

# PVT AND PHASE BEHAVIOR OF RESERVOIR FLUIDS

**Mohammad Reza Khorsand**

AmirKabir University Of Technology

(Tehran Polytechnic)

Petroleum Engineering Department

Fall 2010

## CHAPTER 3

### Phase Equilibria

در این فصل:

- ✚ مروری بر مفاهیم، تعاریف و روابط ترمودینامیکی مربوط به تعادلات سیالات
- ✚ بیان روش های مختلف برای تعیین تعادل و پیش بینی رفتار سیال به خصوص در حالت تعادل

منابع این فصل:

Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibrium ( Prausnitz )  
Chemical Engineering Thermodynamics ( Van Ness )

## تعادلات فازی

تولید سیالات مخزن ← تغییر ترکیب، فشار و دما ← تشکیل فازهای جدید

اغلب تغییرات در مخزن کاملاً آرام انجام می گیرد.

با فرض تغییرات آرام: فازهای موجود در هر نقطه از مخزن در حال تعادل

**صورت مسأله:** تعیین شرایط تعادل برای سیستم های چند جزئی

علم ترمودینامیک

✚ بحث مربوط به تعادل سیالات ( تعادل فازی)

✚ کاهش معیار ها و مشکل تعیین شرایط تعادل

✚ ایجاد قوانین کلی جهت کاربرد و ابزار عملی مهندسی

## Criteria for Equilibrium ( Phase Equilibria )

## معیار های تعادل

سیستم بسته ( Closed System )

سیستمی که با محیط خود هیچ گونه تبادل جرم ندارد.

تغییر انرژی کل

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_P + \Delta E_K = Q - W$$

انرژی داخلی

انرژی پتانسیل

انرژی جنبشی

$Q$ : گرمایی که به سیستم داده می شود (مثبت) ←  $Q = Tds$  (در فرآیند برگشت پذیر)

$W$ : کاری که توسط سیستم انجام می پذیرد (مثبت) ←  $W = PdV$  (در فرآیند برگشت پذیر)

با فرض عدم تغییر در انرژی جنبشی و پتانسیل

Reversible Process  $\xrightarrow{\text{At uniform } P \& T}$   $dU = TdS - PdV$

$\swarrow$  آنتروپی       $\searrow$  حجم

**Irreversible**  $\rightarrow \Delta S_{irrev} > \Delta S_{rev}$

فرآیند واقعی  $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$   $dU < TdS - PdV$

**نکته:** همه فرآیندهای واقعی برگشت ناپذیرند.

@  $S, V = const.$   $\rightarrow$  با نزدیک شدن به حالت تعادل  $U$  کاهش می یابد.

Amirkabir University Of Technology 9:02 PM 5

برای سایر خواص ترمودینامیکی:

**Gibbs Energy**  $\rightarrow G = H - TS$

**Enthalpy**  $\rightarrow H = U + PV$

**آنتالپی:** انرژی داخلی، فشار و حجم را به هم مربوط می سازد.

**Rev**  $\rightarrow dG = -SdT + VdP$

**Irrev**  $\rightarrow dG \leq -SdT + VdP$

**نکته:** همه فرآیندهای واقعی در جهت کاهش انرژی گیبس پیش می روند، چنانچه دما و فشار ثابت باشد.

**در فرآیندهای واقعی:**

@  $P, T = cte$  :  $(dG)_{P,T} \leq 0$

Amirkabir University Of Technology 9:02 PM 6

در حالت برگشت پذیر (تعادل):  $(dG)_{P,T} = 0$  &  $(d^2G)_{P,T} > 0$

نکته: حالت تعادل که وضعیت نهایی فرآیند های واقعی است، در آن انرژی گیبس سیستم حداقل می باشد.

**نتیجه گیری کلی:** حداقل انرژی گیبس معیار کلی تعادل است.

نکته و توضیح: معادلات فوق شرایط لازم اند، ولی کافی نیستند. یعنی انرژی گیبس یک حالت تعادل بایستی نسبت به تمام تغییرات و شرایط ممکن (در T و P ثابت) دارای حداقل باشد.

شرایط ممکن: تمام شرایط حداقلی که برای محاسبه انرژی گیبس می تواند واقع شود.

