

PVT AND PHASE BEHAVIOR OF RESERVOIR FLUIDS

Mohammad Reza Khorsand

AmirKabir University Of Technology

(Tehran Polytechnic)

Petroleum Engineering Department

Fall 2010

CHAPTER 5

Phase Behavior Calculation

در این فصل:

✚ محاسبات مربوط به تعادل بخار-مایع (محاسبات تبخیر آبی)

✚ مبحث تحلیل پایداری (انرژی گیبس کمینه)

✚ محاسبات مربوط به نقطه بحرانی واقعی

Phase Behavior Calculation

محاسبات رفتار فازی

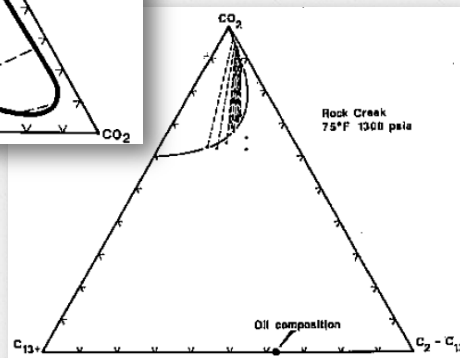
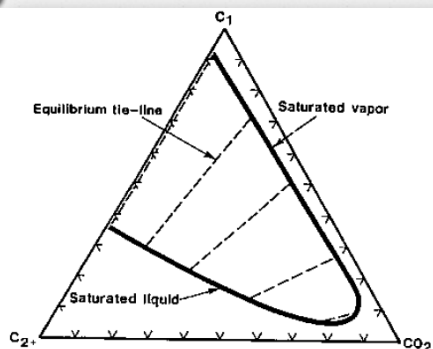
تعریف

Treatment on No. of fluids (Liq. & Vap.) and solid phase

- در حال تعادل
Vap. با
- HC rich •
CO₂ rich •
1. مجاورت یک مخزن در کنار CO₂
در دمای پایین
(Displacing Oil with CO₂)

Graph

- دو فاز Liq و Vap در کنار یکدیگر
• دو فاز Liq مجزا نیز دیده شده است.
2. Retrograde Condensation در



Back

- Waxes • }
Asphaltic nature • } Formation & deposition of solid like .3
- تغییر ترکیب درصد ناشی از جابجایی امتزاج پذیر
تغییرات فشار و دما } دلیل به وجود آمدن
4. آب معمولاً در تمامی مخازن به عنوان یک فاز مبدأ وجود دارد.

Hydrates ← در برخی از دماها و فشارها تشکیل هیدرات

در حالت کلی

تمامی جامدات و سیالات (گاز و مایع) هم زیست در صورتی که زمان کافی به آن ها داده شود، بایستی در نهایت به تعادل برسند.

نمونه محاسبات شرایط تعادل

1. ترکیب درصد و خواص فازهای هم زیست (در دما و فشار داده شده) مورد نیاز است.
2. تحت شرایط اشباع ← دما یا فشار برای ترکیب درصد داده شده محاسبه می شود.

در دما یا فشار داده شده

فرضیات:

1. در زمینه فازهای شبه جامد (شرایط تشکیل آن ها مهم می باشد)
ترکیب درصد کلی سیال ثابت باقی می ماند.
محاسبات تعادلی مستقل از فاز جامد صورت می گیرد.
2. صرف نظر کردن از تأثیر آب روی رفتار فازی هیدرو کربن ها
← بخش اعظم تعادلات فازی به دو فاز مایع-بخار محدود می شود.
3. شرط برابری فوگاسیته اجزاء تشکیل دهنده فازها
← لازمه تعادل شیمیایی ← این شرط برای همه فازها اجرا می گردد.

تکنه: ممکن است تعادل و حالت های فازی در تعادل از قبل معلوم نباشد.

- روش **حداقل کردن انرژی گیبس** تعیین شود.
 - روش معادله **Rachford-Rice** (و به دست آوردن ریشه معادله)
- روش ها**

جمع آوری نمونه از سیالات مخزن

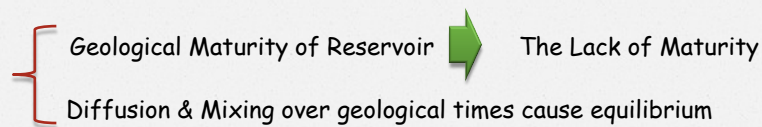
موضوع مهم ← اختلاف بین ترکیب درصد اجزاء مربوط به نمونه های مختلف یک مخزن در مکان ها و عمق های مختلف

دلایل

1. نمونه گیری نادرست (Improper Sampling)
2. مخزن بخش بخش (Compartmental Reservoir) ← ارتباط بسیار محدود بین بخش ها

3. عدم یکنواختی و بلوغ مخزن

توضیح فصل ۱



تغییرات ترکیب درصد جانبی و عمودی در اوایل عمر مخزن دیده می شود. تعادل در زمان maturity اتفاق می افتد به واسطه نفوذ مولکولی و اختلاط بر روی زمان های زمین شناسی (ده ها میلیون سال)

4. تغییرات دما و فشار با عمق مخزن ← تأثیر روی ترکیب درصد

توضیح ← غالباً تغییرات ترکیب درصد با عمق قابل صرف نظر کردن است.

استثناء ← سیالات نزدیک شرایط بحرانی و سیالات نفتی حاوی غلظت بالای ترکیبات آسفالتیک نسبتاً قابل توجه می باشد.

VLE Calculation

محاسبات تعادل مایع-بخار

در تبخیر آبی ← مقدار مول خوراک را برابر ۱ مول در نظر می گیریم.

$$F = n^L + n^V$$

$$n^L + n^V = 1$$

(5-1)

Total Material Balance

$$z_i = x_i n^L + y_i n^V$$

(5-2)

Material balance for each component
(Partial Material Balance)

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \leftarrow \text{Liquid} \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1 \leftarrow \text{Vapor} \quad (5-3)$$

محاسبه ثابت تعادل از برابری فوگاسیته اجزاء در هر فاز (فصل سوم)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

معادله 2N+2

مجهول 2N+2

 x_i, y_i, n^V, n^L

• مجهولات

• معادلات (5-1) تا (5-3) ← معادلات موازنه مواد

با جایگذاری ثابت تعادل ($K_i = y_i/x_i$) در معادله (5-2) و استفاده از (5-1) به دست می آوریم:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (k_i - 1)n^V} \rightarrow x_i = f(n^V)$$

$$y_i = \frac{k_i z_i}{1 + (k_i - 1)n^V} \rightarrow y_i = f(n^V)$$

نکته: روابط مشابهی برای n^L نیز می تواند به دست آید.

Rachford-Rice [9]:

1952 → Calculating Flash Vaporization HC Equilibrium

$$f(n^V) = \sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(k_i - 1)}{1 + (k_i - 1)n^V} = 0$$

با معلوم بودن k_i و Z_i ، با روش حدس و خطا ← n^V محاسبه می گردد.

$$0 < n^V < 1 \quad \leftarrow \quad \text{از روی آن } y_i, x_i, n^L \text{ محاسبه می گردند}$$

تکنه: $f(n^V)$ طوری است که مقدار آن با افزایش n^V کاهش می یابد.

