

PVT AND PHASE BEHAVIOR OF RESERVOIR FLUIDS

Mohammad Reza Khorsand

AmirKabir University Of Technology

(Tehran Polytechnic)

Petroleum Engineering Department

Fall 2010

CHAPTER 4

Equation Of State

در این فصل:

- مروری بر معادلات حالت درجه سه شامل معادلات حالت ۲ و ۳ پارامتری
- بیان قوانین مخلوطها شامل قوانین ساده و پیچیده و کاربرد آنها در معادلات حالت

The Equations of State (EOS)

Multi component System: $\rightarrow \ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z$

معادلات حالت:

روابطی هستند که فشار، دما و حجم را به یکدیگر مرتبط می سازند.

نکته

هر معادله حالتی که داده های حجمی قابل اعتمادی را در دامنه وسیعی از انتگرال رابطه بالا فراهم کند، جهت تشریح رفتار فازی سیالات به کار می رود.

معادلات مربوط به سیالات محازن هیدروکربوری:

1. معادله نیمه تجربی: **Van der Waals** (۲ پارامتر)
2. معادله بسط تجربی معادله ویریا: **Benedict-Web-Rubin (BWR)** (۱۱ پارامتر)

نکته

- ✓ معادله **واندروالس**، بهبود یافته معادله حالت گاز ایده آل
- ✓ معادله **BWR**، هم برای فاز مایع و هم برای فاز گاز کاربرد دارد.
- ✓ علی رغم پیچیدگی **BWR**، این معادله هیچ اطمینان بیشتری در زمینه مطالعات فازی فراهم نمی کند.
- ✓ **BWR** نوعی ابزار با ارزش جهت توصیف رفتار حجمی سیالات خالص می باشد. (انعطاف پذیری بالا)
- ✓ معادلات حالت اساساً برای **مواد خالص** توسعه یافته اند، اما برای مخلوط ها نیز به کار می روند.

Mixing Rules



کاربرد EOS در مخلوط ها

قوانین اختلاط (Mixing Rules)

ابزاری هستند که جهت تشریح نیروهای غالب میان مولکول های مواد مختلف که مخلوط را تشکیل می دهند، به کار می روند.

حالت ساده

Random Mixing Rules

مواد به صورت تصادفی در مخلوط توزیع شده اند. (برای سیالات مخزن کفایت می کنند)

حالت پیچیده

Non-Random Mixing Rules

در نظر گرفتن بر هم کنش ها مابین هیدروکربن ها و ترکیبات غیر متقارن مانند آب (که خود بخود در مخزن وجود دارد) و یا متانول که به عنوان (Hydrate Inhibitor) به مخزن اضافه می گردد.

نکته مهم

اگر چه ترمودینامیک با دقت بالایی شرایط تعادل را بیان کرده و آن ها را به داده های حجمی مرتبط ساخته، ولیکن پیش بینی تعادل فازها را قابلیت های معادلات حالت و قوانین اختلاط مرتبط تعیین می کنند.

معادله واندروالس (۱۸۷۳)

Van der Waals EOS

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

تصحیح نیروهای جاذبه ی بین مولکولی

$\frac{a}{V_m^2}$

مفهوم

به دلیل بیشتر بودن نیروی جاذبه مولکولی در گازهای حقیقی، فشار وارده بر دیواره طرف از طرف گاز حقیقی به اندازه این مقدار کمتر از نیروی وارده از طرف گاز ایده آل بر دیواره طرف می باشد.

تصحیح حجم / تصحیح نیروهای دافعه بین مولکولی

b

مفهوم

به دلیل بیشتر بودن نیروهای دافعه در گاز حقیقی، حجم مولی گاز حقیقی به اندازه b بیش تر از حجم مولی گاز ایده آل می باشد.

ثابت جهانی گازها است.

R

نکات

- ✓ در فشار های پایین نتایج دقیق ارائه می کند.
- ✓ این معادلات برای مواد خالص ارائه شده است.
- ✓ تلاش هایی جهت بهبود این معادله در فشار و دمای نزدیک بحرانی صورت گرفته است، ولیکن نتایج به دست آمده راضی کننده نبوده است.
- ✓ تصحیحات بیشتر بر روی جمله مربوط به تصحیح فشار (ترم نیروی جاذبه مولکولی) انجام یافته است. (غیر از معادله حالت Lorentz)

مثال

افزودن ترم دما به منحنی کسر

$$\left[P + \frac{a}{T(V_m + C)^2} \right] (V_m - b) = RT$$

معادله کلازیوس

ثابت تجربی

$$\left[P + \frac{a}{T_r^{0.5} V_m (V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT$$

معادله ردلیش-کوانگ

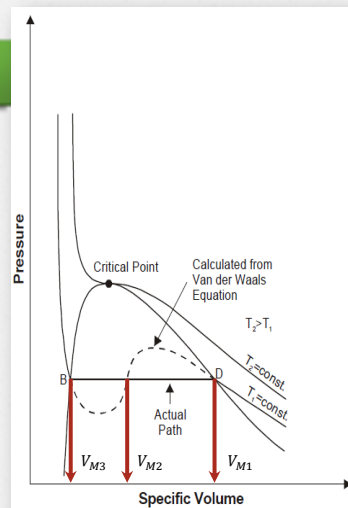
Cubic Equations of State

معادلات حالت درجه ۳

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P} \right) V_m^2 + \left(\frac{a}{P} \right) V_m - \frac{ab}{P} = 0$$

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad B = \frac{bP}{RT}$$



نکات

$T < T_c$	سه ریشه حقیقی (حالت دوفازی)	$V_{M1} \rightarrow V_g (Max)$	اهمیت فیزیکی ندارد
		$V_{M2} \rightarrow$	
		$V_{M3} \rightarrow V_l (Min)$	
$T = T_c$	هر سه ریشه با هم برابرند	$V_M \rightarrow V_{M1} = V_{M2} = V_{M3} = V_{MC}$	
$T > T_c$	یک ریشه مثبت واقعی	$V_{M1} \rightarrow V_g$	
		$V_{M2} \rightarrow$	مختلط
		$V_{M3} \rightarrow$	مختلط

در فشارهای نزدیک به P_c وقتی $T < T_c$ نیز فقط یک ریشه مثبت وجود دارد.

Inflexion Point ← با توجه به شکل در نقطه بحرانی

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

با جایگذاری معادله واندروالس در معادلات فوق خواهیم داشت:

$$a = \frac{9}{8}RT_cV_c = \frac{27}{64}\left(\frac{R^2T_c^2}{P_c}\right) \quad \Omega_a = \frac{9}{8}Z_c$$

برای تمامی مواد $Z_c = 0.375$

$$b = \frac{1}{3}V_c = \frac{1}{8}\left(\frac{RT_c}{P_c}\right) \quad \Omega_b = \frac{1}{3}Z_c$$

در واقعیت

ترکیبات انگشت شماری نظیر گازهای کوانتومی وجود دارند که مقدار Z_c آن‌ها بزرگتر از 0.3 می باشد.