حداقل سازی انرژی گیبس: فصل ۵ (بخش ۲)

More

## Chemical Potential

پتانسیل شیمیایی

Open System  با محیط اطراف تبادل جرم دارد.

Closed System:	{	Single Phase: → Homogeneous
		Multi Phase: → Heterogeneous

در حقیقت یک سیستم بسته می تواند شامل چند فاز شود که هر فاز (سیستم باز) مانند یک سیستم همگن (باز) عمل می کند.



**Open System:**

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^N \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

$n_i$ : تعداد مول های هر جزء در سیستم

$i$ : 1, 2, ..., N

$N$ : تعداد کل اجزاء سیستم

**Partial Molar Property**

خاصیت مولار جزئی:

مشتق جزئی هر کمیت مقداری، نسبت به تعداد مول ها در دما و فشار ثابت و هم چنین ثابت بودن تعداد مول های اجزاء دیگر

**تعریف:** انرژی گیبس مولی را پتانسیل شیمیایی می گویند:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}$$

می توان ثابت نمود:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}}$$

$G =$  انرژی آزاد گیبس       $A =$  انرژی هلمهولتز

**برای هر فاز:**

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^N \mu_i dn_i$$

**Closed System: (with  $\theta$  phase)**

$$dG = \sum_{n=1}^{\theta} (-S)_n dT + \sum_{n=1}^{\theta} (V)_n dP + \sum_{n=1}^{\theta} \left( \sum_i^N \mu_i dn_i \right)_n$$

Change of Total Gibbs Energy

**$n$ :** each phase

با فرض فشار و دمای ثابت و یکنواخت

$$dG = \sum_{n=1}^{\theta} \left( \sum_i^N \mu_i dn_i \right)_n = 0$$

با در نظر گرفتن دو معادله فوق و تغییرات تعداد مول ها برای هر جزء اختیاری:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\theta)}$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

**مفهوم:** تساوی پتانسیل شیمیایی هر جزء در سرتاسر فازهای موجود در سیستم (بسته) در حالت تعادل

سیستم دوفازی - سه جزئی

سیستم دوفازی

Next

کاربردی نمودن تعادل ← شرط کلی تساوی پتانسیل شیمیایی

Practical Engineering Tools ← مرتبط نمودن پتانسیل به یک کمیت قابل اندازه گیری

یعنی ← بیان نمودن پتانسیل شیمیایی بر حسب توابع ترمودینامیکی کمکی

توابع کمکی ← فوگاسیته (فعالیت، تمایل به فراریت)

Fugacity

فوگاسیته

فرآیند برگشت پذیر ←  $dG = -SdT + VdP$

Pure Substance:

Partial molar properties = molar properties

$$d\mu_i = dg_i = -S_i dT + V_i dP$$

پتانسیل شیمیایی ماده خالص ← انرژی گیبس مولی ← حجم مولی  
 ← آنتروپی مولی

در دمای ثابت

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V_i$$

More

For Ideal Gas

$$PV_i = RT \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$$

انتگرال گیری در دمای ثابت

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT * \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

**مفهوم:** تغییرات پتانسیل شیمیایی برای ماده خالص وقتی فشار از  $P^0$  به فشار  $P$  تغییر می کند.

Lewis

تعمیم معادله به سیستم های واقعی ( غیر ایده آل):

با استفاده از تابع "فشار تصحیح شده" ،  $f$  ، که فوگاسیته نامیده می شود.

Fugacity

تمایل به فرار

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT * \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)$$

حالت مبنا اختیاری می باشد.  $f_i^0$

محدودیت: دمای آن باید برابر دمای تعادل باشد

معمولاً ماده خالص در فشار کل سیستم در نظر گرفته می شود.

(یا در فشار بخار آن انتخاب می گردد).

**نکته:** برای گاز ایده آل، فوگاسیته، همان فشار است و فوگاسیته هر جزء برابر فشار جزئی آن جزء می باشد.

یافتن اختلاف با حالت ایده آل

$$\mu_i - \mu_i^{\theta} = RT \ln(f_i/P_i)$$

$$\text{if } i = \text{pure substance} \rightarrow \frac{f_i}{P_i} = \frac{f}{P}$$

$$\rightarrow \phi = \frac{f}{P} \quad \text{fugacity coefficient}$$

$$\text{if } i = \text{Component of Mixture} \rightarrow \frac{f_i}{P_i} = \frac{f_i}{y_i P}$$

$$\rightarrow \phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad \text{Note : } P \rightarrow 0 \Rightarrow \phi_i \rightarrow 1$$

**مفهوم:** اختلاف ضریب فوگاسیته از ۱، میزان انحراف از حالت ایده آل را برای یک سیستم غیر ایده آل

نشان می دهد.