شرط داشتن ریشه برای n^V بین صفر و یک:

$$\sum z_i k_i > 1 \quad \& \quad \sum \frac{z_i}{k_i} > 1 \quad \rightarrow \quad \text{این چک قبل از انجام محاسبات انجام می شود.}$$

در کتاب McCain، x_i نیز بر حسب n^V (مانند کتاب دانش) به دست آمده است.

$$\text{Note: in McCain} \rightarrow n^V \rightarrow \bar{n}_g = \frac{n_g}{n}$$

All Liquid

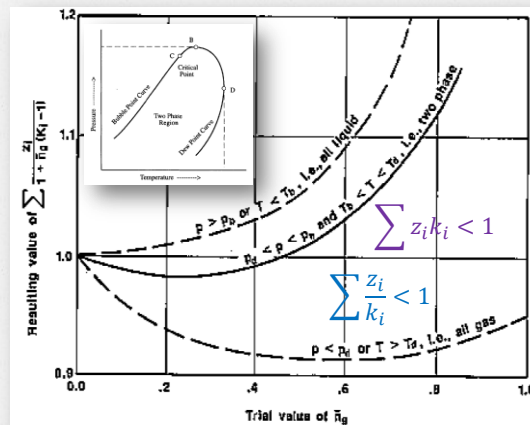
$$\begin{cases} P > P_b \\ \text{or} \\ T < T_b \end{cases}$$

All gas

$$\begin{cases} P < P_d \\ \text{or} \\ T > T_d \end{cases}$$

Two phase

$$\begin{cases} P_d < P < P_b \\ \text{and} \\ T_b < T < T_d \end{cases}$$



نکته: اگر به ازای حدس اولیه n^V مقدار $\sum x_i > 1$ باشد کاهش باید.

نکته: اگر به ازای حدس اولیه n^V مقدار $\sum x_i < 1$ باشد افزایش باید.

دلیل ← چون x_i و یا y_i توابعی کاهش یابنده از n^V می باشند.

نکته

Fig 12-2 مربوط به $\sum y_i$ می باشد که به همین شرط اصلی برای حالت دو فاز می انجامد.

به جای Bubble Point ← Dew Point قرار دارد.

AmirKabir University Of Technology 10:05 AM 13

Bubble Point

$$n^V = 0 \rightarrow \begin{cases} \sum z_i k_i = 1 & \text{در حقیقت همه مخلوط مایع بوده} \\ \text{and} \\ y_i = k_i x_i = k_i z_i & x_i = z_i \end{cases}$$

نکته: برای محاسبات نقطه حباب اگر $\sum z_i k_i$ محاسبه شده برای مخلوط، با یک حدس اولیه فشار برای سیستم، کمتر از مقدار 1 به دست آمد، باید مقدار حدس اولیه فشار را کمتر کنیم تا شرایط تشکیل نقطه حباب به دست آید:

$$\sum z_i k_i = 1$$

AmirKabir University Of Technology 10:05 AM 14

با فرض غیر ایده آل ← نمودار فشار همگرایی

↑

Comp	P_i^{sat}	$k_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$ ← با فرض ایده آل	$z_i k_i$
1	-	-	-
2	-	-	-
3	-	-	-

$$\sum z_i k_i < 1 \leftarrow P_T \text{ حدس اولیه را کمتری کنیم. (با توجه به نمودار GPA)}$$

نکته: نقطه حباب حساسیت بیشتری بر روی اجزای سبک یک مخلوط دارد.

نتیجه: برای همین بود که وقتی $\sum z_i k_i < 1$ باشد یعنی هنوز همه مخلوط مایع است و در حالت دو فازی باید $\sum z_i k_i > 1$ باشد.

Dew Point

$$n^V = 1 \rightarrow \begin{cases} \sum \frac{z_i}{k_i} = 1 & \text{در حقیقت همه مخلوط بخار بوده} \\ \text{and} \\ x_i = \frac{y_i}{k_i} = \frac{z_i}{k_i} & y_i = z_i \end{cases}$$

نکته: نقطه شبنم مخلوط به اجزای سنگین تر حساس تر می باشد.

نکته: برای تصحیح حدس اولیه فشار

- فشار را باید بیشتر کنیم. $\sum z_i/k_i < 1 \rightarrow$
- اجازه مایع شدن به سیستم بدهیم. $\sum z_i/k_i = 1 \rightarrow$

نحوه تشخیص حالت سیال از معادله Rachford-Rice

$$P, T = \sqrt{} \rightarrow \begin{cases} n^V > 1 & \rightarrow \text{all vap} \\ n^V < 0 & \rightarrow \text{all liq} \end{cases}$$

ریشه های فیزیکی غ ق

شرط فوق معتبر است به شرطی که مقادیر K صحیح باشند.

نکته: روش دقیق تر تشخیص حالت سیال با استفاده از حداقل سازی انرژی گیبس می باشد.

Ex 5-1

مدل سازی سیال مخزن با یک مخلوط دو جزئی

یک روش معمول در آزمایشگاه ها جایگزینی مخلوط سیال مخزن با سیستم دو جزئی می باشد.

	Comp	Z_i (mole percent)
binary \rightarrow	C_1	60
	nC_{10}	40

Reservoir Condition $\rightarrow \begin{cases} P_R = 27.85 \text{ MPa} \\ T_R = 377.6 \text{ K} \end{cases}$

Separator (One Stage) \rightarrow Produced Oil $\rightarrow \begin{cases} T_{sp} = 344.3 \text{ K} \\ P_{sp} = 6.895 \text{ MPa} \end{cases}$

- State of Reservoir Fluid? (use GPA charts)
- Calculate Saturation Pressure?
- Flash Calculation (for separator)? (analytically could be solved)

SOLUTION

a.

$$\text{Fig D.1: } T=377.6 \text{ K} = 220 \text{ }^\circ\text{F} \rightarrow P_{cp} = 5000 \text{ Psia}$$

می توان از نمودار های D.2 و D.13 استفاده نمود.

$$\text{Fig D.2} \rightarrow C_1 \xrightarrow{\text{Res. Con.}} K_1 = 1.4$$

$$\text{Fig D.13} \rightarrow nC_{10} \xrightarrow{\text{Res. Con.}} K_2 = 0.13$$

$$\text{Check} \rightarrow \sum_{i=1}^2 z_i k_i = 0.89 < 1$$

Fluid \rightarrow liquid (undersaturated)

نکته \leftarrow اگر $\sum z_i/k_i < 1$ باشد، آنگاه سیال در فاز بخار می باشد.

$$\text{چک می کنیم.} \rightarrow \sum z_i/k_i = 0.42 + 3.07 = 3.49 > 1$$

b.

چون سیال مایع است، فشار بخار همان فشار حباب است. ($T=377.6 \text{ K}$)

حدس فشار	K_1	K_2	$z_1 k_1$	$z_2 k_2$	$\sum_{i=1}^2 z_i k_i$
3500	1.6	0.06	0.96	0.02	0.98
3000	1.8	0.03	1.08	0.01	1.09
3400 (23.44 MPa)	1.64	0.05	0.98	0.02	1.00

$$\sum z_i k_i = 1 \quad \text{حل معادله برای نقطه حباب}$$

$$P_b = 3408 \text{ psia (23.5 MPa)}$$

نکته: $\sum z_i K_i$ به مقدار زیادی به مقادیر ثابت تعادل متان (غلظت بالا، فراریت بالا) بستگی دارد.

c.