مثال ۴-۱

مربوط به محاسبه حلالیت متان در آب و محاسبه ضریب فوگاسیته با استفاده از معادله واندروالس است.

تصحیحات بر روی معادلات واندروالس:

- ✚ معادله واندروالس نمی تواند به طور دقیق رفتار سیالات متراکم (بخصوص مخلوط سیالات پیچیده) را مدل سازی کند.
- ✚ تصحیحات گوناگون روی جملات جاذبه و دافعه صورت گرفته است، اما در عمل تصحیحات مربوط به جاذبه راضی کننده تر و بیشتر بوده است و به پیشرفت فراوانی دست یافته است.
- ✚ در معادلات تصحیح یافته، پارامترهای معادله (a و b) نیز مانند معادله واندروالس از طریق شرایط مرزی در حالت بحرانی به دست می آیند.
- ✚ علاوه بر مورد فوق، داده های آزمایشگاهی سیالات خالص نیز به طور عام جهت تعیین پارامترها به کار رفته اند. از این رو این معادلات نیمه تجربی هستند.



مفهوم: به دست آوردن T در معادله RK و یا ضریب ثابت C در معادله Clasius

Two Parameter EOS

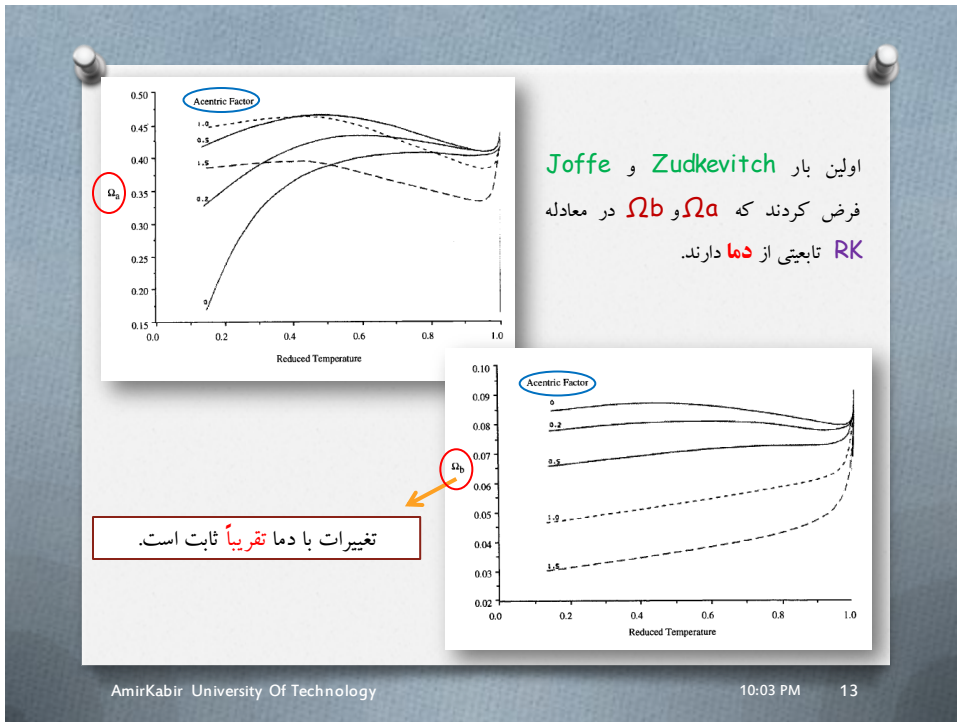
Redlich-Kwong (RK) EOS

$$\left[P + \frac{a}{T_r^{0.5} V_m (V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT$$

با استفاده از شرایط بحرانی:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \Omega_a = 0.4274$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_b = 0.08664$$



بنابراین با توجه به نمودارها:

$$\Omega_a = f(T) \Rightarrow a = a_c \alpha \Rightarrow a_c = \Omega_{ac} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \Rightarrow \Omega_{ac} = 0.42747$$

RK: $\alpha = T_r^{-0.5}$

نکات

- ✓ در بالای دمای بحرانی: مقدار پارامترها ثابت و برابر مقدارشان در $Tr=1$ در نظر گرفته می شود.
- ✓ تغییر شدید هر دو پارامتر در نزدیک نقطه بحرانی: برون یابی رابطه در بالای نقطه بحرانی را آشکارا غیر ممکن می سازد.

مثال ۴-۳: تخمین Z با استفاده از معادله RK برای $Tr=1.5$ در بازه $0.5 < Pr < 3$ و مقایسه با نمودار Z (Standing-Katz)

AmirKabir University Of Technology 10:03 PM 14

نحوه بدست آوردن Ωb و Ωa برای هر ماده خالص در هر دما توسط Joffe & Zudkevitch



1. Matching the predicted ρ_L with measured value
2. $f^l = f^v$

بادوری از روابط تعمیم یافته

نکته

روابط Lee-Kesler و Rackett می توانند به عنوان داده های آزمایشگاهی به منظور محاسبه فشار بخار و چگالی مایع مورد استفاده قرار گیرند.

$$\rho_L = \frac{M}{V_L}$$

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

α به جای $Tr^{0.5}$ ← به صورت تابعی عمومی تر ارائه می گردد.

$$\left[P + \frac{a_c \alpha}{V_m(V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT$$

$$\alpha = [1 + m(1 - Tr^{0.5})]^2$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$\omega = -\log(P_r^{sat}) \Big|_{Tr=0.7} - 1$$

برای محاسبه m بر حسب ω از تساوی فوگاسیته های اشباع مایع و بخار در $Tr=0.7$ استفاده کردند.

$$f_{|Tr=0.7}^l = f_{|Tr=0.7}^v$$

نکته

بعد ها پیشنهاد کردند مقدار m که از رابطه مربوطه دست می آید را بر 1.18 تقسیم کنند تا نتایج بهتر گردد.

مهم

SRK نسبتاً قادر به پیش بینی تعادل بخار-مایع می باشد ولی چگالی مایع را به طور دقیق نمی دهد.

فرم حالت درجه سوم SRK

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

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad Z = \frac{PV}{RT}$$

Peng-Robinson (PR)

به منظور بهبود بخشیدن به پیش بینی دانسیته مایع در مقایسه با **SRK** جمله جذب را تصحیح کردند.

$$\left[P + \frac{a_c \alpha}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \right] (V_m - b) = RT$$

$$\Omega_a = 0.4572 \quad \Omega_b = 0.077796 \quad m = 0.3746 + 1.542\omega - 0.2699\omega^2$$

محاسبه m

از داده فشار بخار که از طریق نقطه جوش نرمال تا نقطه بحرانی به دست آمده بود، جهت بیان رابطه m بر حسب ω استفاده کردند.