سیستم بسته متشکل از چند فاز

$$\left. \begin{array}{l} \text{معادله اصلی} \\ \mu_i - \mu_i^0 = RT * \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \\ \text{برای هر جزء در یک سیستم متشکل از چند فاز داریم} \\ \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\theta)} \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(\theta)} \\ i = 1, 2, \dots, N \end{array}$$

**نتیجه کلی:** در تعادل، فوگاسیته هر جزء در سرتاسر فازهای یک سیستم ناهمگن (متشکل از چند فاز) باید با هم برابر باشند.

**نکته:** درک این معیار تعادل ساده تر است، چون به عنوان یک فشار تصحیح شده می باشد.

**توضیح بیشتر:** فوگاسیته نشان دهنده میزان تمایل به فراریت مولکول های یک جزء از یک فاز به فاز مجاور را نشان می دهد.



**تعادل:** (در سیستم های چند جزئی)

اگر فوگاسیته یک جزء در دو فاز مجاور با هم برابر باشند، آن دو فاز در حال تعادل می باشند و هیچ تبادل جرمی صورت نمی پذیرد (تبادل بین دو فاز صورت نمی پذیرد).

### پایه ی انتقال جرم

در دو فاز مجاور یکدیگر، چنانچه اختلاف پتانسیل شیمیایی و یا به معنای دقیق تر اختلاف فوگاسیته برای یک جزء وجود داشته باشد، آنگاه عامل محرک بین دو فاز به وجود می آید (*Driving Force*).

ارتباط بین ضریب فوگاسیته و روابط ترمودینامیکی:

### Multi Component System

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$V$ : Total Volume

$Z$ : Compressibility factor for mixture

$$n = \sum n_i$$

$$Z = PV/nRT$$

Note:

$$\int_V^\infty = \int_P^0 \quad V \rightarrow \infty \Rightarrow P \rightarrow 0$$

**نکته:** معادله فوق دقت مهندسی قابل قبولی دارد. (با استفاده از روابط نیمه تجربی فصل ۴)

انتگرال فوق می تواند به صورت زیر مرتب گردد:

$$\ln \phi_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \int_V^\infty \left( \frac{P}{RT} - \frac{n}{V} \right) dV \right]_{T,V,n_{i \neq j}} - \ln Z$$

**مزیت:** انتگرال گیری فقط یکبار انجام می پذیرد.

**نکته:** به این انتگرال (Residual of Helmholtz Energy) گفته می شود (که بر  $RT$  تقسیم شده است).

$$\text{Residual} = \text{Actual prop} - \text{Ideal gas behaviour}$$

$$A^R = \int_V^\infty \left[ P - \left( \frac{nRT}{V} \right) \right] dV$$

### Residual Helm-Holtz Energy

**نکته:** این که ارزیابی رفتار یک سیستم با استفاده از انرژی  $A$  نسبت به انرژی  $G$  (انرژی گیبس) چه مزیت هایی دارد، در فصل ۵ (بخش ۳) بحث خواهد شد.

با استفاده از  $\ln \phi$  مربوط به چند جزئی:

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP = (Z-1) - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left( \frac{RT}{V} - P \right) dV$$

Ex. 3-1

**مثال های بخش اول**

For pure gas



$$Z = 1 - 6.5 \times 10^{-2}P - 7.5 \times 10^{-4}P^2$$

$$\left[ \begin{array}{l} P < 15 \text{ MPa} \\ \text{at } T = 290 \text{ K} \end{array} \right.$$

$$f \Big|_{\text{at } P=10 \text{ MPa}} = ?$$

**Solution**

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP$$

$$\rightarrow \ln \phi = \int_0^{P=10} \left( \frac{-6.5 \times 10^{-2}P - 7.5 \times 10^{-4}P^2}{P} \right) dP$$

$$\rightarrow \ln \phi = -0.6875 \quad \rightarrow \quad \phi = 0.5028$$

$$f = \phi * P = 5.028 \text{ MPa}$$

More

## یادآوری

## معادله ویریال

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad \text{بر حسب فشار}$$

نکته: ضریب دوم معادله ویریال (B) فقط تابعی از دما است.

