

استفاده از بهترین معادلات حالت برای محاسبه‌ی برخی خواص فیزیکی هیدروکربن‌ها در نواحی نزدیک و فوق بحرانی

عل امیری (دانشجوی کارشناسی ارشد)

محمدعلی موسویان (استاد)

برندیس دانشکده‌های فنی - دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

فصلنامه‌ی علمی و پژوهشی شریف
فردرزن-پانزدهمشت ۱۳۸۷، شماره‌ی چهار و یکم، ص ۲۲-۲۳

مسئله‌ی جداسازی کاتالیزوری فرایند فیشر-تروپش از محصولات مایع آن (واکس)، هم‌اکنون به‌عنوان یکی از مهم‌ترین چالش‌های واکنشگرهای حبابی - دوغابی مطرح است. این جداسازی در واقع به‌دلیل گران‌ریزی بسیار بالای واکس خروجی از واکنشگر، و نیز دیگر خواص نامطلوب آن با نرخ پایین و مشکلات متعدد همراه است. در میان انواع روش‌های جداسازی، فرایند استخراج فوق بحرانی یکی از بهترین روش‌های پیشنهادی در سال‌های اخیر برای انجام این جداسازی است. کاربرد این شیوه اساساً به‌علت ویژگی‌های ممتاز سیال فوق بحرانی و نیز توانایی این سیال در بهبود خواص فیزیکی واکس - نظیر گران‌ریزی و چگالی - است. از سوی دیگر، باید دانست که مدل‌سازی و نیز انجام این فرایند نیازمند دسترسی به اطلاعات خواص فیزیکی مذکور برای سیال در شرایط عملیاتی فوق بحرانی است؛ اگرچه محاسبات خواص فیزیکی در شرایط بحرانی و فوق بحرانی همواره، با دشواری‌ها و خطای زیادی همراه بوده است.

در این تحقیق، ضمن بررسی برخی انواع رابطه‌ی نظری و پیشنهاد استفاده از بهترین معادلات حالت برای پیش‌بینی گران‌ریزی، چگالی و ضریب هدایت حرارتی هیدروکربن‌های سبک و سنگین و نیز مخلوط آنها، با استفاده از همین معادلات حالت این خواص برای هگزان و نیز برخی مخلوط هیدروکربن‌ها در اطراف ناحیه‌ی بحرانی و بالاتر محاسبه شده و نتایج حاصله با مقادیر تجربی مقایسه شده است. آنگاه مقادیر پیشنهادی چگالی، گران‌ریزی و ضریب هدایت برای واکس و نیز مخلوط آن با هگزان در محدوده‌ی عملیاتی اطراف نقطه‌ی بحرانی هگزان ارائه شده است. نتایج حاکی از آن است که افزودن هگزان به واکس در این محدوده‌ی عملیاتی (هنگامی که در فاز فوق بحرانی هگزان انجام می‌گیرد)، نسبت به افزودن آن در حالت‌های گاز یا مایع، تأثیر بیشتری در بهبود خواص فیزیکی واکس و در نتیجه، بازده جداسازی کاتالیزور/واکس خواهد داشت.

assalamiri@yahoo.com
moosavian.ma@yahoo.com

مقدمه

عدم حفظ سطح دوغاب درین واکنشگر و نوبتی بودن فرایند - را از بین برده است. در این روش از حلالی استفاده می‌شود که در شرایط عملیاتی واکنشگر دوغابی به حالت فوق بحرانی بوده، و از قابلیت انحلال هیدروکربن‌های واکس برخوردار است. در نتیجه‌ی این انحلال گران‌ریزی واکس کاهش یافته، محدوده‌ی چگالی افزایش می‌یابد و در نتیجه عملیات جداسازی کاتالیزور (سرعت ته‌نشینی کاتالیزور در واکس) با نرخ بیشتر و عملکرد مناسب‌تر انجام می‌شود.^[۱] در واقع، استفاده از سیال فوق بحرانی به‌دلیل خواص فیزیکی ممتاز آن، نظیر گران‌ریزی پائین، دامنه‌ی وسیع چگالی و کشش سطحی کم، بوده است.