Rachford-Rice for Binary:

$$n^V = \frac{\left[\frac{z_1(k_1 - k_2)}{1 - k_2} - 1 \right]}{k_1 - 1}$$

درجه آزادی سیستم در حالت تعادل مایع-بخار مخلوط دوتایی، 2 می باشد.

$$F = N - K + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

$P, T = \sqrt{\quad} \rightarrow k = \text{constant} \rightarrow$ به ترکیب بستگی ندارد

fig D. 2 $\xrightarrow{\text{separator con.}}$ $k_1 = 3.8$

fig D. 13 $\xrightarrow{\text{separator con.}}$ $k_2 = 0.0029$

Experimental $\left\{ \begin{array}{l} k_1 = 4.005 \\ k_2 = 0.0027 \end{array} \right.$

حل معادله Rachford-Rice برای n^V

$$\left\{ \begin{array}{l} n^V = 0.457 \\ n^L = 0.543 \end{array} \right.$$

$$\rightarrow x_i = \frac{z_i}{1 + (k_i - 1)n^V} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} x_1 = 0.263 \\ x_2 = 0.737 \end{array} \right.$$

$$\rightarrow y_i = \frac{k_i z_i}{1 + (k_i - 1)n^V} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y_1 = 0.999 \\ y_2 = 0.001 \end{array} \right.$$

Experimental: $\left\{ \begin{array}{ll} x_1 = 0.2496 & , & y_1 = 0.998 \\ x_2 = 0.7504 & , & y_2 = 0.002 \end{array} \right.$

نکته: محاسبات K بر مبنای معادلات بیان شده در فصل سوم

مثلاً در فشار های پایین و متوسط از وابستگی نسبت تعادلی به ترکیب درصد صرف نظر کرد و مقادیر K را ثابت فرض کرد.

نکته: در حالت کلی مقادیر K با ترکیب درصد تغییر می کنند.

مقدار دهی اولیه برای K_i → در محاسبات تبخیر آبی

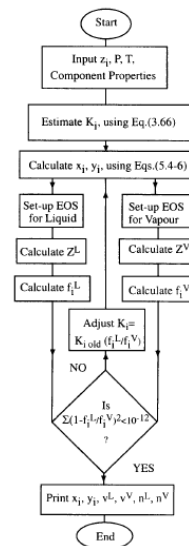
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Rault's law (Vapour pressure)} \\ \text{Wilson Equation} \end{array} \right.$

نتیجه: الگوریتم شکل ۱-۵ کتاب دانش

الگوریتم ← در ناحیه نزدیک بحرانی، روش جای گذاری متوالی K به کندی به سمت جواب همگرا می شود.

دلیل ← معادلات حالت برای تعیین فوگاسیته (ضریب فوگاسیته) در نزدیک نقاط بحرانی دچار مشکل می شوند.

توجه ← این حل با استفاده از معادلات نباید برای تخمین نقطه بحرانی واقعی که در بخش 3-5 مورد بررسی قرار می گیرد، اشتباه شود. (True Critical Properties)



یک مشکل ← $x_i = y_i = z_i$ یک جواب ساده معادلات تبخیر آبی است، که این معادلات را ارضاء می کند. این جواب بدیهی (Trivial) در نزدیکی نقطه بحرانی اتفاق می افتد، مخصوصاً هنگامی که از معادلات حالت برای تخمین ضریب فوگاسیته استفاده می شود.

منظور ← این جواب ساده نباید به عنوان پیش بینی شرایط بحرانی با استفاده از معادلات حالت اشتباه شود.

ادامه ← این حل بی ارزش، شاید فقط یک جواب (تنها حل ریاضی) باشد در شرایطی نظیر شرایط حاکم بر تبخیر تعادلی در ناحیه یک فازی

Ex 5-2

حدس اولیه فشار Bubble Point مثال 5-1

$$f_i^L = \phi_i^L x_i P \quad x_i = z_i = \sqrt{}$$

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad y_i = k_i x_i = \sqrt{}$$

- Calculate P_b of the fluid for Ex 5-1 using Peng Robinson EO S, (the fluid was liquid)

نکته: در مورد حل مثال 5-2، به جای محاسبه n^V از معادله Rachford-Rice، با دانستن x_i از معادله $y_i = K_i x_i$ را محاسبه می کنیم.

در طول حل مسأله ممکن است به واسطه مقادیر غیر قابل اعتماد k :

$$\begin{cases} n^V > 1 & \text{all vap} \\ \text{or} \\ n^V < 1 & \text{all liq} \end{cases}$$

• این مقادیر را رد می کند (نادیده می گیرد)
 • ادامه عملیات با مقادیری جدید که از لحاظ فیزیکی قابل قبول هستند.

روش عادی (رایج):

مشکل: ← سبب به هم خوردن روند همگرایی به سمت جواب نهایی و افزایش تعداد مراحل تکرار می شود.

بنا بر این پیشنهاد می شود:

با این مقادیر به دست آمده مانند مقادیر واقعی برخورد شود، زیرا چنانچه سیستم در منطقه دو فازی باشد، بعد از چند مرحله تکرار، جواب های واقعی حاصل می گردند.

Whiston & Michelsen → **Negative Flash**

توجه ← از مقادیر

$$\left. \begin{array}{l} n^V > \frac{1}{1 - k_{\min}} \\ n^V < \frac{1}{1 - k_{\max}} \end{array} \right\}$$

باید صرف نظر کرد ← باعث ایجاد ترکیب درصد منفی می شود.

Whiston & Michelsen [11] → 1990 , "Negative Flash",

موارد کاربرد "تبخیر آبی منفی":

مهم: استفاده از روش **تبخیر آبی منفی** برای موارد زیر توجیه می شود:

- فشار های بالا
- مخلوط های پیچیده (K وابسته به Composition)

دلیل: فرآیند تکرار نسبتاً گسترده می گردد.

روش مرسوم محاسبات **flash**: در شرایط P و T معلوم به کار می رود.

موارد استثناء: تغییر ناگهانی فاز ← فرض ثابت بودن آنتالپی

در طول دهانه چاه (Wellbore) یا انقباض و انبساط خط لوله (Restriction of Pipe)

- تبخیر نفت
- چگالش گاز

دلیل ثابت بودن آنتالپی ← تلفات گرمایی پایین

دلیل تغییر فاز ← کاهش شدید یا ناگهانی فشار

فرض جدید: به جای دما و فشار ثابت، آنتالپی و فشار ثابت انجام می‌پذیرد.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu_j \quad \text{ضریب ژول - تامسون:}$$

$$\mu_j = \frac{RT^2}{P_{cp}} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \quad \text{از طریق موازنه انرژی لازم می باشد.}$$

← یکسری محاسبات تبخیر آبی هم دما ← محاسبه آنتالپی سیستم برای یافتن دمایی که در آن دما، آنتالپی سیستم ثابت است.

← در حقیقت حل موازنه مواد و انرژی به طور همزمان

Agrawal[12]

مقایسه روش رایج flash (T,P=√)

با

روش آنتالپی ثابت (P,H=√).

نتیجه گیری: روش رایج بهتر ولی کندتر می باشد.

Root Selection

EOS Solution :

- Analytical (Appendix C)
- Numerical

رفتار ریاضی EOS برای سیستم چند جزئی همانند تک جزئی می باشد. (جایگزینی T_c با T_{pc})

$T > T_{pc} \rightarrow \text{Given } P \rightarrow$ یک ریشه برای حجم مولی یا ضریب تراکم پذیری داریم

$T < T_{pc} \rightarrow \text{Given } P \rightarrow$ می تواند سه ریشه حقیقی داشته باشد

Pseudo-Critical Conditions:

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

نکته: نقطه عطف محاسبه شده برای یک مخلوط از طریق معادله فوق برای یک مخلوط در حالت بحرانی، در حالت واقعی رخ نمی دهد،

به بیانی دیگر نقطه عطف محاسبه شده در حالت شبه بحرانی در نقطه بحرانی واقعی یک مخلوط رخ نمی دهد.