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{z-1}{P} \right) dP = \int_0^P \frac{B}{RT} dP \quad \rightarrow \quad \ln \phi = \frac{BP}{RT}$$

$$z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad \text{بر حسب حجم}$$

$$\ln \phi = z - 1 - \ln z - \int_V^\infty \frac{(z-1)dV}{V} = \frac{2B}{V} + \frac{\left(\frac{B}{2}\right)C}{V^2} - \ln z$$

More

## Activity

## اکتیویته

نسبت فوگاسیته در حالت مورد نظر به حالت مبنا

$$\frac{f_i}{f_i^0} = \varepsilon_i$$

Activity

$f_i^0$  یادآوری: ماده  $i$  می تواند به صورت خالص یا در یک مخلوط در هر فشاری و در دمای تعادل، به عنوان مبنا انتخاب شود.

نکته: نشان دهنده (معیاری) برای فعالیت یک جزء در یک مخلوط می باشد.

نکته: (واضح است) فوگاسیته هر جزء باید به غلظت آن در مخلوط وابسته باشد.

چون فوگاسیته یک نوع فشار تصحیح شده است.

$$\theta_i = \frac{\varepsilon_i}{x_i}$$

Activity Coefficient

فعالیت باید به دقت به غلظت وابسته باشد.

$$f_i = \varepsilon_i f_i^0 \quad \rightarrow \quad f_i = \theta_i x_i f_i^0$$

Note  Van ness: 
$$\begin{cases} \varepsilon_i \rightarrow a_i \\ \theta_i \rightarrow \gamma_i \end{cases}$$

**توضیح:** ضریب فعالیت یک تابع کمی بسیار مفید برای توصیف فازهای مایع در محاسبات تعادل فازی می باشد.

**نکته:** مطالعات زیادی به منظور تعیین ارتباط بین ضریب فعالیت با سایر توابع ترمودینامیکی انجام پذیرفته است. (ضریب فعالیت و انرژی گیبس اضافی)

**نکته:** مدل های گوناگونی برای بیان ارتباط بین این توابع ترمودینامیکی و اجزاء تشکیل دهنده محلول مایع به کار رفته است.

$$\frac{G^E}{RT} = (Ax_1 + Bx_2) \quad \text{مدل مارگولس}$$

### Residual Properties

### Equilibrium Ratio

### نسبت تعادل

دو فاز مایع (L) و بخار (V) در حالت تعادل را در نظر می گیریم:

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$$\begin{cases} f_i^L = x_i \phi_i^L P \\ f_i^V = y_i \phi_i^V P \end{cases} \rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$$

ثابت تعادل

یادآوری:  $\phi_i^L$  و  $\phi_i^V$  با استفاده از معادله انتگرالی و معادلات حالت حاصل می گردد.

**نکته:** دلیل در نظر گرفتن ضریب فعالیت:

عدم موفقیت برخی از معادلات حالت در توصیف رفتار حجمی مخلوط های مایع پیچیده منجر به استفاده از ضریب فعالیت به منظور تعیین فوگاسیته فاز مایع گردیده است.

$$f_i^L = x_i \theta_i f_i^0 \quad \& \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\theta_i f_i^0}{\phi_i^V P} \quad \rightarrow \text{به این روش Split می گویند.}$$



روش Split (Chao-Seader)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{①} \\ \text{②} \end{array} \right.$  برای سیستم های بخار و مایع که خواص فاز مایع و بخار از هم دور می باشند ( دور از نقطه بحرانی ) نتایج قابل قبولی ارائه می کند.

مهم  $\leftarrow$  ② در صنعت نفت به طور گسترده ای برای پیش بینی سیستم های نفت و گاز به ویژه در شرایط خط انتقال مورد استفاده قرار گرفته است.

اشکال  $\leftarrow$  ③ در فشار های بالا به ویژه نزدیک به شرایط بحرانی که خواص فازهای مایع و بخار شبیه یکدیگرند، این روش پیشنهاد نمی شود.

