

Nghiên cứu xác định áp suất tới hạn dựa trên cấu trúc phân tử

Estimation of the Critical Pressure Based on the Molecular Structure

Lại Ngọc Anh*, Lê Xuân Tuấn, Tạ Văn Chương, Phạm Thái Sơn

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 26-10-2016; chấp nhận đăng: 5-9-2017

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu xác định áp suất tới hạn của môi chất trong chu trình nhiệt động dựa trên cấu trúc phân tử. Trên cơ sở phương pháp Joback, lưu đồ thuật toán đã được xây dựng nhằm xác định áp suất tới hạn theo phương pháp Joback. Bài báo này cũng trình bày lưu đồ thuật toán và phương pháp xác định áp suất tới hạn theo phương pháp Joback cải tiến. Kết quả nghiên cứu, tính toán áp suất tới hạn của HFO-1234yf, HFO-1234ze(E) và HFO-1243zf cho thấy phương pháp Joback cải tiến cho kết quả chính xác hơn so với phương pháp Joback truyền thống. Từ đó, phương pháp Joback cải tiến cũng đã được sử dụng để xác định áp suất tới hạn cho 9 Hydrofluoroolefins (HFOs) hiện chưa có số liệu thực nghiệm được công bố là R1225yc, R1225zc, R1234yc, R1234ye(E), R1234ze(Z), R1243ye, R1243yf, R1243zc, và R1243ze(E).

Từ khóa: áp suất tới hạn, cấu trúc phân tử, phương pháp Joback, phương pháp Joback cải tiến.

Abstract

A study on the estimation of critical pressure of working fluids in thermodynamic cycles based on molecular structure was carried out. The calculation flow chart for the determination of the critical pressure based on Joback method was presented in this study. This paper also presented the calculation flow chart for the determination of the critical pressure based on our proposed modified Joback method. The calculated critical pressures of HFO-1234yf, HFO-1234ze(E), and HFO-1243zf showed that the proposed modified Joback method is more accurate than the conventional Joback method. Due to the lack of experimental data and the accuracy of the modified Joback method, the critical pressures of 9 Hydrofluoroolefins (HFOs) as R1225yc, R1225zc, R1234yc, R1234ye(E), R1234ze(Z), R1243ye, R1243yf, R1243zc, and R1243ze(E) have been determined by the modified Joback method.

Keywords: Critical pressure; molecular structure; Joback method, modified Joback method.

1. Đặt vấn đề

Năng lượng và môi trường đang là vấn đề được cả thế giới quan tâm, đầu tư và nghiên cứu. Trong lĩnh vực năng lượng, để chuyển hóa nhiệt sang công và từ công sang nhiệt, chu trình nhiệt thường được sử dụng vì nó có hiệu quả biến đổi năng lượng cao. Trong chu trình nhiệt, môi chất đóng vai trò quyết định đến hiệu quả biến đổi năng lượng và sự ảnh hưởng tới môi trường. Vì vậy, việc nghiên cứu xác định các môi chất mới và đánh giá hiệu quả biến đổi năng lượng cũng như tác động đến môi trường đã và đang được đầu tư nghiên cứu rất nhiều.

Để đánh giá được hiệu quả biến đổi năng lượng của môi chất trong chu trình nhiệt, cần biết được số liệu nhiệt động của môi chất. Thực tế, để xác định được tất cả các số liệu nhiệt động của một môi chất bất kỳ, cần phải xây dựng phương trình trạng thái cho môi chất đó. Hiện nay, rất nhiều loại phương trình trạng thái đòi hỏi phải biết số liệu nhiệt động của

điểm tới hạn như nhiệt độ tới hạn (T_c), áp suất tới hạn (P_c) để xác định các thông số nhiệt động khác [1].

Hiện nay chỉ có chưa đến 2000 chất có số liệu thực nghiệm đầy đủ về các thông số của điểm tới hạn. Trong khi đó, các thông số trạng thái khác như áp suất bão hòa, khối lượng riêng ... đã được công bố cho hàng chục ngàn chất khác nhau. Vì vậy, việc xác định thông số trạng thái của điểm tới hạn để làm cơ sở cho các nghiên cứu tiếp theo là rất cần thiết.