Heavier Components ($\omega_i > 0.49$):

$$m = 0.3796 + 1.435\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3$$

فرم حالت درجه سوم PR

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Volume Shift

جابجایی حجمی

انحراف بین حجم مولی مایع پیش بینی شده با داده آزمایشگاهی ترکیبات خالص (مربوط به معادلات حالت دو پارامتری)

این انحراف ← در نواحی فشار دور از نقطه بحرانی تقریباً ثابت می باشد

Peneloux (SRK):

$$V_m^{corr} = V_m - C \quad \text{Corrected Molar Volume (SRK)}$$

C: Matching the measured and predicted saturated liquid volume at $Tr=0.7$

نکته: تأثیرات این انحراف روی حجم مولی گاز در نواحی فشار دور از منطقه بحرانی به دلیل بزرگ بودن میزان حجم مولی گاز ناچیز می باشد.

فشار پایین و متوسط $\Rightarrow V_g^M \gg C$

اگر مخلوط داشته باشیم

$$C = \sum_{i=1}^N x_i C_i \quad x_i: \text{mole fraction}$$

$$C = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Rackett Equation}$$

$$V^s = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) Z_{RA}^{[1+(1-Tr)^{2/3}]}$$

Jhaveri & Youngren (PR)

$$V_m^{corr} = V_m - C \quad (PR)$$

تطبیق حجم های مولی اندازه گیری شده و پیش بینی شده برای هیدروکربون های گوناگون

پارامتر واندروالس در PR $S_E = \frac{C}{b}$

Light Components

Table 4.1

Component	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6
S_E	-0.1540	-0.1002	-0.08501	-0.07935	-0.06413	-0.04350	-0.04183	-0.01478

Modify

$$S_E = 1 - \frac{\psi}{M^x}$$

Molecular Weight

Table 4.2

Component Type	ψ	x
Paraffins	2.258	0.1823
Naphthenes	3.004	0.2324
Aromatics	2.516	0.2008

Mathias et al.

در مورد PR مقدار حجم مایع محاسبه شده برای تمامی مواد خالص در $Tr > 0.85$ بیش از مقدار آزمایشگاهی نشان می دهد که در نقطه بحرانی به حداکثر می رسد.

$$V^{cor} = V - C + \delta_c \left(\frac{\xi}{\xi + \lambda} \right)$$

λ فاصله بدون بعد از نقطه بحرانی

δ_c Volume Correction از طریق داده های تجربی

ξ مقدار ثابتی که از طریق رگرسیون حجم مایع و بخار اشباع تعیین می شوند. ← برای PR برابر با 0.41

$$\lambda = \left(\frac{1}{RT_c} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$$

Chou & Prausnitz:

بهبود دانسیته در نزدیکی نقطه بحرانی با روش مشابه برای معادله SRK:

$$\xi = 0.35$$

نکته: در نزدیکی نقطه بحرانی، ضرایب تصحیح در مخلوط ها تأثیر چندانی بر نتایج ندارند.

Three Parameter EOS

برای همه مواد	}	$VdW \rightarrow Z_c = 0.375$
		$SRK \rightarrow Z_c = 0.333$
		$PR \rightarrow Z_c = 0.307$

$$0.2 < Z_c < 0.3$$

در واقعیت برای هیدروکربورها

نکته: این که PR و SRK در نزدیک نقطه بحرانی، حجم هارا به دقت پیش بینی نمی کنند، نمی تواند به همه شرایط تسری پیدا کند. (یا این که داده های حجمی غیر قابل اطمینان می باشند).

وجود پارامتر سوم: این محدودیت بالا را برطرف می کند و برای مواد گوناگون Z_c های گوناگون پیش بینی می کند.

تخمین پارامتر سوم: با استفاده از اطلاعات حجمی

Schmidt-Wenzel EOS (SW)

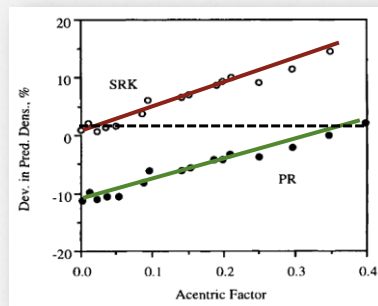


Fig. 4-3

انحراف دانسیته مایع در $Tr=0.7$ برای مواد خالص

SRK more reliable \rightarrow small ω

PR more reliable $\rightarrow \omega \approx \frac{1}{3}$

بر اساس مشاهدات شکل ۳-۴ و آنالیز خطا برای شرایط بحرانی:

V_c (یا Z_c) برای همه مواد یکی انتخاب می شود، در حالی که در واقعیت این گونه نیست و ضرایب a و

b برای هر ماده با واقعیت دارای خطا می باشد.

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c \quad b = \frac{1}{3} V_c \quad \text{مثلا برای معادله واندروالس:}$$

SW (EOS)

پارامتر سوم w ←

$$\left[P + \frac{a_c \alpha}{V^2 + (1 + 3w)bV - 3wb^2} \right] (V - b) = RT$$

$$\text{if } \begin{cases} w = 0 & \rightarrow \text{SRK} \\ w = \frac{1}{3} & \rightarrow \text{PR} \end{cases}$$

← SW به صورت تعمیم یافته (General Form) برای SRK و PR می باشد.

← محاسبه ضرایب ← با استفاده از شرایط بحرانی

$$a_c = \Omega_{ac} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \rightarrow \Omega_{ac} = [1 - \eta(1 - q)]^3$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \rightarrow \Omega_b = \eta q$$

 η → Calculated critical compressibility factor → SW توسط معادله

$$\eta = \frac{1}{3(1 + qw)} \quad (1)$$

$$\text{تعریف} \quad q = \frac{b}{V_c}$$

 q به عنوان کوچک ترین ریشه مثبت معادله زیر:

$$(6w + 1)q^3 + 3q^2 + 3q - 1 = 0$$

با مقدار تقریبی:

$$q = 0.259 - 0.0217w + 0.00375w^2$$

$$\eta = Z_c \rightarrow b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \rightarrow b = \eta q \frac{RT_c}{P_c} = q \frac{\eta RT_c}{P_c} = qV_c$$

اگر پس از محاسبه:

تکنه: مزیت وجود پارامتر سوم

از رابطه مربوط به محاسبه n رابطه (1)، نشان داده می شود که ضریب تراکم پذیری بحرانی برای هر ماده مستقیماً توسط ω مربوطه محاسبه می گردد.

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

مانند SRK

ولیکن m متفاوت که بر اساس w و Tr با تطبیق فشار بخار های مربوط به مواد خالص به دست آمده است.

$$m_1 = m_0 + 0.01429 (5T_r - 3m_0 - 1)^2 \quad \omega < 0.4$$

$$m_2 = m_0 + 0.71(T_r - 0.779)^2 \quad \omega \geq 0.55$$

$$m_0 = 0.465 + 1.347\omega - 0.528\omega^2 \quad \omega \leq 0.367$$

$$m_0 = 0.5361 + 0.9593 \omega \quad \omega > 0.367$$

$$m = \left[\frac{0.55 - \omega}{0.15} \right] m_1 + \left[\frac{\omega - 0.4}{0.5} \right] m_2 \quad 0.4 < \omega < 0.55$$

For Super Critical Compounds:

$$\alpha = 1 - (0.4774 + 1.329\omega) \ln T_r$$

مشکل معادله SW :

مقادیر پیش بینی به هر حال ۱۵ درصد بیش از مقادیر واقعی برای V_c (یا Z_c) می باشند.