نکته: سیستم های گاز میعانی

حتی مدل های رفتار فازی که یک معادله حالت برای گاز و یک مدل فعالیت برای فاز مایع استفاده می کنند نیز ممکن است رفتار برگشتی گازهای میعانی را لحاظ نکنند.

### نتیجه گیری کلی ( مربوط به ثابت تعادل )

به طور کلی، استفاده از یک معادله حالت یکتا برای توصیف همه فازهای سیال، تقریباً در همه مسائل مهندسی نفت، کافی و رضایت بخش می باشد ( فصل ۴ ).

فرضیات ساده برای محاسبه فوگاسیته ( برای اهداف مهندسی ) :

$$f_i = \lambda_i C_i \quad \leftarrow \text{فرض محلول ایده آل}$$

$C_i$ : غلظت جزء مخلوط

( رابطه خطی بین فوگاسیته و غلظت )

$\lambda_i$ : ثابت تناسب

1. مخلوط هایی که از اجزاء مشابه تشکیل شده باشند. } فرض محلول ایده آل برای مخلوط

2. محلول های رقیق } های روبرو معتبر می باشد

1. Raoult's Law } دو روش عمده جهت فرض محلول

2. Henry's Law } ایده آل

محلول ایده آل

$$f_i = x_i f_i^0$$

Raoult Law

$f_i^0 = P_i^{sat}$

Henry Law

$f_i^0 = H_i$

Lewis Law

$f_i^0 = f_{i,pure}^l$

Lewis law

معادله زیر را در نظر می گیریم

$$f_i = \lambda_i C_i$$

چون معادله فوق برای همه غلظت ها صادق می باشد، پس وقتی  $C_i=1$  یا ماده خالص باشد، آن گاه

$$f_i = \lambda_i = f_{i,pure} \longrightarrow f_i = x_i f_{i,pure}$$

AmirKabir University Of Technology 9:02 PM 36

قانون Raoult برای مخلوط ایده آل

$f_i = z_i f_{i,pure}$ 

$\longrightarrow$  وابسته به فاز مخلوط  $\longrightarrow$

$\left\{ \begin{array}{l} y_i \\ \text{or} \\ x_i \end{array} \right.$

مقایسه

 $\left\{ \begin{array}{l} f_i = x_i \theta_i f_i^0 \\ f_i = x_i f_{i,pure} \end{array} \right.$ 

$\xrightarrow{f_i^0 = f_{i,pure}}$

$\theta_i = 1$

در قانون لویس

نتیجه: برای محلول ایده آل ( $\theta_i=1$ ) ضریب فعالیت 1 می باشد.

فاز بخار و مایع در حال تعادل

فرض گاز ایده آل

$f_i^V = f_i^L$

فرض محلول ایده آل و قانون لویس

$y_i f_{i,pure}^V = x_i f_{i,pure}^L$

AmirKabir University Of Technology 9:02 PM 37

### فرضیات فاز بخار

1. عبارت  $f_{i,pure}^V$  (به عنوان  $f_i^0$ ) برای ماده خالص در فشار کل سیستم و دمای متداول (دمای تعادل) معمولاً انتخاب می گردد.
2. از طرفی چون بخار، گاز ایده آل فرض می گردد، بنابراین فوگاسیته همان فشار است.

$$\xrightarrow{1,2 \text{ low Pressure}} f_{i,pure}^V = P \quad \rightarrow \quad y_i P = x_i f_{i,pure}^L$$

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad \xrightarrow{\text{ideal gas phase}} \quad (\phi_i^V = 1) \quad \Rightarrow \quad f_i^V = y_i P$$

فوگاسیته در مخلوط گازی

### فرضیات فاز مایع

تأثیر فشار بر فوگاسیته یک فاز میعان شده در فشار پائین ناچیز است.