نکته‌ی که باید به آن اشاره شده، علت استفاده از معادلات ترمودینامیکی دقیق برای تعیین خواص انتقالی است. در توضیح این نکته باید اشاره کرد که مدل‌سازی فرایندهای فوق بحرانی (نظیر هر فرایند دیگر) از طریق حل مجموعه معادلات بقای جرم، انرژی، گشتاور و معادلات حرکت (بر حسب فیزیک حاکم بر مسئله) صورت می‌گیرد. از آنجا که در معادلات فوق عبارت‌هایی نظیر چگالی، گران‌ریزی، ضریب هدایت حرارتی و برخی دیگر از خواص انتقالی، که همگی تابع دما و فشارند، موجود

سنتز فیشر-تروپش که هم‌اکنون در صنعت تبدیل گاز طبیعی به سوخت‌های مایع بسیار مطرح است، در داخل انواع مختلف واکنشگرها قابل انجام است که در این میان، واکنشگرهای دوغابی سه‌فازی به‌دلیل برخورداری از مزایایی چون امکان احیاء مداوم ذرات کاتالیزور، عدم ایجاد نقاط فوق داغ و زمان بالای سرویس‌دهی، مناسب‌ترین انتخاب معرفی شده‌اند. اما بزرگ‌ترین چالش این واکنشگر که همواره وجود داشته، مسئله‌ی جداسازی کاتالیزور از محصولات مایع و گران‌ریزی واکنشگر (واکس) است.^[۱] برای حل این مشکل، از سال ۱۹۵۰ تاکنون راه‌های جداسازی متفاوتی پیشنهاد شده^[۲] که برخی درین واکنشگر و برخی دیگر خارج از آن انجام می‌گیرند. مشکلات موجود در روش‌های جداسازی که درین واکنشگر انجام می‌گیرد باعث تمرکز توجه بر روش‌های بیرون از واکنشگر شده است. از میان این روش‌ها، فرایند استخراج فوق بحرانی که استفاده از آن در جداسازی واکس از کاتالیزور (در سال ۲۰۰۱) پیشنهاد شده^[۳]، مشکلات اساسی روش‌های قبل - مانند نرخ پایین،

که با جایگزینی T به جای P و r به جای R ، رابطه‌ی هدایت حرارتی مطابق زیر به دست می‌آید:

$$T = \frac{rP}{\lambda - b} - \frac{a}{\lambda(\lambda + b) + c(\lambda - b)} \quad (2)$$

$$a = \Omega_a \frac{r_c P_c}{T_c} \quad (3)$$

$$b = \Omega_b \frac{r_c P_c}{T_c} \quad (4)$$

$$c = \Omega_c \frac{r_c P_c}{T_c} \quad (5)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta \quad (6)$$

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad (7)$$

Ω_b عبارت است از کوچک‌ترین ریشه‌ی مثبت در معادله‌ی:

$$\Omega_b^2 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^2 = 0 \quad (8)$$

پارامتر ζ_c نیز برای ترکیبات غیرقطبی، بر اساس ضریب بی‌مرکزی به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$r = r_c \tau(P_r) \quad (9)$$

$$r_c = \frac{\lambda_c T_c}{p_c Z_c} \quad (10)$$

$$\lambda_c = \frac{T_c^{-\frac{1}{2}} M^{-\frac{1}{3}} P_c^{\frac{1}{6}}}{21} \quad (11)$$

$$b' = b\phi(T_r, P_r) \quad (12)$$

$$\tau(P_r) = [1 - q_1(1 - P_r)^{0.5}]^{-2} \quad (13)$$

$$\phi(T_r, P_r) = 1 + q_2 \left[1 - T_r \right]^{0.75} + q_3 \left[1 - T_r \right]^{1.5} + q_4 \left[P_r^{0.25} - 1 \right]^2 \quad (14)$$