Đối với các chất có cấu trúc phân tử nhỏ gọn, thực nghiệm có thể giúp xác định được các thông số điểm tới hạn. Do sự đa dạng và phong phú của các chất nên hiện nay nhiều chất có cấu trúc phân tử nhỏ gọn vẫn chưa có số liệu thí nghiệm về thông số điểm tới hạn. Với những chất có cấu trúc phân tử phức tạp, thực nghiệm không thể xác định chính xác giá trị thông số điểm tới hạn vì sự chuyển pha ở vùng tới hạn không thực sự rõ ràng. Vì các lý do kể trên, số liệu thí nghiệm của các thông số điểm tới hạn hiện nay rất ít.

Để khắc phục sự thiếu số liệu về thông số điểm tới hạn, đã có nhiều nghiên cứu xây dựng phương pháp dự đoán thông số điểm tới hạn. Các phương

* Địa chỉ liên hệ: (+84) 982051144

Email: anhngoclai@yahoo.com

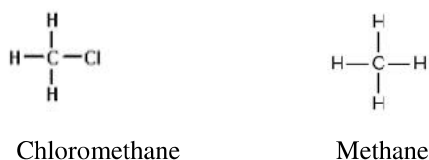
pháp dự đoán thông số điểm tới hạn hiện nay có thể được chia làm 2 hướng. Hướng thứ nhất được xây dựng dựa trên các thông số nhiệt động khác đã biết như nhiệt độ điểm sôi (T_b), số nguyên tử trong phân tử [2]. Hướng thứ hai được xây dựng dựa trên cơ sở cấu trúc phân tử [3-7].

Trong các phương pháp dựa trên cơ sở cấu trúc phân tử, phương pháp Joback và Reid (đôi khi gọi tắt là phương pháp Joback) là phương pháp phổ biến nhất vì phương pháp này rất đơn giản, chỉ dựa vào số nguyên tử và nhóm nguyên tử là có thể xác định được thông số nhiệt động cơ bản của vật chất. Các phương pháp mới được xây dựng gần đây [4, 5], có độ chính xác cao hơn một chút nhưng rất phức tạp và khó ứng dụng hơn nhiều. Năm 2010, Lại [8] đã đề xuất phương pháp Joback cải tiến và bước đầu đã cho kết quả khả quan. Độ chính xác của phương pháp Joback cải tiến tốt hơn phương pháp Joback nhưng vẫn giữ được tính đơn giản của phương pháp Joback.

Nghiên cứu này đã đánh giá độ chính xác, tin cậy của việc xác định áp suất tới hạn theo phương pháp Joback và phương pháp Joback cải tiến, và tính toán áp suất tới hạn của một số chất hiện nay chưa có số liệu thực nghiệm được công bố. Kết quả thu được từ nghiên cứu này sẽ là một cơ sở quan trọng để xây dựng phương trình trạng thái cho các chất này.

2. Cơ sở lý thuyết

Tất cả các chất được cấu tạo từ các nguyên tử và nhóm nguyên tử. Thực tế, chỉ có một số ít các nguyên tử, nhóm nguyên tử bố trí theo trật tự khác nhau để tạo ra các chất khác nhau. Vì vậy, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu xác định các tính chất nhiệt vật lý của các chất được tạo thành từ các nguyên tử, nhóm nguyên tử đó. Hình 1 trình bày ví dụ cấu trúc của Chloromethane và Methane. Ví dụ này cho thấy Chloromethane được cấu tạo từ 1 nguyên tử Carbon, 1 nguyên tử Cl và 3 nguyên tử Hydro. Methane được cấu tạo từ 1 nguyên tử Carbon và 4 nguyên tử Hydro.



Hình 1. Cấu trúc phân tử của Chloromethane và Methane

Theo cách tiếp cận của Joback và Reid [6, 7], số liệu nhiệt động của Chloromethane và Methane ở hình 1 được quyết định bởi các đóng góp nhóm của các nguyên tử C, H và Cl. Trên cơ sở tiếp cận theo hướng đóng góp nhóm của các nguyên tử, nhóm nguyên tử, Joback đã sử dụng số liệu thực nghiệm có sẵn của 392 chất để xác định đóng góp nhóm của các