1. فوگاسیته یک مایع خالص در فشار پائین برابر فوگاسیته فشار اشباع آن

$$f_i^{sat} = f_{i,pure}^L$$

2. فوگاسیته های بخار و مایع اشباع با هم برابرند، چون دو فاز در حال تعادل اند.

$$f_i^{sat} = f_i^V = f_i^L$$

3. فوگاسیته بخار در فشار پائین را می توان مساوی فشار آن فرض کرد.

$$f_i^V = P_i^{sat}$$

$$f_{i,pure}^L = P_i^{sat}$$

$$\rightarrow y_i P = x_i P_i^{sat} \quad \rightarrow \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

از ۱ و ۲ و ۳ نتیجه می گیریم

فشار های پائین مخلوط های ساده

### Henry's Law

### قانون هنری

$$f_i = H_i x_i$$

ثابت هنری

1.  $H_i$  به جای ضریب تناسب  $\lambda$  قرار گرفته است.
2.  $H_i$  به صورت تجربی محاسبه می گردد.

**نکته:** برای اجزاء با غلظت پایین در اغلب محلول های مایع معتبر است.

**نکته:** غلظت جزء آ باید کمتر از ۳ درصد مولی باشد.

**نکته:** بحث هیدروکربن ها ← میزان حلالیت در آب کم می باشد.

**نتیجه گیری از نکته ها:** این یک معادله مفید برای تعیین حلال پذیری هیدروکربن ها در آب می باشد.

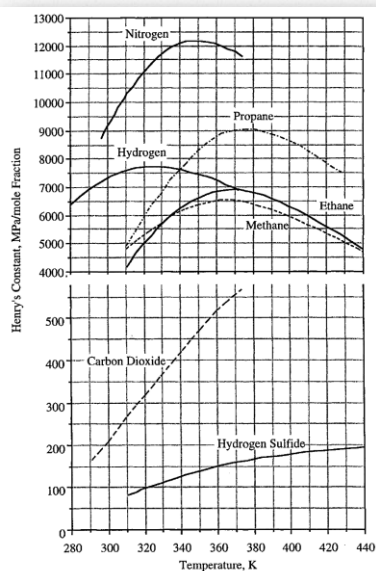
با توجه به این که در فشار پایین می توان گاز را ایده آل فرض نمود.

$$f_i^V = f_i^L \quad \Rightarrow \quad y_i P = H_i x_i \quad \Rightarrow \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i}{P}$$

**نکته:**  $H_i$  ثابت هنری یک جزء در یک حلال مستقل از غلظت آن است. اما:

$$H_i = f(P, T)$$

تأثیر دما بیشتر از فشار است



**ثابت هنری برای اجزاء گازی سیالات مخزن در آب در فشار پایین**

**نکات:**

✚ مقادیر ثابت هنری ( حلالیت پذیری ) مربوط به  $H_2S$  و  $CO_2$  بسیار کمتر از هیدروکربن ها می باشد.

✚ مقدار حلالیت پذیری مربوط به  $N_2$  بسیار بیشتر از سایر هیدروکربن ها می باشد.

✚ مقدار حلالیت گازهای هیدروکربنی با افزایش دما ابتدا افزایش و پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه مجدداً کاهش می یابد.



## Krichevsky-Kasarnovsky Equation:

## وابستگی ثابت هنری به فشار

به سختی توسط روابط ترمودینامیکی تعیین می گردد

$$H_i = H_i^0 \exp \left[ \frac{V_i^\infty (P - P^0)}{RT} \right]$$

$$H_i^0 @ P^0$$

$V_i^\infty$  → حجم مولی جزء A در حلال در رقت بینهایت  
در محدوده فشار سیستم و ترکیبات آن، ثابت  
در نظر گرفته می شود.

$V_i^\infty$  مقادیر متوسط

Component	$V_i^\infty \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{g.mole}} \right)$
N2	35
C1	40
C2	55
C3	88

1. اطلاعات کمی در مورد  $V_i^\infty$  مربوط به اجزاء در آب موجود است.

2.  $V_i^\infty$  با دما تغییر می کند.

3.  $V_i^\infty$  در نزدیکی نقطه بحرانی به فشار وابسته می گردد.