حالت عادی انتخاب ریشه :

$$T < T_c \rightarrow \begin{cases} V_{\max} \rightarrow V_g \\ V_{\text{inter}} \rightarrow \text{از لحاظ فیزیکی اهمیت ندارد} \\ V_{\min} \rightarrow V_l \end{cases}$$

$$\text{Multicomponent System} \xrightarrow{\text{at equilibrium}} \begin{cases} \text{Vap} \rightarrow y_i = V \\ \text{liq} \rightarrow x_i = V \end{cases}$$

ریشه به دست آمده از حل معادله EOS به فازی اختصاص پیدا می کند که از ترکیب درصد آن جهت محاسبه پارامترهای a و b در EOS (حالت قانون اختلاط) استفاده گردیده است.

← مورد بیان شده وقتی قابل اجرا است که بدانیم **حالت سیال مخزن** چیست.

← در مواردی که حالت سیال مخزن را نمی دانیم:

وقتی سه ریشه به دست می آید، از ریشه میانی صرف نظر می شود:

Z_{MAX} }
 Z_{MIN} } → ریشه ای که کمترین انرژی گیبس را داشته باشد

ادامه: }
 اگر Z_{max} بود ← فاز شبه بخار است
 اگر Z_{min} بود ← فاز شبه مایع است

حل 4-5 Ex ، قوانین اختلاط

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B(\delta_2 - \delta_1)} \left[\frac{2 \sum_j^N x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \frac{Z + \delta_2 B}{Z + \delta_1 B}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Van der Waals} \\ \text{SRK} \\ \text{PR} \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \delta_1 = \delta_2 = 0 \\ \delta_1 = 1, \delta_2 = 0 \\ \delta_1 = 1 + \sqrt{2} \\ \delta_2 = 1 - \sqrt{2} \end{array} \right.$$

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi_i$$

اختلاف بین انرژی گیبس در دو ریشه Z_l و Z_h

$$\frac{G_h - G_l}{RT} = (Z_h - Z_l) + \ln \left(\frac{Z_l - B}{Z_h - B} \right) - \frac{A}{B(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left[\left(\frac{Z_l + \delta_1 B}{Z_l + \delta_2 B} \right) \left(\frac{Z_h + \delta_2 B}{Z_h + \delta_1 B} \right) \right]$$

اختلاف $\rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} \text{if } > 0 & Z_l = \sqrt{\quad} \rightarrow \text{liq-like} \\ \text{if } < 0 & Z_h = \sqrt{\quad} \rightarrow \text{vap-like} \end{array} \right\} \text{ Stable Phase}$

Ex 5-3

PR $\rightarrow \rho_M$ of mixture $C_3 - nC_4$ (equimolar)

$T = 396 \text{ K}$, $P = 3.86 \text{ MPa}$

Apply the minimum gibbs energy to select the proper root?

وقتی Z_l یا Z_h انتخاب شد:

$$\rho_M = \frac{P}{ZRT}$$

Z: Z_h or Z_l

ادامه بحث Root Selection

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

توضیح ← نقطه عطف افقی محاسبه شده توسط EOS در نقطه بحرانی حقیقی مخلوط رخ نمی دهد.

دو نکته:

1. معادلاتی شبیه PR ← حجم مولی کوچکتر از شبه حجم پیش بینی می کند. این ریشه باید حذف شود.

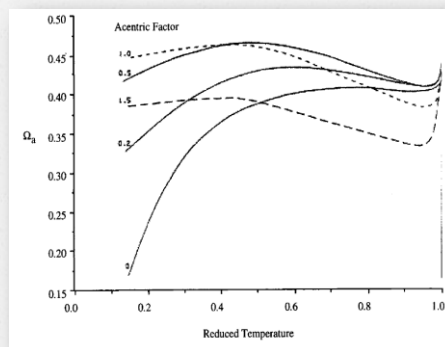
$$EOS \rightarrow V_m < b$$

دلیل حذف:

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

حجم ظاهری مولکولی $b \rightarrow Co - volume$ $P \rightarrow \infty \Rightarrow V_m \rightarrow b$

$$\left. \begin{array}{l} \left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) \rightarrow \text{مثبت} \\ RT \rightarrow \text{مثبت} \end{array} \right\} \longrightarrow (V_m - b) \text{ باید مثبت باشد} \longrightarrow V_m > b$$



توضیح اینکه چرا $\frac{a}{V_m^2}$ مثبت است

داشتیم

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

$$\rightarrow a > 0 \rightarrow \frac{a}{V_m^2} > 0$$

نکته ۲: چنانچه بدانیم تک فاز داریم، ولی سه ریشه بدست آید

- ← این ریشه ها ناشی از حدس اولیه برای k_i (مانند Wilson) می باشد.
- ← چنانچه تخمین اولیه مربوط به ترکیب درصدها دارای مشکل باشد

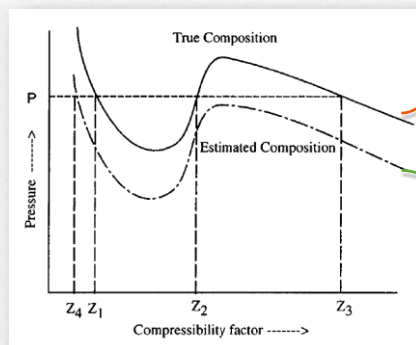
$$\text{یادآوری} \Rightarrow \ln \phi = \sum z_i \ln \phi_i = \frac{G^R}{RT}$$

$$\ln \phi_i \text{ برحسب } \frac{G^h - G^l}{RT} \rightarrow \begin{cases} > 0 & \rightarrow Z_l \rightarrow \text{liq - stable} \\ < 0 & \rightarrow Z_h \rightarrow \text{vap - stable} \end{cases}$$

(در Ex5-3 که برای هم مولار C3-nC4 حل گردید)

B
⇒

نکته: برای یک T و P معلوم، اگر معادله حالت یک ریشه داشته باشد، انتظار می رود این ریشه دقیق فاز تحت مطالعه باشد.



True Composition

حدس اولیه روی ترکیب درصد

Estimation

Fig. 5-2 جهت محاسبه ترکیب درصد دقیق فاز بخار توسط معادله حالت

فرض: محاسبات مربوط به فاز بخار است.

- ریشه صحیح V3 می باشد که از سه ریشه بزرگتر
- ریشه ناصحیح V4 می باشد که با ریشه صحیح V3 فاصله زیادی دارد.

زیر دمای شبه بحرانی چک کنیم ← اگر سه ریشه محاسبه شده باشد:

$$\text{Asselineau et al } \begin{cases} \text{if } V < V_{pc} \text{ (} Z < Z_c \text{)} \rightarrow & \text{این ریشه متعلق به فاز مایع است} \\ \text{if } V > V_{pc} \text{ (} Z > Z_c \text{)} \rightarrow & \text{این ریشه متعلق به فاز بخار است} \end{cases} \\ T < T_{pc}$$

برای یک ریشه حاصل شده در فشار مورد نظر:

← بنابراین چون $V < V_c$ و فاز مورد بررسی فاز بخار می باشد، باید ریشه را تصحیح کرد.

← این نوع چک کردن مربوط به محاسبات هر فاز، در الگوریتم کلی تبخیر آنی (Flash) به کار می رود:

$$\begin{cases} \text{Vapour} \rightarrow y_i = \text{Initial Guess} \rightarrow \text{EOS Parameter} \rightarrow \text{One root} \\ \text{Liquid} \rightarrow x_i = \text{Initial Guess} \rightarrow \text{EOS Parameter} \rightarrow \text{One root} \end{cases}$$

این ریشه را با V_c یا Z_c مخلوط چک می کنیم.