Patel-Teja EOS (PT)

$$\left[P + \frac{a_c \alpha}{V(V+b) + c(V-b)} \right] (V-b) = RT$$

پارامتر سوم ← c

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\Omega_c = 1 - 3\eta$$

adjusted critical compressibility factor

مهم: با تطبیق داده های پیش بینی شده (EOS) و اندازه گیری شده (Rackett) دانسیته های اشباع مایع به دست می آید.

$$\eta = 0.329 - 0.0767\omega + 0.02119\omega^2$$

نکته: پدید آورندگان دریافتند اگر از η محاسبه شده توسط معادله استفاده کنند دقت کلی جهت پیش بینی حجم (دانسیته) کاهش می یابد.

محاسبه ضرایب ← کاربرد شرایط مرزی بحرانی

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\eta)\Omega_b^2 + 3\eta^2\Omega_b - \eta^3 = 0$$

Ω_b : به عنوان کوچک ترین ریشه معادله فوق به صورت تقریبی برابر است با:

$$\Omega_b = 0.3242\eta - 0.022005$$

$$\Omega_{ac} = 3\eta^2 + 3(1 - 2\eta)\Omega_b + \Omega_b^2 + (1 - 3\eta)$$

نتیجه کلی:

همه ضرایب Ω_c و Ω_b و Ω_{ac} همگی بر حسب η تطبیقی محاسبه می گردد.

همان مقادیر Z_c پیش بینی شده توسط این معادلات \rightarrow $\begin{cases} \eta = 0.307 & \rightarrow PR \\ \eta = 0.333 & \rightarrow SRK \end{cases}$

← PT به صورت تعمیم یافته (General form) برای PR و SRK می باشد.

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

مانند SRK

از اطلاعات فشار بخار مواد خالص جهت پیش بینی m استفاده کرده اند:

$$m = 0.4524 - 1.309\omega + 0.2959\omega^2$$

این نوع تابع m بر حسب ω مانند SRK یا PR می باشد.

مهم ترین تغییرات (Modified PT)

Valderamma on PT → VPT EOS

$$\Omega_{ac} = 0.66 - 0.76105 Z_c$$

$$\Omega_b = 0.022 + 0.208 Z_c$$

$$\Omega_c = 0.5776 - 1.87 Z_c$$

از مقدار دقیق Z_c برای محاسبه ضرایب استفاده نمود.

m نیز بر حسب ω و Z_c :

$$m = 0$$

$$T_r > 1$$

$$m = 0.46 + 3.58(\omega Z_c) + 8.19(\omega Z_c)^2$$

$$T_r < 1$$

مزیت مهم:

1. ضرایب Ω_c و Ω_b و Ω_{ac} بدون در نظر گرفتن (محدود شدن به) شرایط مرزی بحرانی (و هم چنین آنالیز خطای مربوطه) و فقط با تطبیق داده های پیش بینی شده و واقعی حاصل گردیده اند.
2. در این مرحله با صرف نظر کردن از اطلاعات رفتار مواد خالص از جمله فشار بخار مواد خالص جهت محاسبه ضریب m گام مهمی جهت بهبود پیش بینی داده ها از طریق معادلات حالت برداشته شده است.

Volume Shift: در مورد معادلات حالت ۳ پارامتری نیز وجود دارند.

میزان بهبود نتایج بسیار کم است.

برای پیش بینی دقیق در نزدیک نقطه بحرانی:

$$V^{cor} = V + \delta_c \left(\frac{\xi}{\xi + \lambda} \right)$$

نکته: در معادله بالا C حذف گردیده است (در مقایسه با معادلات ۲ پارامتری).

نکته: فقط برای VPT

این تصحیح حجم روی معادله VPT نیز می تواند اعمال شود، ولیکن λ در نقطه بحرانی صفر نیست، زیرا VPT شرط مرزی بحرانی را ارضا نمی کند. لذا یک جمله تصحیح برای پارامتر λ باید لحاظ گردد.

$$\lambda = \left(\frac{1}{RT_c} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T=T_c} \neq 0$$

✓ λ با تعریف قبلی روشی مربوط به سیالات خالص است که تعمیم آن به سیستم های چند جزئی مورد تردید است.

✓ در اکثر مسائل مهندسی مخزن، نقطه بحرانی نه از طریق تغییرات دما و فشار، بلکه با تغییرات ترکیب درصد حاصل می شود. (پس بهتر است λ با استفاده ترکیب درصد اجزاء تعریف می شود.)

✓ λ باید برای مخلوط ها نیز لحاظ شود. در نقطه بحرانی k_l و k_h هر دو برابر یک می باشند.

$$\lambda = \left(\frac{K_l}{K_h} \right) - 1 \quad \begin{cases} l \rightarrow \text{light comp.} \\ h \rightarrow \text{heavy comp.} \end{cases}$$

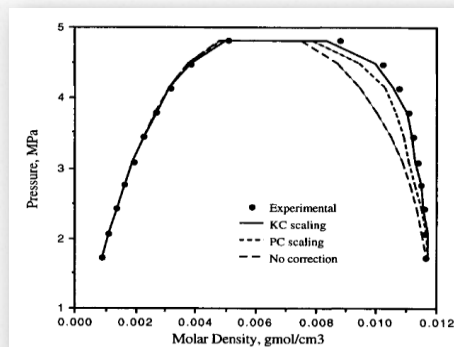
تعریف جدید λ نسبت ثابت های تعادل

$C_2 - C_3$ mixture

$T = 311^\circ K$

PC = pressure derivative

KC = Equilibrium ratio



شکل ۴.۴: نشان دهنده بهبود دانسیته پیش بینی شده مخلوط دو جزئی با در نظر گرفتن تصحیحات مربوط به نقطه بحرانی (ρ_m بالاتر) با استفاده از معادله VPT می باشد.

$$\lambda \rightarrow \begin{cases} KC \\ PC \end{cases} \rightarrow \text{بهترین حالت}$$

فاصله تا نقطه ی بحرانی

نکته: تصحیحات مربوط به دانسیته (یا حجم) متغیر (منظور λ بر حسب K) در معادلات حالت سبب تغییرات در پیش بینی شرایط تعادل پیش بینی شده (بر خلاف جابجایی حجمی) می شود و میزان پیچیدگی عبارات ریاضی مربوط به فوگاسیته را افزایش می دهد.

پیشنهاد: بنابراین پیشنهاد می گردد که به جای استفاده آن در معادلات حالت از آن جهت تطبیق بین دانسیته های محاسبه شده توسط معادلات و مقادیر واقعی استفاده کنیم.