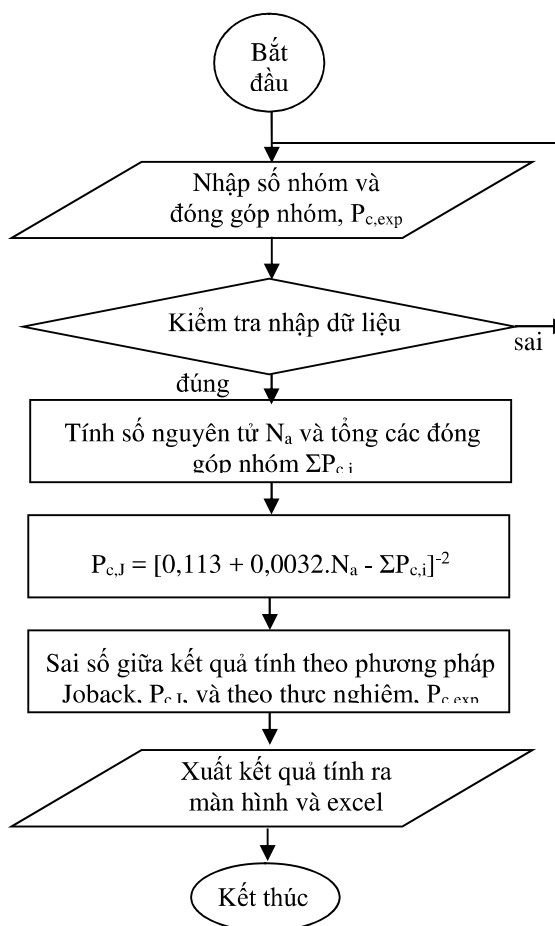
nguyên tử, nhóm nguyên tử đến các thông số nhiệt động cơ bản như nhiệt độ tới hạn, áp suất tới hạn [6]. Theo Joback, áp suất tới hạn của môi chất được xác định theo công thức:

$$P_c = 0,113 + 0,0032.N_a - \Sigma P_{c,i}, \quad \text{bar}$$

Trong đó N_a là số nguyên tử trong phân tử, $P_{c,i}$ là đóng góp nhóm của nguyên tử, nhóm nguyên tử thứ i , liên quan đến áp suất tới hạn, trong phân tử.

Như vậy, để xác định được áp suất tới hạn của một chất, cần biết được cấu trúc phân tử và đóng góp nhóm $P_{c,i}$. Thực tế, khi biết tên chất, ta hoàn toàn có thể xác định được cấu trúc phân tử. Các đóng góp nhóm $P_{c,i}$ đã được Joback và Reid xác định và công bố trên cơ sở mô hình đề xuất và số liệu thực nghiệm [6, 7]. Vì vậy, ta hoàn toàn có thể xác định được áp suất tới hạn của một chất bất kỳ.

Năm 2010, Lại đề xuất phương pháp Joback cải tiến [8]. Bản chất của phương pháp này là dựa vào số liệu thực nghiệm của một chất có cấu trúc phân tử tương đương để loại bỏ ảnh hưởng sai số của một hoặc một vài đóng góp nhóm của chất cần nghiên cứu.



Hình 2. Lưu đồ thuật toán xác định áp suất tới hạn theo phương pháp Joback

Ví dụ, cần xác định áp suất tới hạn của Chloromethane khi biết áp suất tới hạn của Methane. Đầu tiên ta xác định áp suất tới hạn của Methane theo phương pháp Joback. Chênh lệch giữa giá trị thực nghiệm và giá trị tính theo Joback cho Methane là do sai số của các đóng góp nhóm của 1 nguyên tử Carbon và 4 nguyên tử Hydro gây ra. Tiếp theo, áp suất tới hạn của Chloromethane được xác định theo phương pháp Joback. Tương tự như Methane, sai số của phương pháp Joback cho Chloromethane bằng tổng các sai số do các đóng góp nhóm của 1 nguyên tử Carbon, 3 nguyên tử Hydro và 1 nguyên tử Clo gây ra. Áp suất tới hạn của Chloromethane theo phương pháp Joback cải tiến sẽ được xác định thông qua giá trị áp suất tới hạn tính theo phương pháp Joback của Chloromethane và độ chênh lệch giữa giá trị thực nghiệm với giá trị tính theo phương pháp Joback của Methane. Hai chất này đều có 1 nguyên tử Carbon, 3 nguyên tử Hydro cấu tạo thành và chỉ khác nhau ở 1 nguyên tử: Cl của Chloromethane và nguyên tử H thứ 4 của Methane. Vì vậy, phương pháp Joback cải tiến giúp khử sai số của đóng góp nhóm của 1 nguyên tử Carbon và 3 nguyên tử Hydro trong Chloromethane khi tính theo phương pháp Joback thông thường.