نکته

## مقایسه ضریب Poynting با معادله Kasarnovsky

$$f_i^l = \phi_i^{sat} f_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^l (P - P^{sat})}{RT} \right]$$

مابع متراکم

ضریب Poynting

$$H_i = H_i^0 \exp \left[ \frac{V_i^\infty (P - P^0)}{RT} \right]$$

$$f_i = \lambda_i x_i$$

$f_i^l$

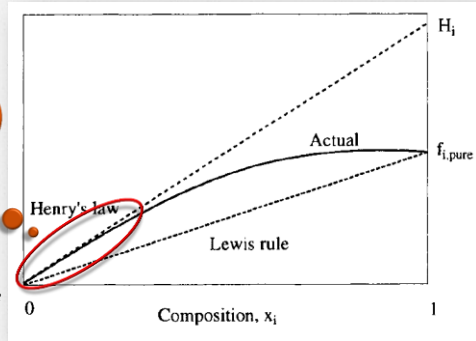
ضریب Poynting

$H_i$

معادله وابسته به فشار

مقایسه قانون لوییس و هنری

محدوده غلظت های پایین



Lewis:  $\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = f_{i,pure}$

Henry:  $\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = H_i$

تکته: در غلظت های پایین قانون هنری به مقدار واقعی نزدیک است.

در حقیقت

$$f_i^{id} = x_i f_i^0 \rightarrow \begin{cases} L.R: & f_i^0 = f_{i,pure} \\ Raoult & f_i^0 = P_i^{sat} \\ Henry & f_i^0 = H_i \end{cases}$$

$$\theta_i = \frac{\varepsilon_i}{x_i} = \frac{f_i}{x_i f_i^0}$$

ضریب فعالیت

$$\hat{f}_i^L = x_i \theta_i P_i^{sat}$$

قانون راولت اصلاح شده

در حالت تعادل

بخار گاز ایده آل  $f_i^V = y_i P$

Modified Raoult  $f_i^L = x_i \theta_i P_i^{sat}$

$f_i^V = f_i^L$

$y_i P = x_i \theta_i P_i^{sat}$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\theta_i P_i^{sat}}{P}$$

فصل سوممثال های بخش اول**Ex 3-1** Gas (pure component)

$$z = 1 - 6.5 * 10^{-2}P - 7.5 * 10^{-6}P^2$$

$$f \Big|_{@ P=10 \text{ MPa}} = ?$$

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP$$

**Solution**

$$\rightarrow \ln \phi = \int_0^{10} -6.5 * 10^{-2} - 7.5 * 10^{-6}P = -0.6875$$

$$\rightarrow \phi = 0.5028$$

$$\rightarrow f = \phi * P = 0.5028 * 10 = 5.028 \text{ MPa}$$

فصل سوممثال های بخش دوم**Ex 3-2**

محاسبه K برای مخلوط متان و دکان

$$K_{C1} = ? , \quad K_{n-C10} = ? , \quad \rightarrow \text{VL mixture}$$

$$\text{Condition} \begin{cases} T = 344.3 \text{ K} \\ P = 6.89 \text{ MPa} \end{cases} \rightarrow \text{Using Raoult's law}$$

$$f_i^V = f_i^L \rightarrow x_i P_i^{sat} = y_i P \rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

$$\frac{p^{sat}}{P_c} = \exp(f^0 + \omega f^1)$$

(Lee - Kesler)

Cox Chart

} محاسبه K

$$T = 344.3 \text{ K} > T_{c_{\text{Methane}}} = 190.56$$

متان در این دما به صورت مایع وجود ندارد، بنابراین نمی توان از روابط فشار بخار مانند Lee-Kesler استفاده نمود.

$$p_{C1}^{sat} \xrightarrow{\text{Lee-Kesler}} 11681.01 \text{ MPa} \quad \text{Invalid}$$

$$p_{C1}^{sat} \xrightarrow{\text{Cox Chart+Extrapolation}} 48.26 \text{ MPa}$$

اما برای n-C10 از همان رابطه ی Lee-Kesler استفاده می کنیم:

$$p_{n-C10}^{sat} \xrightarrow{\text{Lee-Kesler}} 0.002552 \text{ MPa}$$

$$\text{Lee-Kesler} \rightarrow \frac{p^{sat}}{P_c} = \exp(f^0 + \omega f^1) \quad \left\{ \begin{array}{l} f^0 = f^0(T_r) \\ f^1 = f^1(T_r) \end{array} \right.$$

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Cox Chart} : K_{C1} = 7 \\ \text{Lee-Kesler} : K_{n-C10} = 0.0003706 \end{array} \right.$$

$$\text{Exp:} \left\{ \begin{array}{l} K_{C1} = 3.99 \\ K_{n-C10} = 0.0027 \end{array} \right.$$

### نکات

روابط تجربی ساده مانند Cox Chart در مقایسه با توابع پیچیده نتایج قابل قبول تری ارائه می کنند، چون پارامتر های آن ها با استفاده از داده های فشار بخار تجربی تنظیم شده است.