یادآوری مواد خالص ←

$$\begin{cases} T > T_c \rightarrow & \text{یک ریشه حقیقی + دو ریشه مختلط} \\ T < T_c \rightarrow & \text{سه ریشه - وسطی حذف} \\ T = T_c \rightarrow & \text{سه ریشه برابر} \end{cases}$$

اگر سه ریشه به دست آوریم و بدانیم که سیستم تک فاز است:

$$\begin{cases} \text{if } P > P^S \rightarrow V_{min} = \text{accepted} & \text{liquid phase is stable} \\ \text{if } P < P^S \rightarrow V_{max} = \text{accepted} & \text{Vapour phase is stable} \end{cases}$$

نکته کلی: (پایانی)

- در نزدیکی ناحیه بحرانی فقط یک ریشه منفرد برای هر کدام از فازها پیدا می شود.
- هر دو ریشه (V_h و V_L) می توانند شبه بخار و یا شبه مایع باشند که با تکرارهای بیشتر تصحیح می شوند.

Critical Point Calculation



تکنه

هر چند این مثال (مثال 5.4) در قسمت انتخاب ریشه ارائه شده است، ولیکن مربوط به محاسبه شرایط بحرانی می شود.

Ex 5-4:

ماکزیمم دمای مخلوط C3-nC4 که تا آن محدوده معادله PR بتواند سه ریشه برای مخلوط (هم مولار) تک فاز مورد نظر، پیش بینی کند؟

جواب ← یاد آوری ← رفتار ریاضی مخلوط‌های (تک فازی) مانند مواد خالص می باشد (به شرطی که ترکیب درصد آنها تغییر نکند).

زمانی ما سه ریشه خواهیم داشت که: $\Rightarrow T < T_c$

$$\text{at } T = T_{pc} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_{pc}} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_{pc}} = 0$$

یادآوری ← این T_c ← T_{pc} نقطه شبه بحرانی از طریق EOS (در نقطه بحرانی واقعی مخلوط، نقطه عطف افقی به وجود نمی آید)

در حل سؤال از اطلاعات مربوط به Ex 5-3 استفاده نموده ایم.

فرض مهم: ضرایب (پارامترهای) معادله PR را برای مخلوط به صورت زیر در نظر می گیریم (این ها جواب مشتق ها هستند):

$$\begin{cases} a_m = 0.457235 R^2 \left(\frac{T_{pc}^2}{P_{pc}} \right) \\ b_m = 0.077796 R \left(\frac{T_{pc}}{P_{pc}} \right) \end{cases} \xrightarrow{\text{eliminating } P_{pc}} a_m = \left(\frac{RT_{pc}}{0.17} \right) b_m \quad (1)$$

از طرفی داریم:

$$a_m = \sum_i \sum_j X_i X_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (2)$$

$$a_{ci} = 0.45 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad \leftarrow a_i = a_{ci} \alpha_i \quad \alpha_i = \left[1 + m_i \left(1 - \left(\frac{T_{pc}}{T_{ci}} \right)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$\text{Ex 5 - 3: } b_m = \sum X_i b_i \rightarrow b_i = 0.07 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3)$$

با در نظر گرفتن معادلات (1) و (2) و (3) داریم:

$$\frac{R b_m T_{pc}}{0.17} = \sum_i \sum_j X_i X_j [a_{ci} f_i(T_{pc}) a_{cj} f_j(T_{pc})] (1 - K_{ij})$$

تنها مجهول معادله فوق T_{pc} می باشد:

$$T_{pc} = 397.95 \text{ K} \xrightarrow{\text{replacing in } b_m} P_{pc} = 3.99 \text{ MPa}$$

ادامه بحث محاسبه نقطه بحرانی:

Note: MultiComp → Fixed Comp → Unique Pc & Tc

نکته: در حالت عادی دانستن Pc و Tc دقیق مخلوط برای یک مهندس خیلی مورد علاقه نیست.

دلیل مهم بودن نقطه بحرانی واقعی:

در مطالعات رفتار فازی سیالات نزدیک نقطه بحرانی تا حدودی مفید است:

Near Critical System $\begin{cases} \text{Volatile Oil} \\ \text{Retrograde Condensate Gas} \end{cases}$

مشکل:

- در حقیقت محاسبات VLE برای این سیالات نزدیک به فشار اشباع دشوار است.
- بویژه ← EOS برای هر دو فاز توسط داده‌های آزمایشگاهی Tune شده باشد.

دانستن نقطه بحرانی واقعی:

- شناسایی محدوده (Identify Problem Area)
- اجتناب از محاسبات غیر ضروری عددی (Avoid Numerical Complications)

Pseudo Critical Properties:

$$\text{Kay} \rightarrow \begin{cases} P_{pc} = \sum z_i P_{ci} \\ T_{pc} = \sum z_i T_{ci} \end{cases}$$

روش ترمودینامیکی ← استفاده از EOS

$$\text{Peng - Robinson} \rightarrow \text{PREO} \rightarrow d^2G = 0 \quad (P = T = cte)$$

یافتن نقطه بحرانی که در دامنه پایداری واقع بوده

با استفاده از انرژی گیبس: $\left\{ \begin{array}{l} T_c \quad 2.33 \% \text{ error} \\ P_c \quad 1.31 \% \text{ error} \end{array} \right.$ for 32 mixture

مشکل اصلی:

محاسبات مربوط به مشتق سوم انرژی گیبس نسبت به غلظت (n_i) و تشکیل عناصر تعداد زیادی از درمیان‌های مرتبه بالاتر و سخت تر شدن محاسبات

پیشنهاد استفاده از انرژی هلمهولتز:

$$A = U - TS \quad \text{Helmholtz Energy}$$

$$\text{Heidemann \& Khalil} \rightarrow d^2A = 0 \quad (T, V = \text{cte})$$

مزیت:

در صورت استفاده از EOS مرتبه سوم بر حسب فشار، پیچیدگی کمتر می‌گردد.

مشتقات مرتبه دوم انرژی A نسبت به مول‌ها در دما و حجم کل ثابت $A_{ij} \rightarrow$ (*)

$$L = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

$$M = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N-1,1} & A_{N-1,2} & \dots & A_{N-1,N} \\ \delta L / \delta n_1 & \delta L / \delta n_2 & \dots & \delta L / \delta n_N \end{vmatrix} = 0$$

بعد ها Heidmann و Michelsen با فرض $K_{ij}=0$ (استفاده از EOS بدون BIP) روش محاسبات مؤثرتری پیشنهاد نمودند. (مانند تبخیر آبی)

Ex 5-6

for pure comp $\rightarrow (d^2A)_{T,V} = 0$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Stability limit:

$$T = cte \rightarrow \left(\frac{\delta^2 A}{\delta V^2}\right)_T = -\frac{1}{n} \left(\frac{\delta P}{\delta V}\right)_T = 0$$

استفاده از SRK: پیدا کردن فشار های PL و PV متناظر با T=cte

$$\text{Eq - 3.15} \quad \left(\frac{\delta A}{\delta n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}}$$

روابط تجربی مربوط به محاسبه نقطه بحرانی:

$$Li \text{ Mixing Rules: } T_c = \sum \lambda_i T_{ci}$$

$\lambda_i = \text{effective concentration}$

$$\lambda_i = \frac{Z_i V_{ci}}{\sum Z_i V_{ci}}$$

بررسی رفتار سیال در آزمایشگاه \rightarrow model fluid

For 135 sample $\begin{cases} \text{binary mix} & \rightarrow < 4 K \text{ error} \\ \text{multi comp} & \rightarrow < 11 K \text{ error} \end{cases}$

کاربرد خواص بحرانی تخمین زده شده مربوط به سیالات مدل:

1. طراحی شرایط آزمایش و ترکیب درصد های مخلوط
2. محاسبه دمای بحرانی \leftarrow مخصوصاً شبیه سازی رفتار شبه بخار و شبه مایع

Kreglewski and Kay:

$$P_c = P_{pc} \left[1 + (5.808 + 4.99\omega) \left(\frac{T_c}{T_{pc}} - 1 \right) \right]$$

$\sum \lambda_i T_{ci}$ Li Rule

$$\omega = \sum z_i \omega_i$$

for 967 mixture , $P_c = \sqrt{\quad}$ <1.3 bar error

نکته

این رابطه شامل مخلوط‌های دارای متان نمی‌باشد.