3. Tính toán xác định áp suất tới hạn

Trên cơ sở phương pháp luận của phương pháp Joback và phương pháp Joback cải tiến, ta hoàn toàn có thể xác định được áp suất tới hạn của một chất bất kỳ cũng như nâng cao độ chính xác của kết quả thu được từ phương pháp Joback bằng cách sử dụng phương pháp Joback cải tiến.

Để tiện lợi cho quá trình nghiên cứu, tính toán áp suất tới hạn theo phương pháp Joback và phương pháp Joback cải tiến, cũng như hiệu chỉnh các phương pháp này, việc xây dựng lưu đồ thuật toán và phần mềm tính toán là cần thiết. Hình 2 và 3 dưới đây trình bày lưu đồ thuật toán xác định áp suất tới hạn theo phương pháp Joback và phương pháp Joback cải tiến.

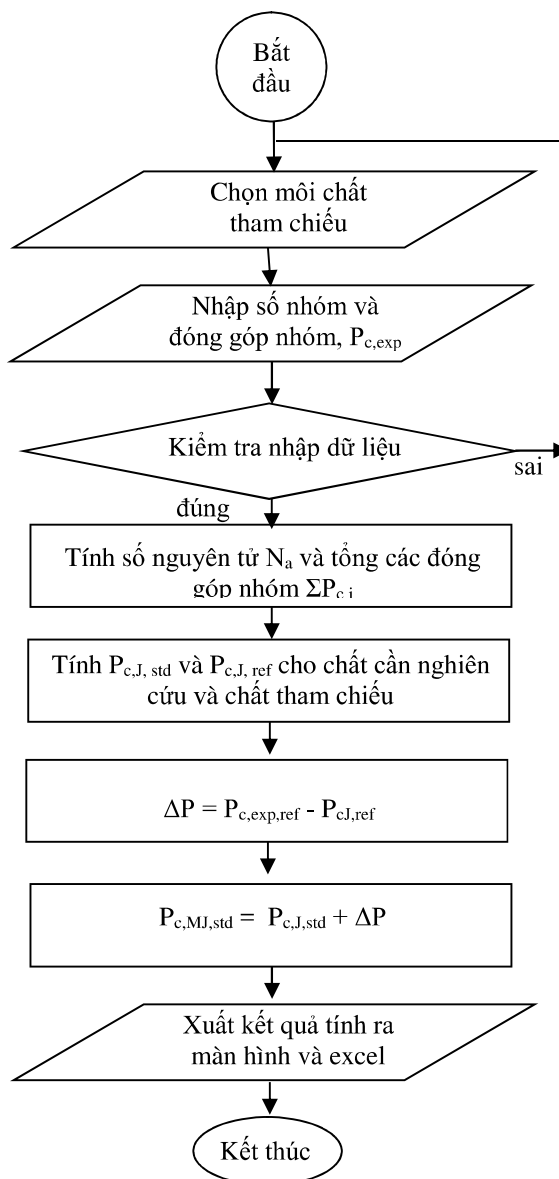
4. Kết quả và đánh giá

Trước khi trình bày kết quả nghiên cứu xác định áp suất tới hạn của một số chất chưa có số liệu thực nghiệm, cần kiểm tra đánh giá độ tin cậy của kết quả tính theo lưu đồ thuật toán được trình bày ở các phần trước.

Hiện nay, các chất HFOs đang được quan tâm nghiên cứu vì các chất này là các môi chất tiềm năng cho các chu trình nhiệt nhưng số liệu thực nghiệm công bố cho các chất này không có. Vì vậy chúng tôi chọn các chất này làm đối tượng nghiên cứu, đánh giá.

Trong số các HFOs tiềm năng, hiện nay chỉ có 3 chất HFO-1234yf, HFO-1234ze và HFO-1243zf có

đầy đủ số liệu thí nghiệm cũng như phương trình trạng thái chính xác đã được công bố. Vì vậy, các chất này sẽ được sử dụng để kiểm tra đánh giá.



Hình 3. Lưu đồ thuật toán xác định áp suất tới hạn theo phương pháp Joback cải tiến