نکته: میزان بهبود نتایج حاصل از جابجایی حجمی در مورد معادلات حالت ۳ پارامتری در صورت وجود، کم می باشد مانند زمانی که از داده های چگالی اشباع برای تعیین پارامتر سوم (η) استفاده شده است.

دو پارامتری $\longrightarrow V = V - c$ \longrightarrow جابه جایی حجم ثابت

سه پارامتری $\longrightarrow V = V + \delta_c \left(\frac{\xi}{\xi + \lambda} \right)$ \longrightarrow متغیر

وابستگی دمایی جمله جاذب Attractive term temperature dependency

Wilson (۱۹۶۴): پیش بینی دقیق فشار بخار مواد خالص با استفاده از معادلات حالت **شرط لازم** برای تکیه کردن بر تخمین حالات تعادل مایع-بخار برای سیستم های چند جزئی.

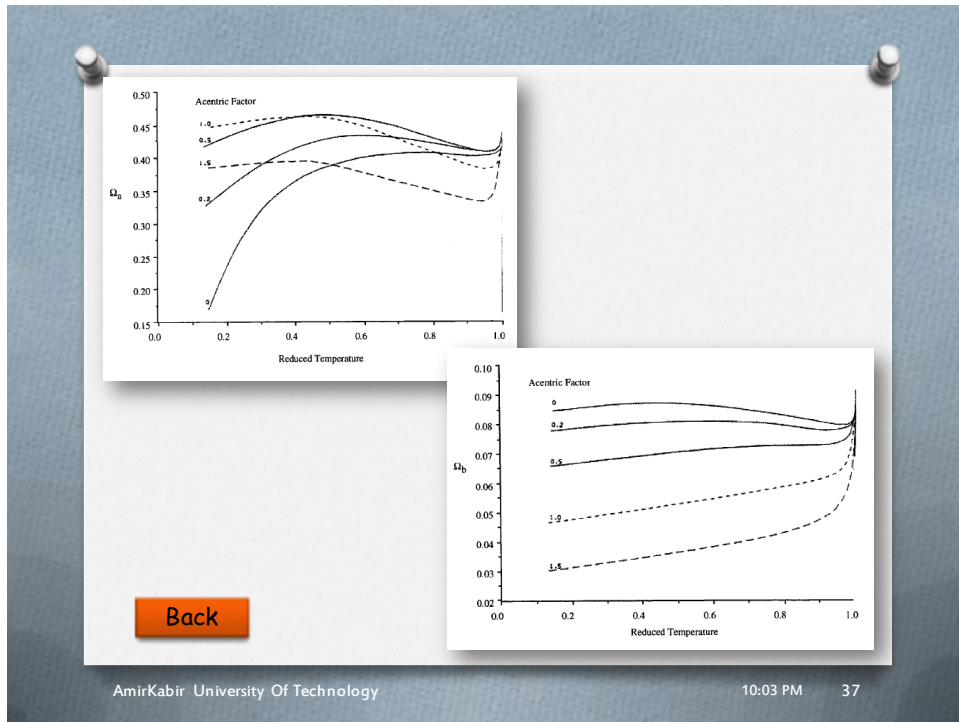
[35]: Wilson, "Vap-liq equilibrium, Correlations by means of Modified RK EOS".

نتیجه: بدون هیچ استثنایی (تقریباً) تصحیحات صورت گرفته روی مطالعات اخیر بر معادله واندروالس \leftarrow در جهت ایجاد رابطه ای بین α و Tr تا مورد بیان شده توسط **Wilson** لحاظ شود.

$$a = a_c \alpha \rightarrow \begin{cases} \alpha = f(T_r) \\ RK \rightarrow \alpha = \frac{1}{T_r^{0.5}} \end{cases}$$

مستقیم ترین روش \leftarrow روش Zudkevitch - Joffe

استفاده از داده های اشباع جهت تعیین ضرایب پارامتر EOS



روش رایج: یک رابطه تعمیم یافته در کنار معادله حالت

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

مثلاً پیشنهاد Soave :

نکته: پیشنهاد Soave توسط اکثر معادلات حالت اصلی به کار می رود.

دلیل مهم بودن α : عمومیت داشتن (شهرت) یک معادله حالت از طریق تعداد تصحیحات انجام شده روی فاکتور وابستگی دمایی آن، قابل قضاوت می باشد.

α ← معمولاً تابعی از خواص ترکیبات است.

معمولترین $\alpha = f(\omega)$ ←

Soave : رابطه پیشنهاد توسط Soave برای light comp جهت پیش بینی Vap-Pressure مخصوصاً در Tr بالا دارای دقت کافی می باشد.

Stryjek $m=f(\omega^3)$ ← دامنه های وسیع تر (چند جمله ای درجه ۳)

PR : یکسری معادلات برای m بر حسب ω برای مواد Heavier comp ارائه کردند. $m=f(\omega^3)$

AmirKabir University Of Technology 10:03 PM 38

Mathias & Copeman

رابطه ای با سه ضریب که نسبت به رابطه Soave ارجحیت دارد:

$$\alpha = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2$$

Matching it's vapor pressure ← for each comp. ← c_3, c_2, c_1

PR: تابع درجه ۶ از ضریب بی مرکزی

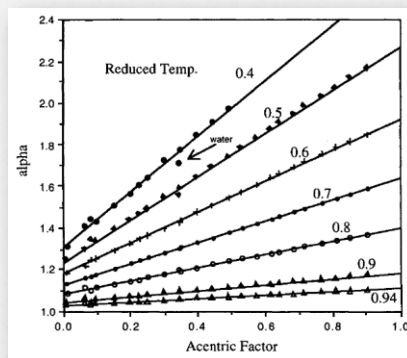
$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \rightarrow \alpha = f'(\omega^6)$$

$$m = f(\omega^3)$$

مشکل:

1. برای **heavy comp**: w عدد بزرگی است.
2. در دماهای کاهش یافته پایین تر، انحراف بزرگ ایجاد می کرد.

α : با استفاده از PR از طریق تطبیق فشار بخار اندازه گیری شده و پیش بینی شده برای مواد خالص ←
در $Tr = cte$ ← α به طور خطی با w تغییر می کند.



(۱۹۹۵) TWU

بر اساس مشاهدات بالا:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)})$$

$$\alpha^{(0)}, \alpha^{(1)} = f(T_r)$$

روش جدید ← ریسک برون یابی α برای ترکیبات سنگین (با ضریب ω بالا) را کاهش می دهد.

TWU ← برای ترکیبات زیر بحرانی، α را به صورت زیر ارائه کردند:

$$PR \rightarrow \begin{cases} \alpha^0 = T_r^{-0.17} \exp[0.12(1 - T_r^{1.7})] \\ \alpha^1 = T_r^{-0.6} \exp[0.51(1 - T_r^{2.2})] \end{cases}$$

$$SRK \rightarrow \begin{cases} \alpha^0 = T_r^{-0.2} \exp[0.14(1 - T_r^{2.29})] \\ \alpha^1 = T_r^{-0.66} \exp[0.5(1 - T_r^{2.63})] \end{cases}$$

بررسی خطا ← جهت پیش بینی فشار بخار هیدروکربن های خالص از نقطه سه گانه تا بحرانی

PR	Original PR	→	12.08 %
	Stryjek - Vera	→	8.21 %
	TWU	→	3.28 %

بحث Supercritical

میزان موفقیت EOS ← به وابستگی دمایی جمله جاذب مربوط می باشد ← روابط از طریق تطبیق با داده های فشار بخار حاصل شده اند.