Mixture includes C1 $\begin{cases} \text{fig 1-12} \\ \text{fig D1} \end{cases} \rightarrow P_c = \sqrt{\quad}$

نکته:

روابط تجربی معمولاً در پیش‌بینی فشار بحرانی سیستم‌های چند جزئی موفقیت خوبی ندارند.

دلیل:

وجود رابطه بسیار غیر خطی فشار بحرانی با غلظت اجزای سیال (Fig 1.12)

ادامه:

چنانچه از شرایط بحرانی محاسبه شده فوق جهت محاسبه حجم بحرانی مخلوط استفاده گردد:

$$Z_c = \sum Z_i Z_{ci}$$

$$V_c = \frac{Z_c R T_c}{P_c}$$

Li Law

Kreglewski

نکته:

در محاسبه V_c مخلوط، V_{ci} نیز به کار رفته و این عامل در λ_i به کار رفته در محاسبه T_c مستتر می‌باشد.

Ex 5-7

Critical Property of C2-nC7 (60 %, 40 %)

Using the critical properties of constituent and mixing rules

Component	T_c, K	P_c, MPa	$v_c, m^3/kgmol$	Z_c	ω	x_i	λ_i
Ethane	305.32	4.872	0.1455	0.2793	0.0995	0.6000	0.3377
n-heptane	540.2	2.74	0.428	0.2611	0.3495	0.4000	0.6622

Component	$\lambda_i T_{ci}$	$x_i T_c$	$x_i P_{ci}$	$x_i \omega_i$	$x_i Z_i$	$x_i v_{ci}$
Ethane	103.11	183.19	2.923	0.0597	0.16758	0.0873
n-heptane	357.76	216.08	1.096	0.1398	0.10444	0.1712
Sum	460.87	399.27	4.019	0.1995	0.27202	0.2585

$$T_c \rightarrow \begin{cases} \text{Reported} & T_c = 460 \text{ K} \\ \text{Calculated} & T_c = 461 \text{ K} \\ \text{Pseudo} & T_c = 399 \text{ K} \end{cases}$$

$$P_c \rightarrow \begin{cases} \text{Reported} & P_c = 7.8 \text{ Mpa} \\ \text{Calculated} & P_c = 8.22 \text{ Mpa} \\ \text{Pseudo} & P_c = 4.019 \text{ Mpa} \end{cases}$$

Stability Analysis

یادآوری فصل سوم

در حالت تعادل می خواهیم برسیم:

$$(\delta G)_{T,P} = 0$$

$$(\delta^2 G)_{P,T} > 0$$

تقعر نمودار به سمت بالا

لازمه انرژی گیبس حداقل:

$$\xrightarrow{\text{در شرایط تعادل}} \mu_i^V = \mu_i^L \xrightarrow{\text{در نهایت}} f_i^V = f_i^L \quad \text{برای همه فازها}$$

معادلات موازنه مواد (Rachford Rice)

برابری فوگاسیته ها

V-L flash calculation

برای تعیین شرایط تعادل در مهندسی نفت کافی می باشد.

توضیح شرایط تعادل: به عنوان مثال، برای دو فاز خصوصیات $\left. \begin{matrix} n^V, y_i \\ n^L, x_i \end{matrix} \right\}$ معلوم می گردند.

نکته: تعداد فازها در شرایط تعادل باید مشخص شوند.

دلیل:

مشخص شدن تعداد جملات مربوط به موازنه

$$z_i F = y_i n^V + x_i n^{L1} + x_i' n^{L2}$$

مشخص شدن نسبت های تعادل

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad K_i' = \frac{y_i}{x_i'}, \quad K_i'' = x_i/x_i''$$

به طور کلی تشخیص سیال مخزن به عنوان مخلوط شبه بخار و یا شبه مایع، به غیر از سیالات نزدیک بحرانی، کار دشواری نیست.

بنابراین فشار اشباع سیال در دمای داده شده میتواند محاسبه گردد (مانند مثال های بحث شده در شروع فصل پنجم)

$$T = cte \rightarrow P < P_b \rightarrow \begin{cases} \text{Two - phases} & \left\{ \begin{array}{l} V \\ L \end{array} \right\} \rightarrow \text{flash calc.} \\ \text{Three - phases} & \left\{ \begin{array}{l} V \\ L \\ \text{Solid (Hydrate) or} \\ \text{Asphaltene(Wax)} \end{array} \right\} \end{cases}$$

نکته کلی: همیشه در شرایط T و P داده شده، ممکن است تعداد فازهای در حال تعادل از پیش معلوم نباشد.

برای مشخص شدن درجه آزادی ← قانون فازهای گیبس ← $F = N - P + 2$

نکته: قانون فازهای گیبس هیچ محدودیتی عملی روی تعداد فازهای ممکن موجود در سیالات حقیقی مخزن اعمال نمی کند.

توضیح: بیان نمی کند که چه تعداد فاز در حال تعادل در کنار یکدیگر می توانند وجود داشته باشند.

(Co-Existing Phases)

F → intensive تعداد خواص

روش دقیق تعیین شرایط تعادل

یافتن شرایطی که در آن انرژی گیبس سیستم (برای تمامی ترکیبات ممکن فازها و نیز توزیع هر جزء) نسبت به تمام تغییرات ممکن در P و T ثابت حداقل باشد.

بیان ریاضی فصل سوم

$$\begin{cases} (\delta G)_{T,P} = 0 \\ (\delta^2 G)_{P,T} > 0 \end{cases}$$

روش های حداقل سازی انرژی گیبس برای تعیین شرایط تعادل:

1. Geometrically Method (Based on Gibbs Energy Surface)
2. Michelsen Algorithm

1. Geometrical Method (روش هندسی)

توضیح: ابتدا این روش را برای **binary** بیان می کنیم. (Fluid Model)

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \\ \text{molar Gibbs energy } g &= \frac{G}{n} \rightarrow G = ng \end{aligned} \right\} \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial (ng)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (1)$$

$$\text{Van Ness} \rightarrow \bar{M}_i = \left(\frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

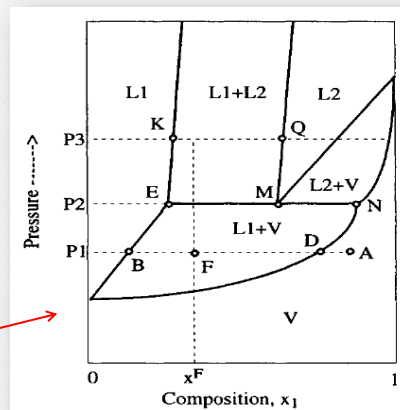
$$\text{Can Be Proved : } M = \sum x_i \bar{M}_i$$

در اینجا ← $M=g$ انرژی گیبس مولی

$$\left. \begin{aligned} g &= x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 \quad (2) \\ \rightarrow \left\{ \begin{aligned} \mu_1 &= g - x_2 \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right) \\ \mu_2 &= g - x_1 \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right) \end{aligned} \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

اینها معادلات خطوط مماس بر منحنی انرژی گیبس می باشند

شکل ۵-۴
سیستم **binary** برای حالت $T=c$



انرژی گیبس مولی با توجه به روابط ارائه شده (در رابطه (3)) و با استفاده از معادلات بیان شده در فصل سوم بر اساس EOS می‌تواند محاسبه گردند.