Để minh họa quá trình tính toán dự đoán áp suất tới hạn của môi chất theo phương pháp Joback và Joback cải tiến theo lưu đồ thuật toán trên hình 2 và 3, môi chất R1234yf được lựa chọn là môi chất cần nghiên cứu (std) và môi chất R1243zf được chọn làm môi chất tham chiếu (ref). Môi chất R1234yf có 1 nhóm “=CH₂”, 1 nhóm “=C<”, 1 nhóm “>C<”, và 4 nhóm “-F”. Giá trị đóng góp nhóm cho áp suất tới hạn của “=CH₂” là -0,0028, của “=C<” là 0,0011, của “>C<” là 0,0043, và của “-F” là -0,0057. Số nguyên

tử trong phân tử R1234yf là $N_a = 9$. Môi chất R1243zf có 1 nhóm “=CH₂”, 1 nhóm “=CH-”, 1 nhóm “>C<”, và 3 nhóm “-F”. Giá trị đóng góp nhóm cho áp suất tới hạn của “=CH₂” là -0,0028, của “=CH-” là -0,0006, của “>C<” là 0,0043, và của “-F” là -0,0057. Số nguyên tử trong phân tử R1243zf là $N_a = 9$. Giá trị áp suất tới hạn theo thực nghiệm của R1243zf là 3,631 MPa, [9].

Áp suất tới hạn tính theo phương pháp Joback cho chất cần nghiên cứu (std) R1234yf và chất tham chiếu (ref) R1243zf tương ứng là:

$$P_{c,J, std} = [0,113 + 0,0032.9 - (-0.0028 + 0,0011 + 0,0043 - 4 \cdot 0,0057)]^2 = 38,104 \text{ bar}$$

$$P_{c,J, ref} = [0,113 + 0,0032.9 - (-0.0028 - 0,0006 + 0,0043 - 3 \cdot 0,0057)]^2 = 40,058 \text{ bar}$$

Chênh lệch giữa áp suất tới hạn thực nghiệm và áp suất tới hạn tính theo phương pháp Joback cho chất tham chiếu bằng:

$$\Delta P = P_{c, exp, ref} - P_{c, J, ref} = 36,31 - 40,058 = - 3,748 \text{ bar.}$$

Áp suất tới hạn của chất cần nghiên cứu R1234yf tính theo phương pháp Joback cải tiến bằng:

$$P_{c, MJ, std} = P_{c, J, std} + \Delta P = 38,104 - 3,748 = 34,356 \text{ bar.}$$

Tương tự, ta có thể tính cho tất cả các trường hợp còn lại. Bảng 1 trình bày số liệu thực nghiệm ($P_{c, exp}$), nguồn công bố số liệu thực nghiệm, số liệu tính toán theo phương pháp Joback ($P_{c, J}$) cho các chất kể trên và sai số tương đối so với số liệu thực nghiệm.

Bảng 1. Kết quả tính toán theo phương pháp Joback.

Tên chất	$P_{c, exp}$, MPa	Nguồn	$P_{c, J}$, MPa	$(P_{c, exp} - P_{c, J}) / P_{c, exp}$
1243zf	3,631	[9]	4,006	-10,3%
1234yf	3,382	[10]	3,810	-12,7%
1234ze	3,635	[11]	3,834	-5,5%

Bảng 1 cho thấy phương pháp Joback cho phép xác định áp suất tới hạn của các chất HFOs với sai số tuyệt đối trung bình là 9,5 %. Kiểm nghiệm thực tế cho một số chất khác không có liên kết đôi của nguyên tử Carbon như ở đây thì thấy kết quả có độ chính xác cao hơn, [8]. Điều đó chứng tỏ các hệ số dùng để xác định áp suất tới hạn cho các chất có liên kết đôi ở nguyên tử Carbon theo phương pháp Joback chưa thực sự chính xác.

Để đánh giá độ chính xác, tin cậy theo phương pháp Joback cải tiến, [8], các chất trong bảng 1 sẽ được dùng làm chất tham chiếu. Bảng 2 trình bày kết

quả tính toán theo phương pháp Joback cải tiến ($P_{c, MJ}$) khi dùng các chất tham chiếu khác nhau.

Bảng 2. Kết quả tính toán theo phương pháp Joback cải tiến.

Chất cần tính	$P_{c, exp}$, MPa	Chất tham chiếu	$P_{c, MJ}$, MPa	$(P_{c, exp} - P_{c, MJ}) / P_{c, exp}$
1243zf	3,631	1234yf	3,578	1,44%
1234yf	3,382	1243zf	3,435	-1,55%
1234ze	3,635	1243zf	3,459	4,84%
1243zf	3,631	1234ze	3,807	-4,85%
1234yf	3,382	1234ze	3,611	-6,77%
1234ze	3,635	1234yf	3,406	6,30%

Bảng 2 cho thấy, theo phương pháp Joback cải tiến [8], sai số tuyệt đối trung bình cho tất cả các chất ở 6 trường hợp kể trên là 4,29%. Kết quả ở bảng 2 cũng cho thấy việc lựa chọn chất tham chiếu có ảnh hưởng đến kết quả dự đoán. Nguyên tắc lựa chọn chất tham chiếu là số lượng các nhóm sai khác nhau ở chất cần nghiên cứu và chất tham chiếu càng ít càng tốt. Số liệu thu được từ bảng 1 và 2 cho thấy phương pháp Joback cải tiến ưu việt hơn phương pháp Joback. Vì vậy, có thể sử dụng phương pháp Joback cải tiến để xác định áp suất tới hạn của một số HFOs chưa có số liệu thí nghiệm.

