., Andersen, S. I., Stendby, E. H., "Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria", *Fluid Phase Equilibria*, 103, 23-39, (1995).
- [2] Ali, S. H., "Measurement and prediction of pyrene solubility in pure, binary, ternary and quaternary solvent systems", *Fluid Phase Equilibria*, 264 29-44, (2008).
- [3] Dadkhah. A. A., Akgerman. A., "Hot water extraction with in situ wet oxidation: PAHs removal from soil", *Journal of Hazardous Materials*, B93, 307-320, (2002).
- [4] Dadkhah. A. A., Akgerman. A., "Hot water extraction with in situ wet oxidation: PAHs Kinetics of PAHs removal from soil", *Journal of Hazardous Materials*, B137, 518-526, (2006).
- [5] Yu, Q., Ma, X., Xu, L., "Solubility in binary solvent mixtures: Pyrene dissolved in alcohol + toluene mixtures", *Thermochimica Acta*, 551, 78- 83, (2013).
- [6] Wei, Y., Zhang, X., Zhang, J., Dang, L., Wei, H., "Solid-liquid equilibrium of some polycyclic aromatic hydrocarbons in wash oil", *Fluid Phase Equilibria*, 319, 23-29, (2012).
- [7] Domanska, U., Groves, F. R., Mclaughlin, E., "Solid-liquid phase equilibria of binary and ternary mixtures of benzene and polynuclear aromatic compounds", *Journal of Chem. Eng. Data*, 38, 88-94, (1993).
- [8] Khimeche, K., Boumrah, Y., Benzian, M., Dahmani, A., "Solid-liquid equilibria and purity determination for binary n-alkane + naphthalene systems", *Thermochimica Acta*, 444, 166-172, (2006).
- [9] Ali, S., Al-Mutairi, F., Fahim, M., "Solubility of polycyclic aromatics in binary solvent mixtures using activity coefficient models", *Fluid Phase Equilibria*, 230, 176-183, (2005).
- [10] Ali, S. H., Al-Rashed, O. A., "Solubility of pyrene in simple and mixed solvent systems", *Fluid Phase Equilibria*, 281 133-143, (2009).
- [11] Mahmoud, R., Solimando, R., Rogalski, M., "Solid-liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes", *Fluid Phase Equilibria*, 148, 139-146, (1998).
- [12] Larsen. B., Rasmussen. P., Fredenslund. A., "A modified UNIFAC group- contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26, 2274-2286, (1987).