سؤال:

برای ترکیبات سبک تر سیالات مخزن (متان) در دماهای بالاتر از نقطه بحرانی هیچ نوع داده فشار بخار برای برقراری ارتباط بین پارامترها وجود ندارد؟

جواب:

روش متداول ← این روابط برای فوق بحرانی نیز صادق است.

مثال

Zudkevitch ← Ω_B و Ω_A برای سیالات فوق بحرانی برابر مقادیر بحرانی آن ها در نقطه بحرانی طبق معادله RK می باشند

نکته: تعداد کمی از محققین، روابط مختلفی برای ترکیبات فوق بحرانی پیشنهاد کردند.

نکته: هر چند داده های چگالی بسیار زیادی برای ترکیبات فوق بحرانی موجود است، ولی تابع α ابزاری برای پیش بینی بهتر فشار بخار می باشد.

روش دیگر (روش جایگزین)

به جای داده های فشار بخار ← استفاده از داده های رفتار فازی سیستم های دو جزئی، شامل یک ماده فوق بحرانی می باشد.

مزیت

1. دامنه دمایی داده های مربوطه را گسترده تر می کند. ← **Reliability** افزایش می یابد.
2. کاهش نیاز به استفاده از پارامتر های دو تایی (BIP) ← کاهش محاسبات در **mixing rules**

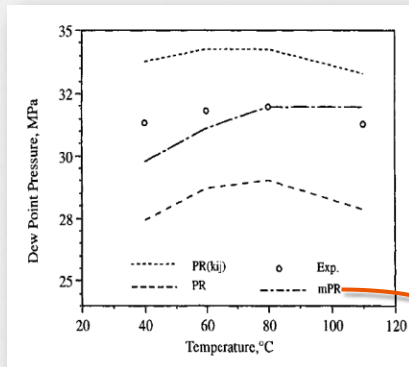
توضیح BIP (Binary Interaction Parameter)

جهت در نظر گرفتن بر هم کنش مولکول های غیر همسان و یا بر طرف نمودن نواقص معادلات حالت برای سیستم های دو تایی در قوانین اختلاط به کار می رود.

← روش جایگزین روی معادله حالت PR اعمال گردید (**کاربردی ترین معادله در صنعت**)

5000 VLE data → binary sys containing a supercritical comp.

hydrocarbon range → $C_1 - nC_{12}$



فشار نقطه حباب فاز مایع و ترکیب درصد فاز بخار تعادلی که توسط PR پیش بینی گردید، از طریق تنظیم پارامتر α مواد فوق بحرانی با داده های آزمایشگاهی مطابقت داده شد.

مقدار بهینه

$$m' = 1.21m$$

Modified α function

$$\text{Fig 4-6} \rightarrow \text{mixture} \begin{cases} C_1 = 82 \% \\ C_3 = 8.95 \% \\ nC_5 = 5 \% \\ nC_{10} = 1.99 \% \\ nC_{16} = 2.01 \% \end{cases}$$

نتیجه

نقاط شبنم پیش بینی شده با استفاده از رابطه a تصحیح شده بدون هیچ BIP نسبت به مقادیر حاصل از معادله اصلی PR با و بدون استفاده از BIP دقیق تر هستند.

نتیجه کلی (TWU, 1995)

این روش ممکن است برای هر معادله حالت برای شرایط فوق بحرانی جهت پیش بینی بهتر به کار رود.

Other Equations Of State

The Beattie-Bridgeman EOS

1. بر مبنای تئوری انرژی جنبشی گازها تحلیل شده است.
2. ضرایب a و b مربوط به معادله واندروالس تابعی از چگالی گاز می باشند. برای سادگی یک رابطه خطی انتخاب کرد:

$$a \rightarrow A_0 \left(1 - \frac{a}{V_m} \right) \quad b \rightarrow B_0 \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)$$

3. تجمع مولکولی (Aggregation of molecules) در انرژی جنبشی پایین و دانسیته بالا اتفاق می افتد. (حرکت مولکول ها با یکدیگر و تحت تأثیر یکدیگر، سبب کاهش تعداد مولکول ها در سیستم می شود).

$$R \rightarrow R \left(1 - \frac{c}{V_m} \right) \quad \text{تجری}$$

مقادیر مربوطه در معادله Lorentz جایگذاری می شود (۱۸۸۱):

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)\left(V_m - \frac{bV_m}{V_m + b}\right) = RT \quad \left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)\left(\frac{V_m^2}{V_m + b}\right) = RT$$

Beattie-Bridgeman



Lorentz پس از جایگذاری در معادله

$$\left[P + \frac{A_0\left(1 - \frac{a}{V_m}\right)}{V_m^2}\right] \left[\frac{V_m^2}{V_m + B_0\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)}\right] = RT\left(1 - \frac{c}{V_m T^3}\right)$$

$$\rho \leq \frac{2}{3} \rho_c$$



محدودیت معادله

Table 4.1 (McCain)

Constants in equations of state

Substance	van der Waals constants			Beattie-Bridgeman constants*			Benedict-Webb-Rubin constants*							
	<i>a</i> [†]	<i>b</i>	<i>A₀</i> × 10 ⁻³	<i>a</i>	<i>B₀</i>	<i>b</i> × 10 ⁻⁶	<i>A₀</i>	<i>B₀</i>	<i>C₀</i> × 10 ⁻⁶	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> × 10 ⁻⁶	<i>a</i> × 10 ³	<i>γ</i> × 10 ²
Methane.....	2.253	0.04278	8.5863	0.2972	0.8950-0.2542	11.966	6.995.25	0.682401	275.763	2.984.12	0.867325	498.106	511.172	153.961
Ethane.....	5.489	0.06380	22.174	0.9389	1.506 +0.3068	84.06	15,670.7	1.00554	2,194.27	20,650.2	2.85393	6,413.14	1,000.44	302.790
Propane.....	8.664	0.08445	44.951	1.173	2.899 +0.6877	112.10	25,915.4	1.56884	6,209.93	57,246.0	5.77355	25,247.8	2,495.77	594.624
Isobutane.....	12.87	0.1142	62.614	1.7695	3.771 +1.233	260.27	38,587.4	2.20329	10,384.7	117,047	10.8880	55,977.7	4,414.86	872.447
n-Butane.....	14.47	0.1226	67.102	1.9491	3.944 +1.509	326.99	38,029.6	1.92211	12,130.5	113,705	10.2836	61,925.6	4,526.93	872.447
Isopentane.....	18.05	0.1417	4,825.39	2.56396	21,336.7	226,902	17.1441	138,025	6,997.77	1,198.07
n-Pentane.....	19.01	0.1480	106.570	2.4187	6.311 +2.296	373.70	45,928.8	2.51096	25,917.2	246,148	17.1441	161,306	7,439.92	1,218.66
n-Hexane.....	24.39	0.1735	5,443.4	2.84835	40,556.2	429,901	28.0032	293,077	11,533.9	1,711.15
n-Heptane.....	31.51	0.2654	205.600	3.2144	11.344 +3.072	373.70	66,070.6	3.18782	57,981.0	626,106	38.9017	483,427	17,905.6	2,309.42
Nitrogen.....	1.380	0.03913	5.0702	0.4192	0.8083-0.1107	3.92
Carbon dioxide.....	3.592	0.04267	16.880	1.1425	1.6781+1.1590	61.65
Hydrogen sulfide.....	4.431	0.04267
Helium.....	0.03412	0.02370	0.06146	0.9586	0.2243	0	0.0037
Water.....	5.464	0.03049
Hydrogen.....	0.2444	0.02661	0.7448	-0.0811	0.3958-0.6963	0.0471
Ethylene.....	4.471	0.05714	23.200	0.7952	1.9473+0.5782	21.19	12,593.6	0.991980	1,602.28	15,845.5	2.20678	4,133.60	731.661	236.844
Propylene.....	8.379	0.08272