Hiện nay chúng tôi đang quan tâm nghiên cứu số liệu nhiệt động của 9 HFOs tiềm năng: R1225yc, R1225zc, R1234yc, R1234ye(E), R1234ze(Z), R1243ye, R1243yf, R1243zc, và R1243ze(E). Tuy nhiên, do chưa có số liệu thí nghiệm cho áp suất tới hạn và do phương pháp Joback cải tiến ưu việt hơn nên phương pháp Joback cải tiến đã được sử dụng để xác định áp suất tới hạn cho các chất này. Kết quả chi tiết được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Áp suất tới hạn của một số HFOs theo phương pháp Joback cải tiến.

Chất cần tính	Chất tham chiếu	P_c , MPa
R1225yc	R1234yf	3,196
R1225zc	R1234yf	3,223
R1234yc	R1234yf	3,363
R1234ye(E)	R1234yf	3,378
R1234ze(Z)	R1234yf	3,406
R1243ye	R1243zf	3,776
R1243yf	R1243zf	3,473
R1243zc	R1243zf	3,610
R1243ze(E)	R1243zf	3,626

5. Kết luận

Bài báo này đã trình bày cơ sở lý thuyết và lưu đồ thuật toán xác định áp suất tới hạn của môi chất theo phương pháp Joback và phương pháp Joback cải tiến. Kết quả nghiên cứu xác định áp suất tới hạn cho một số HFOs theo phương pháp Joback cải tiến và phương pháp Joback cho thấy phương pháp Joback cải tiến có độ chính xác cao hơn. Vì vậy, nên dùng phương pháp Joback cải tiến để xác định áp suất tới hạn cho các chất chưa có số liệu thực nghiệm.

Bài báo này cũng trình bày kết quả xác định giá trị áp suất tới hạn theo phương pháp Joback cải tiến cho 9 HFOs hiện chưa có số liệu thực nghiệm về áp suất điểm tới hạn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 107.01-2012.29. Tác giả cảm ơn Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw Hill, 5th edition 2001.
- [2] J. Benkoe, New correlations between the physical constants of organic compounds, *Acta Chim. Hung.*, 21, (1959) 351-361.
- [3] A. L. Lydersen, Estimation of Critical Properties of Organic Compounds, *Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. rept. 3*, Madison, WI, April, 1955.
- [4] T.L. Nielsen, Molecular Structure Based Property Prediction, 15-point Project Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark., Lyngby, DK-2800, 1998.
- [5] Y. Nannoolal, Development and Critical Evaluation of Group Contribution Methods for the Estimation of Critical Properties, Liquid Vapor Pressure and Liquid Viscosity of Organic Compounds. Thesis, University of Kwazulu-Natal, (2006).
- [6] K. G. Joback, A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques, S.M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1984.
- [7] K. G. Joback, R. C. Reid, Estimation of Pure Component Properties from Group Contributions, *Chemical Engineering Communications*, 57 (1987) 233-243.
- [8] N.A. Lai, Phương pháp Joback cải tiến, báo cáo nội bộ, Bách khoa Hà Nội, 2010.
- [9] G. Di Nicola, J.S. Brown, L. Fedele, M. Securo, S. Bobbo, C. Zilio, Subcooled liquid density measurements and PvT measurements in the vapor phase for 3,3,3-trifluoroprop-1-ene (R1243zf), *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 2209-2215.
- [10] C. Di Nicola, G. Di Nicola, M. Pacetti, F. Polonara, G. Santori, P– V– T Behavior of 2, 3, 3, 3-Tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) in the Vapor Phase from (243 to 373) K , *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3302-3306.
- [11] M.O. McLinden, M. Thol, E.W. Lemmon, Thermodynamic properties of trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene [R1234ze(E)]: measurements of density and vapor pressure and a comprehensive equation of state. In: *International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue*, vol. 2189 (2010) 1-8.