مقادیر تجربی چرا برای متان وجود دارد؟

چون مخلوط متان و نورمال دکان در شرایط داده شده، می تواند به صورت دو فاز وجود داشته باشد.

چرا ترکیب درصد مخلوط داده نشده است؟ (به نمودار P-X مراجعه شود)

ترکیب درصد binary تأثیری بر ترکیب درصد های به دست آمده برای فازهای بخار و مایع در حال تعادل ندارند.

$$K = f(T, P) \quad K \neq f(\text{comp})$$

پارامترهای رابطه Lee-Kesler با استفاده از داده های تجربی adjust شده اند.



## فصل سوم

## مثال های بخش دوم

**Ex 3-3** Solubility of  $C_1$  in water at 373 K & 65 MPa Using Henry's law

$$H_i = H_i^0 \exp \left[ \frac{V_i^\infty (P - P^0)}{RT} \right]$$

$$T = 373 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} P^0 = 0.1 \text{ MPa} \\ \text{Fig 3-2} \end{array} \right. \rightarrow H_i^0 = 6.5 \times 10^3 \frac{\text{MPa}}{\text{mole fraction}}$$

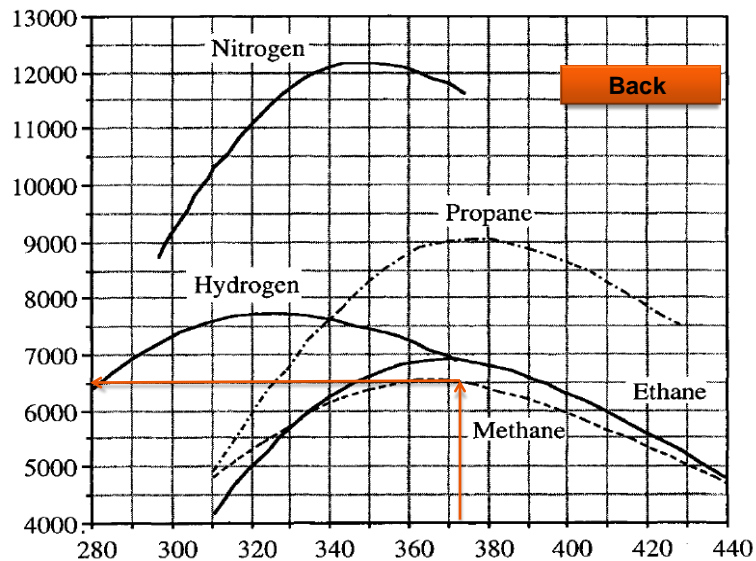
$$H_{C_1} = (6.5 \times 10^3) \exp \left[ \frac{4 \times 10^{-3} \times (65 - 0.1)}{0.008314 \times 373} \right] = 1.4378 \times 10^4 \frac{\text{MPa}}{\text{mol. frac.}}$$

$$f_{C_1}^V = P y_{C_1} \phi_{C_1}^V = H_{C_1} x_{C_1}$$

مهم:

فرض گاز: متان خالص ( فراریت آب کم است در مقایسه با متان )

$$\rightarrow y_{C_1} = 1, \quad \phi_{C_1}^V = 1$$



$$\rightarrow f_{C1}^V = P = 65 \text{ MPa} = 1.4378 \times 10^4 x_{C1}$$

$$\rightarrow x_{C1} = 4.52 \times 10^{-3} \quad \text{mole fraction of C1 in water}$$

$$373 \text{ }^\circ\text{K} = 211 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$65 \text{ MPa} \cong 9426 \text{ Psi}$$

From figure solubility is equal to

$$4.3 \times 10^{-3}$$

نکته: در مثال 4-1 با استفاده از معادله واندروالس

حلالیت متان به دست آمده است:

$$\phi = 0.987 \approx 1$$

$$\rightarrow x_{C1} = 4.42 \times 10^{-3}$$

مقایسه با شکل ۲۷-۲ حلالیت متان در آب