$q_1 - q_4$ در معادله بالا چهار ضریبی هستند که از مقادیر تجربی ضریب هدایت حرارتی مواد خالص به دست می‌آیند. نمونه‌ی بی از این ضرایب برای نیتروژن، دی‌اکسیدکربن و برخی هیدروکربن‌ها آمده است.^[8]

با استفاده از قوانین مناسب حاکم بر مخلوط می‌توان رابطه‌ی ضریب هدایت حرارتی را برای انواع مختلف مخلوط‌ها، به‌ویژه مخلوط‌های هیدروکربنی، به کار برد. بدین ترتیب خواهیم داشت:

$$T = \frac{r_m P}{\lambda_m - b'} - \frac{a_m}{\lambda_m(\lambda_m + b_m) + c_m(\lambda_m - b_m)} \quad (15)$$

$$a_m = \sum_i x_i a_i \quad (16)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (17)$$

$$c_m = \sum_i x_i c_i \quad (18)$$

$$b'_m = b_m \phi_m \quad (19)$$

$$\phi_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (\phi_i \phi_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (20)$$

$$r_m = \sum_i x_i r_i \quad (21)$$

است، حل این معادلات جز از طریق داشتن مقادیر دقیق این خواص در شرایط عملیاتی فرایند مربوطه امکان‌پذیر نیست. چون اندازه‌گیری تجربی این خواص، به‌ویژه در نواحی بحرانی و فوق بحرانی، کاری پس پیچیده و پرهزینه است دست‌یابی به روابط نظری دقیق که تابع دما و فشارند به‌منظور انجام این محاسبات از اهمیت زیادی برخوردار است.

در این راستا، استفاده از معادلات حالت، به‌خصوص معادلات حالت اصلاح شده، به دلیل سادگی و نیز دقت قابل توجه بسیار توصیه می‌شود. در این تحقیق نیز کارایی و دقت تعدادی از معادلات حالت موجود، برای محاسبه‌ی چگالی و گرانروی و نیز ضریب هدایت حرارتی سیال فوق بحرانی، بررسی شده است و در نهایت بهترین معادلات به‌منظور انجام این محاسبات پیشنهاد شده است. البته باید اشاره کرد که به دلیل سختی و مشکلات اندازه‌گیری در نواحی فوق بحرانی، تعداد داده‌های آزمایشی در دسترس بسیار محدود است.

۱. رابطه‌ی مناسب برای پیش‌بینی ضریب هدایت حرارتی

معادله‌ی حالت Patel-Teja (PT) به دلیل قابلیت بالا در مدل‌سازی سیالات قطبی و غیرقطبی، و نیز دقت بالا به‌خصوص در پیش‌بینی آنتالپی و آنتروپی همه‌ی مواد خالص و نیز مخلوط‌ها، به‌عنوان یک معادله‌ی حالت بسیار مطلوب مطرح است.^[5] پس از سال ۱۸۷۳، هنگامی که واندروالس اولین معادله‌ی حالت را ارائه داد و هم‌خوانی قابل قبولی میان نتایج محاسباتی و داده‌های تجربی حاصل نشد، معادلات حالت فراوانی که همگی از همان سادگی معادله‌ی حالت واندروالس تبعیت می‌کردند، مطرح شدند که از آن میان می‌توان به معادلات (Redlich-Peng-Robinson (SRK), Kwang (RK), Soave-Redlich-Kwang (SRK), و نیز (PR) اشاره کرد. در همه‌ی این معادلات، به‌ویژه معادله‌ی حالت PR، با بهبود پارامتر جذب a ، دقت بالاتری نسبت به معادله‌ی واندروالس دیده می‌شود. اما معادله‌ی حالت PR علی‌رغم محدوده‌ی وسیع کاربرد آن در محاسبات تعادل فاز، باز هم جوابگوی سیستم‌های حاوی مولکول‌های درشت و سنگین مانند هیدروکربن‌های سنگین و نیز مخلوط آنها، به‌ویژه در نزدیکی نواحی بحرانی، نیست. معادله‌ی حالت PT با داشتن دو پارامتر بدون بعد ζ و F که از روی داده‌های چگالی و فشار بخار تجربی به دست آمده‌اند،^[5] یک معادله‌ی حالت بسیار کامل و دقیق در محاسبات تعادل فاز و نیز خواص فیزیکی برای انواع مواد خالص اعم از قطبی، غیر قطبی، سبک، سنگین و نیز مخلوط آنها به شمار می‌رود.