* † In [†] in (°F + 459.63); *a*₀ in lb moles/cu ft, *b* in psia. R = 10.7335 psia-cu ft/(lb mole) (°F). † *a* in liters²-atm mole², + *b* in liters/mole.

Back

The Benedict-Webb-Rubin EOS

Rearrange of Beattie-Bridgeman
and 8 constant



Completely Empirical

$$P = \frac{RT}{V_m} + \frac{B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{V_m^2} + \frac{bRT - a}{V_m^3} + \frac{a\alpha}{V_m^6} + \frac{c}{T^2V_m^3} \left(1 + \frac{\gamma}{V_m^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_m^2}\right)$$

Table 4.1 (McCain)

Mixing Rule



مخلوط ها

Mixing Rule

$$A_0 = \left(\sum_i y_i A_{0i}^{\frac{1}{2}} \right)^2$$

$$a = \left(\sum_i y_i a_i^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

$$B_0 = \sum_i y_i B_{0i}$$

$$b = \left(\sum_i y_i b_i^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

$$C_0 = \left(\sum_i y_i C_{0i}^{\frac{1}{2}} \right)^2$$

$$c = \left(\sum_i y_i c_i^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

$$\alpha = \left(\sum_i y_i \alpha_i^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

Starling Modification on BWR EOS (with 11 parameter)

$$P = \rho_m RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho_m^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho_m^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho_m^6 + \frac{c\rho_m^3}{T^2} (1 + \gamma\rho_m^2) \exp(-\gamma\rho_m^2)$$

$$\frac{\rho_{MC} A_0}{RT_c} = \square + \square \omega = f(\omega)$$

مهم: برای همه پارامترها به صورت فوق تابعی از ω

$$\frac{\rho_{MC} E_0}{RT_c^5} = \square - \square \exp(-3.8\omega)$$

$$\rho_{MC} \rightarrow \text{Critical Molar Density} \left(V_c = \frac{1}{\rho_{MC}} \right) \rightarrow \text{Appendix A}$$

اشکالات

1. وقت زیاد برای انجام محاسبات (توان بالای حجم و تعداد زیاد پارامتر)
2. با به کارگیری قوانین مخلوط ها محاسبات سخت تر می گردد. (سیالات مخزن).
3. تکرار محاسبات فوق برای محاسبه ثابت تعادل بسیار دشوار است.

نکته مهم: این که ضرایب قوانین اختلاط چگونه طراحی شوند و چگونه محاسبه شوند عامل بسیار مهمی در تعیین ثابت تعادل می باشد و به اندازه خود معادله حالت مهم است.

نکته آخر: هر چند با استفاده از BWR نتایج رفتار فازی قابل قبولی به دست می آید ولی معادله ساده واندروالس بر آن مقدم می باشد.

Back

Mixing Rules

قوانین اختلاط

دلیل کاربرد: با اعمال قوانین اختلاط پارامترهای معادلات حالت برای مخلوطها تعیین می‌گردد.

پارامترهای معادله حالت: جهت نمایش نیروهای جاذبه و دافعه بین مولکولهای مواد خالص

نکته: قوانین اختلاط بایستی نیروهای قالب بین مولکولهای مواد گوناگون تشکیل دهنده مخلوط را توصیف کند.

Random Mixing Rules

جهت توصیف ساده مخلوطهای هیدروکربری سیالات مخزن (توزیع تصادفی ترکیبات در مخلوط)

Non-Random Mixing Rules

قوانین اختلاط پیچیده تر (تکمیلی تر) جهت نشان دادن برهم کنش بین هیدروکربورها و ترکیبات غیر متقارن (مثل آب و متانول)

Random Mixing Rules

قوانین اختلاط واندروالس

a_{ij} : نشان دهنده جاذبه (نیروی جاذبه) بین مولکولی که ماهیت انرژی دارد.

$$\text{Geometric Average} \rightarrow a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}}$$

a_{ij} → نیروی جاذبه بین مولکولی

b_{ij} : نشان دهنده نیروی دافعه بین مولکولها و خصوصیات حجمی دارد.

$$\text{Arithmetic Average} \rightarrow b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$$

نکته: معادلات مربوط به a و b که بیان کننده برهم کنش میان یک جفت از مولکولهای متفاوت می‌باشند، بیشتر جنبه مفهومی دارد تا این که دارای دقت زیادی باشد.

(Interaction between a pair of different molecules)

Quadratic Mixing Rules

قوانین اختلاط درجه دوم

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5}$$

$$b = \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j (b_i + b_j)}{2}$$

فرم های دیگر:

نکته: می توان برای b_{ij} از رابطه دقیق زیر که بر اساس در نظر گرفتن فاصله بین دو مولکول به جای میانگین حجم هایشان به دست آمده است:

$$b = \left(\frac{b_i^{\frac{1}{3}} + b_j^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3$$

نکته: در معادله حالت سه پارامتری مانند (PT)، که اغلب پارامتر سوم (خاصیت) ماهیت شبه حجم دارد:

$$C = \sum x_i c_i$$

پارامتر سوم ←

نکته: پارامتر های دخیل در تصحیح حجم مانند δ_c نیز به همین صورت هستند.