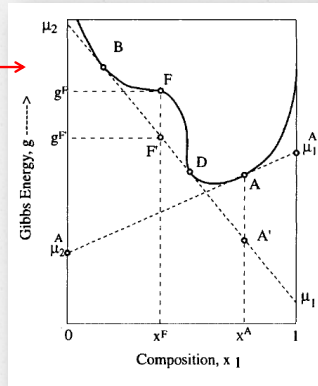
$$\begin{cases} \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \\ \ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \end{cases}$$

شکل ۵-۵

انرژی گیبس برای سیال تک فاز فرضی در فشار P_1 (محاسبه شده با استفاده از EOS)

اهمیت معادلات در رابطه (3):

چنانچه خط مماسی بر منحنی سطح انرژی گیبس، مثلاً نقطه A، رسم گردد، محل برخورد این خطوط نقاط μ_1^A و μ_2^A به ترتیب در $x_1=0$ و $x_1=1$ خواهند بود.



بنابراین برای خط مماس بر دو نقطه B و D واقع بر منحنی انرژی گیبس داریم:

$$\mu_1 = g - x_2 \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right) \xrightarrow{x_1=1} \mu_1 = g \quad \text{محل برخورد خط مماس با محور } x_1=1$$

$$\text{At Equilibrium} \rightarrow \mu_1^V = \mu_1^L \rightarrow \mu_1^D = \mu_1^B = \mu_1$$

$$\text{Also} \rightarrow \mu_2 = g - x_1 \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right) \xrightarrow{x_1=0} \mu_2 = g \quad \text{محل برخورد خط مماس با محور } x_1=0$$

$$\text{At Equilibrium} \rightarrow \mu_2^V = \mu_2^L \rightarrow \mu_2^D = \mu_2^B = \mu_2$$

در نتیجه: خط مماس بر نقطه B بر نقطه D نیز مماس است. اینطور که فاز مایع L1 در نقطه B و فاز بخار V در نقطه D با هم در حال تعادل می‌باشند.

با توجه به شکل ۵-۵ نقطه F به عنوان تک فاز فرضی دارای g^F می باشد و چنانچه به دو فاز بخار (نقطه D) و فاز مایع (نقطه B) شکسته شود، دارای انرژی کمتری در نقطه F' خواهد بود.

$$G = n g^{F'} = n^B g^B + n^D g^D$$

نکته: از آنجایی که مخلوط F از طریق تقسیم به دو نقطه B و D می تواند به سطح انرژی گیبس کمتری دست یابد، بنابراین چنانچه به صورت تکفاز باشد، ناپایدار می گردد.

$$n^F = n^B + n^D \quad \text{معادلات موازنه مواد برای این حالت:}$$

$$\text{قانون اهرم ها} \rightarrow n^D (x_1^D - x_1^F) = n^B (x_1^F - x_1^B)$$

$$\rightarrow n^F x_1^F = n^B x_1^B + n^D x_1^D$$

یا

$$(n^F x_2^F = n^B x_2^B + n^D x_2^D)$$

نقطه A را در نظر می گیریم (در همان فشار P_1)

چنانچه به دو فاز B و D شکسته شود و نقطه A' به دست آید که دارای سطح انرژی گیبس کمتری نسبت به A می باشد.

$$n^D (x_1^D - x_1^A) = n^B (x_1^A - x_1^B) \quad \text{موازنه مواد}$$

این تساوی به شرطی که n^D یا n^B منفی، صادق است ← از لحاظ فیزیکی غیر ممکن

نقطه A به صورت تک فاز پایدار می باشد.

نتیجه: حذف فازهای غیر موجود (Unstable) در محاسبات Flash

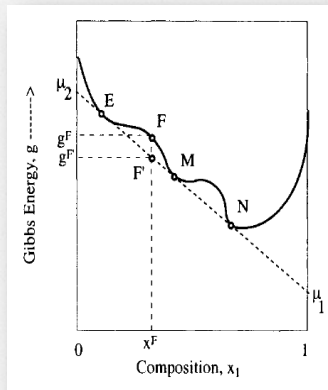
Note → Flash Calculation → Negative Flash → Single Phase

$$\text{Iteration } (P, T = V) \rightarrow \begin{cases} n^V < 0 & \rightarrow \text{under sat liq} \\ n^V > 1 & \rightarrow \text{under sat vap} \end{cases}$$

محاسبات در فشار P_2

توضیح:

- فقط یک خط مماس بر منحنی سطح انرژی گیبس در نقاط E و N, M می توان رسم نمود.



- هر نقطه روی P_2 بین E و N به سه فاز شکسته می شود.

- در حقیقت نقطه F به سه فاز در نقاط E و N, M شکسته می شود که همان نقطه F' است که دارای سطح انرژی گیبس کمتری می باشد.

F تک فاز فرضی $\rightarrow F'$ (سه فاز در حال تعادل) $\rightarrow \begin{cases} E \rightarrow L_1 \\ M \rightarrow L_2 \\ N \rightarrow V \end{cases}$

$$ng^{F'} = n^E g^E + n^M g^M + n^N g^N \quad \text{در حالت سه فاز}$$

نکته: فرض غلط مبنی بر تبدیل و شکسته شدن نقطه F به دو نقطه $E-M$ یا $E-N$ یعنی دو فاز در حال تعادل، باز منجر به سطح انرژی گیبس کمتر در نقطه F' می گردد.

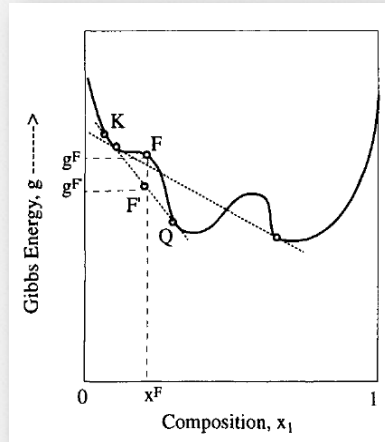
دلیل: چون خط مماس بر N, M و E یکی می باشد و نقطه F' روی این خط بین نقاط واقع است.

$g^{F'}$ به صورت زیر می باشد.

$$\text{برای فرض غلط} \quad \begin{cases} ng^{F'} = n^E g^E + n^M g^M \\ \text{یا} \\ ng^{F'} = n^E g^E + n^N g^N \end{cases}$$

محاسبات در فشار P_3

همین روابط و قضایا برای حالت $P=P_3$ برای دو فاز مایع L_1 و L_2 در حال تعادل نیز برقرار است.



هر چند در شکل ۷-۵ (روبرو) دو خط مماس وجود دارد ولی جواب صحیح مربوط به K و Q می‌باشد. چون F' به دست آمده انرژی گیبس کمتری دارد.