ضریب هدایت حرارتی (λ) هم مانند گرانروی، یکی از خواص انتقالی مهم سیالات در صنعت نفت و گاز است که محاسبه‌ی تجربی آن نیز کار آسانی نبوده است. به همین منظور می‌توان از تشابه هندسی میان نمودارهای $T-\lambda-P$ و $P-V-T$ استفاده کرده و رابطه‌ی مناسبی را برای محاسبه ضریب هدایت حرارتی به دست آورد.^[6] از میان انواع معادلات نظری، معادله‌ی حالت PT یکی از بهترین روابط نظری برای پیش‌بینی این خاصیت فیزیکی برای گاز/مایع، در فشارها و دماهای بالا و پایین و نیز نواحی بحرانی است. نکته‌ی قابل ذکر آن است که این معادله توانسته به‌خوبی به پیش‌بینی ضریب هدایت حرارتی هیدروکربن‌های سبک و سنگین، مخلوط‌شان و نیز سیالات مخزنی بپردازد. فرم کلی معادلات حالت PT عبارت است از:^[6]

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + c(v - b)} \quad (1)$$

۳. از آنجا که محاسبه‌ی گرانروی مستلزم محاسبه‌ی چگالی است، نیازمند رابطه‌ی جداگانه برای چگالی خواهیم بود.

این در حالی است که استفاده از معادلات حالت در محاسبه‌ی گرانروی نه تنها نیازمند محاسبات جداگانه‌ی چگالی نیست، بلکه با اصلاحات و نیز بهینه‌سازی‌های لازم قادر به ارائه‌ی مدلی واحد در پیش‌بینی گرانروی گاز/مایع، در دماها و فشارهای بالا/پایین خواهد بود.

یکی از بهترین انواع این معادلات، معادله‌ی حالت دو پارامتری PR است که براساس آن، و نیز برپایه‌ی تشابه هندسی نمودارهای $P-V-T$ و $T-\mu-P$ در سال ۱۹۹۷ معادله‌ی PR برای محاسبه‌ی گرانروی هیدروکربن‌ها - به‌ویژه آلکان‌ها و مخلوط آنها - ارائه شد.^[۲۶] اما این معادله تخمین بسیار دقیقی از گرانروی‌ها در نزدیک نواحی بحرانی، به‌خصوص نواحی فوق بحرانی، ارائه نمی‌داد. در نتیجه در سال ۲۰۰۱ محققان با اعمال اصلاحات بسیار بر این رابطه^[۸]، معادله‌ی جدیدی تحت عنوان MPR ارائه کردند:^[۸]

$$T = \frac{rP}{\mu - b'} - \frac{a}{\mu(\mu + b) + b(\mu - b)} \quad (22)$$

$$a = 0.45724 \frac{r_c^2 P_c^2}{T_c} \quad (23)$$

$$b = 0.07780 \frac{r_c P_c}{T_c} \quad (24)$$

$$r = r_c T(T_r, P_r) \quad (25)$$

$$r_c = \frac{\mu_c T_c}{P_c Z_c} \quad (26)$$

$$\mu_c = 7.77 T_c^{-1.6} M^{1.2} P_c^{0.8} \quad (27)$$

$$\tau(T_r, P_r) = \{1 + Q_1 [(P_r T_r)^{0.8} - 1]\}^{-2} \quad (28)$$

$$b' = b \phi(T_r, P_r) \quad (29)$$

$$\phi(T_r, P_r) = \exp[Q_2(\sqrt{T_r} - 1)] + Q_3(\sqrt{P_r} - 1)^2 \quad (30)$$