نکته: در معادلات حالت سه پارامتری مانند (SW) که پارامتر سوم ضریب بی مرکزی (ω) می باشد:

$$\omega = \frac{\sum x_i \omega_i b_i^{0.7}}{\sum x_i b_i^{0.7}}$$

محققین →

← اضافه نمودن یک جمله اضافه در قوانین فوق برای لحاظ نمودن جاذبه بین زوج مولکول های غیر مشابه (Non-Similar Molecules)

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij})$$

Binary interaction parameter (BIP)

High concentration of CO₂:

$$b_{ij} = \frac{[b_i + b_j]}{2} (1 - K'_{ij})$$

Repulsive BIP →

نحوه تخمین BIP: حداقل کردن اختلاف میان داده های آزمایشگاهی و پیش بینی شده مربوط به سیستم های دو تایی (از طریق فشار بخار).

← از طریق **Fitting Parameter** حاصل می شود و جمله فیزیکی دقیق نیست.

نتیجه مهم: BIP ها برای هر EOS که توسعه یافته اند، بایستی فقط برای همان معادله حالت به کار روند.

مفهوم: فشار بخاری که توسط آن معادله حالت پیش بینی شده و سپس Fitting انجام پذیرفته

نکته: اثر مولکول های سوم و بالاتر بر روی برهم کنش بین دو مولکولی جزئی فرض می شود، در نتیجه پارامتر برهم کنش دو تایی برای چند جزئی نیز معتبر است.

نتیجه کلی:

قوانین اختلاط تصادفی که تنها برهم کنش بین زوج مولکول های همسایه را در نظر گرفته و از برهم کنش بین سه و تعداد بیشتر مولکول ها صرف نظر می کند، برای سیالات هیدروکربوری مخزن (Multi Component System) کفایت می کند.

$K_{ij} \approx 0$ ← هیدروکربن ها با اختلاف جزئی در اندازه

$K_{ij} = V$ ← { ترکیب هیدروکربن - غیر هیدروکربن
ترکیب هیدروکربن های سبک - سنگین

{ $K_{ij} = K_{ji}$
 $K_{ii} = 0$

همچنین

BIP Correlation Chueh & Prausnitz

$$PR, SRK \rightarrow K_{ij} = v_i \left[1 - \frac{2 \left(\frac{1}{V_{c_i}^3} \frac{1}{V_{c_j}^3} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{V_{c_i}^3} + \frac{1}{V_{c_j}^3}} \right]^{\theta}$$

- با استفاده از داده های دوتایی موجود
 - با **Tuning** داده های معادله حالت برای سیستم های سیالات خاص
- ثوابت هستند  v_i, θ

نکته: $\theta=6$ به عنوان یک پیش فرض

هدف اصلی BIP: انعطاف پذیری بیشتر معادلات حالت $BIP=f(T)$ ← به همین منظور

نکته: اگر $BIP = f(P, comp)$ بگیریم با توجه به انتگرال $\ln \phi_i$ محاسبات پیچیده می گردد.

- **Binary system**: بهترین نتایج به دست آمده است.
 - **Multi-comp system**: در محدوده وسیعی از دما و فشار راضی کننده نبوده است.
- نکته

مقایسه: مرجع [53] توسط دانش؛ " عملیات تزریق گاز در مخازن نفتی " ← ۱۹۹۱

برای ده معادله حالت: **VPT** بدون در نظر گرفتن هر گونه **BIP** در پیش بینی رفتار سیالات مخازن هیدروکربنی از سایر معادلات که از **BIP** برخوردار بوده اند، بهتر است.

مثال ۴-۵: معادلات کلی **PR** و **SRK** داده شده اند ← ضریب فوگاسیته هر ماده خالص در مخلوط با استفاده از **Mixing Rules** به دست آورده شود.

در حقیقت ← کاربرد قوانین اختلاط در معادلات حالت جهت محاسبه ضریب های اجزاء در مخلوط

Appendix C: عبارتی برای ضریب فوگاسیته برای معادلات تعمیم یافته حالت با استفاده **Mixing Rules** بیان کرده است.

Non-Random Mixing Rules

در نظر گرفتن برهم کنش بین هیدروکربن ها و مواد غیر متقارن نظیر آب و متانول

← قواعد اختلاط و اندروالس در سیستم های قطبی پاسخگو نیست.

← هر چند در محاسبه BIP (K_{ij}) ضرایب اضافی سبب بهبود نتایج دو جزئی و افزایش انعطاف پذیری

می شوند، ولی برای سیستم های چند جزئی که نتایج منجر به شکست می شود، کافی نیست.

$$K_{ij} = v_i [1 - ()^\theta]$$

Highly Polar & Asymmetric

→ Force such as: permanent dipoles

→ Random Mixing rule not justified

نتیجه: وجود توزیع non-uniform در سطح مولکولی

← این رفتار نا همگون از طریق ارتباط میان ترکیبات (x_i یا x_j) با ترم جذب مولکولی (a_i و a_j) با

استفاده از چند جمله ای های مرتبه بالاتر ارضا می گردد. (و نه از طریق درجه ۲ quadratic)

بحث اصلی روی ترم جذب مولکولی می باشد.

$$a = a^C + a^A$$

Conventional

Asymmetric (due to polarity)

Schwartzentruber & Renon

Polynomial

Binary system

$$a^A = \sum_i \sum_j -l_{ij} (x_i - x_j) x_i x_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}}$$

$$l_{ij} = -l_{ji}$$

Binary interaction coefficient
for the asymmetric term

← این عبارات به طور موفقیت آمیزی مورد سنجش قرار گرفته اند. (بویژه برای دو جزئی)

نتیجه کلی

چنانچه از $BIP = f(T)$ استفاده شود، معادله Renon انعطاف پذیرتر می شود و در صورت استفاده از یک معادله حالت درجه ۳ قادر به پیش بینی مخلوط های چند جزئی غیر متقارن نیز می باشد.

← ادامه ← توضیح در مورد Mix. Rules مربوط به معادلات ویریا

مشکل: معادله Renon دارای مشکل Invariance Condition می باشد.

مفهوم: در تعادلات وقتی آب بین فازها پخش می گردد عبارات مختلفی برای ترم جاذبه مولکولی a برای آن حاصل می گردد.

← برای مخلوطی که دارای اجزاء مشابه می باشد، ترم a متفاوتی به دست می آید.

نتیجه: حلالیت آب در مخلوط های بنزن-سیکلوهگزان به اشتباه پیش بینی می شود.

یادآوری: تابع a در VPT مانند SRK می باشد.

تبصره: پیش بینی مخزن دارای آب و متانول با استفاده از Mixing Rules با استفاده از VPT

$$a_i = a_c \alpha$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^\psi)]^2 \rightarrow \begin{cases} m = 0.76 & \psi = 0.67 & \text{Methanol} \\ m = 0.72 & \psi = 0.52 & \text{Water} \end{cases}$$

این اطلاعات با استفاده از رگرسیون مواد خالص به دست آمده است و می توان از آن به جای معادله کلی VPT برای m استفاده نمود:

$$\text{یادآوری} \left\{ \begin{array}{l} m = 0.46 + 3.58(\omega Z_c) + 8.19(\omega Z_c)^2 \quad \text{for } T_r < 1 \\ m = 0 \quad \text{for } T_r < 0 \end{array} \right.$$