نتیجه کلی :

1. برای یک مخلوط، زمانی که سطح انرژی گیبس در تمامی غلظت‌ها دارای تقعر رو به بالا (*concave upward*) باشد، مخلوط تقریباً به صورت تک فاز پایدار باقی می‌ماند، در غیر این صورت ممکن است با یک مماس معمولی روی منحنی انرژی گیبس به دو فاز در حال تعادل تبدیل می‌شود.
2. در بین همه نقاط مماس که روابط موازنه را ارضاء می‌کنند تنها آنهایی که پایین‌ترین سطح انرژی را در x_F داده شده داشته باشد، به عنوان جواب دقیق در نظر گرفته می‌شود.
3. دو فاز در حال تعادل در شکل‌های بیان شده، الزامات موازنه مواد و برابری فوگاسیته شیمیایی را ارضاء می‌کنند و نقطه F' به دست آمده دارای سطح انرژی گیبس کمتری نسبت به F می‌باشد.

نکته:

- این روش برای مخلوط های چند جزئی نیز معتبر است.
- تعیین سطح انرژی گیبس و تمام نقاط مماس مربوطه برای مخلوط های دو تایی عملی (نسبتاً ساده) ولی برای چند جزئی غیر عملی (سخت) و پیشنهاد نمی گردد.

منحنی انرژی گیبس → Hyper Surface

صفحات مماس → Hyper Plane

کاربرد ← تحلیل عددی آنالیز پایداری

ضابطه صفحه مماسی شرط لازم و کافی برای تعادل است.

AmirKabir University Of Technology
10:05 AM
71

اثبات فرمولهای مربوط به بحث آنالیز پایداری

یادآوری فصل سوم

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = Q - W \quad (\text{Reversible}, \quad P, T = \text{cte}) \\ dU = TdS - PdV \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ \leq TdS \rightarrow dU + PdV \leq TdS \quad (\text{Irreversible}) \\ dU + PdV - TdS \leq 0 (*) \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} G = H - TS \\ H = U + PV \end{cases}$$

در فرآیند P و T ثابت:

$$(*) \rightarrow dU + d(PV) - d(TS) \leq 0 \quad dH = dU + d(PV)$$

$$\rightarrow d(H - TS) \leq 0 \quad \rightarrow (dG^t)_{P,T} \leq 0 \quad (1)$$

در فرآیند های واقعی انرژی گیبس سیستم تمایل به کاهش دارد.

این مفیدترین معادله است، زیرا سروکار با فرآیندهای P و T ثابت آسانتر از ثابت نگه داشتن متغیرهای دیگری چون U و V است.

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

Reversible Process \rightarrow Remains Constant

به عبارت دیگر:

$$(\delta G^t)_{P,T} = 0 \quad \text{and} \quad (\delta^2 G^t)_{P,T} > 0 \quad \text{in equilibrium}$$

انرژی گیبس یک حالت تعادل نسبت به تمام تغییرات ممکن در P و T ثابت دارای حداقل باشد.

نتیجه برای مخلوط: وقتی اختلاط مایع در فشار و دمای ثابت انجام می پذیرد انرژی گیبس کل باید کاهش یابد.

$$(1) \rightarrow G_{\text{مخلوط}} < G_{\text{حالت مخلوط نشده}}$$

$$\rightarrow G^t = ng < \sum n_i g_i \quad g = \frac{G}{n}$$

$$\rightarrow G^t < \sum x_i g_i \quad (T, P = cte)$$

$$\rightarrow G^t - \sum x_i g_i < 0$$

$$\Delta G_{mix} < 0 \quad \text{انرژی گیبس اختلاط}$$

$$\rightarrow \frac{\delta^2 \Delta G_{mix}}{\delta x_1^2} > 0 \quad (T, P = cte)$$

نکته کلی: انرژی گیبس فاز مایع پایدار نسبت به فاز اکستنراتیوی که تبدیل به دو فاز مایع جدا می گردد باید کمتر باشد.

$$(G^{ig})^t = ng^{ig}$$

$$\text{ideal gas} \rightarrow ng^{ig} = \sum n_i g_i^{ig} + RT \sum n_i \ln y_i$$

$$(G^{id})^t = ng^{id}$$

$$\text{ideal Solution} \rightarrow ng^{id} = \sum n_i g_i^{id} + RT \sum n_i \ln(x_i)$$

$$\text{Note: } dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$\text{for all phases} \rightarrow dG = \sum_{n=1}^{\theta} (-SdT + VdP) + \sum_1^{\theta} \left(\sum \mu_i dn_i \right) \mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

$$\text{equilibrium} \rightarrow P, T = cte \rightarrow dG = \sum_1^{\theta} \left(\sum \mu_i dn_i \right) \mu_i = 0$$

$$\text{Closed System} \rightarrow \sum_{n=1}^{\theta} dn_i = 0$$

$$\text{Two Phase} \rightarrow dn_i^L = dn_i^V$$

$$\rightarrow \sum \mu_i^L dn_i^L - \sum \mu_i^V dn_i^V = 0$$

$$\sum dn_i (\mu_i^L - \mu_i^V) = 0 \quad \rightarrow \mu_i^L = \mu_i^V$$

$$A = U - TS \quad \rightarrow dA = -PdV - SdT + \left(\frac{\delta A}{\delta n_i}\right)_{T,V}$$

$$\rightarrow A = H - PV - TS \quad \rightarrow A = (H - TS) - PV$$

$$\rightarrow A = G - PV \quad \rightarrow \left(\frac{\delta A}{\delta n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\text{In fact} \rightarrow dA \Big|_{P,V} = dG \Big|_{P,V}$$

$$\rightarrow -PdV - SdT + \left(\frac{\delta A}{\delta n_i}\right)_{T,V} = VdP - SdT + \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{P,V} - PV$$

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{P,V} = \left(\frac{\delta A}{\delta n_i}\right)_{T,V}$$

$$\text{Helm Holtz energy} \rightarrow \begin{cases} (\delta A)_{T,V} = 0 \\ (\delta^2 A)_{T,V} > 0 \end{cases} \quad \text{Equilibrium}$$

$$\text{Van Ness} \rightarrow \begin{cases} M & \rightarrow \text{خواص مولی} \\ \bar{M}_i & \rightarrow \text{خواص جزئی} \\ M_i & \rightarrow \text{خواص خالص} \end{cases}$$

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\delta(nM)}{\delta n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (*)$$

Can be Proved $\rightarrow M = \sum x_i \bar{M}_i$

Gibbs - Duhem $\rightarrow \left(\frac{\delta M}{\delta P}\right)_{T,U} dP + \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_{P,U} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0$

$P, T = cte \rightarrow \sum x_i d\bar{M}_i = 0$

Danesh $\rightarrow g = \frac{G}{n} \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\delta(n g)}{\delta n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}}$

(*) $\rightarrow g = \sum x_i \bar{g}_i = \sum x_i \mu_i$

binary $\rightarrow g = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2$

$x_1 + x_2 = 1$

$dx_1 = -dx_2$

$\rightarrow \frac{\delta g}{\delta x_1} = \mu_1 - \mu_2 + x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}$

Gibbs - Duhem: $\sum x_i d\mu_i = 0 \rightarrow \sum x_i \frac{d\mu_i}{x_1} = 0$

$\rightarrow \frac{\partial g}{\partial x_1} = \mu_1 - \mu_2$

Main $\rightarrow g = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = x_1 \mu_1 + (1 - x_1) \mu_2 = x_1 \mu_1 + \mu_2 - x_1 \mu_2$

$= x_1 (\mu_1 - \mu_2) + \mu_2 = x_1 \left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right) + \mu_2$

$\rightarrow \mu_2 = g - x_1 \left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)$

به همین ترتیب $\mu_1 = g - x_2 \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)$

For multi component $\rightarrow \mu_i = g - \sum_{K \neq i} \left[x_k \left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)_{T,P,x_{j \neq k,i}} \right]$

Proof $\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Thermodynamics of Hydrocarbon} \\ \text{Reservoirs by: Abbas Firoozabadi} \end{array} \right.$