هنگامی که $\omega < 0.3$:

$$Q_1 = 0.829599 + 0.350857\omega - 0.747680\omega^2 \quad (31)$$

$$Q_2 = 1.94546 - 3.19777\omega + 2.180193\omega^2 \quad (32)$$

$$Q_3 = 0.299757 - 2.20855\omega + 6.64959\omega^2 \quad (33)$$

هنگامی که $\omega > 0.3$:

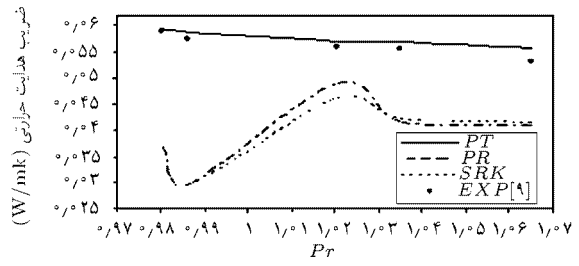
$$Q_1 = 0.956763 + 0.192829\omega - 0.303189\omega^2 \quad (34)$$

$$Q_2 = -0.258789 - 3.71071\omega + 2.05510\omega^2 \quad (35)$$

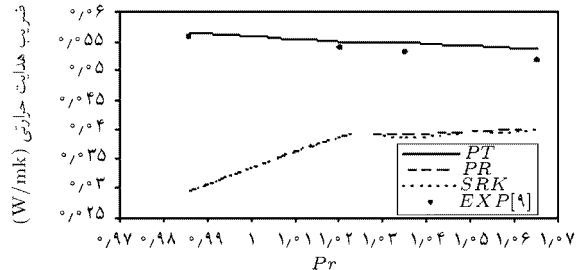
$$Q_3 = 5.16307 - 12.8207\omega + 11.0109\omega^2 \quad (36)$$

به‌طور مشابه، برای مخلوط‌ها نیز:^[۸]

$$T = \frac{r_m P}{\mu_m - b_m} - \frac{a_m}{\mu_m(\mu_m + b_m) + b_m(\mu_m - b_m)} \quad (37)$$



الف) $Tr = 1/16$



ب) $Tr = 1/100$

شکل ۱. ضریب هدایت حرارتی نرمال هگزن در ناحیه بحرانی و فوق بحرانی.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود روابط ۲ و ۱۵ معادلات درجه سوم برحسب ضریب هدایت حرارتی‌اند که انتخاب یک ریشه‌ی مناسب برحسب شرایط عملیاتی دما و فشار، قابل قبول خواهد بود:^[۸]

۱. در فاز مایع (هنگامی که فشار بالاتر از فشار بخار اشباع در دمای مربوطه است) بزرگ‌ترین ریشه‌ی حقیقی انتخاب می‌شود.
۲. در فاز گاز (هنگامی که فشار کم‌تر از فشار بخار اشباع در دمای مربوطه است) کوچک‌ترین ریشه‌ی حقیقی بزرگ‌تر از b' قابل قبول است.
۳. در ناحیه‌ی فوق بحرانی ($T > T_c$) همواره بزرگ‌ترین ریشه‌ی حقیقی مورد قبول خواهد بود.

با استفاده از روابط یادشده می‌توان مقادیر هدایت حرارتی دی‌اکسید کربن، نیتروژن، سیالات مخزنی و به‌خصوص، هیدروکربن‌های خالص و نیز مخلوط آنها را در شرایط عملیاتی دما و فشار به شعاع $1/2 - 7$ از نقطه بحرانی و با متوسط انحراف معیار $8/26\%$ به دست آورد. در حالی که میزان این انحراف برای معادلات PR و SRK به ترتیب $15/5\%$ و $16/7\%$ است. این موضوع برای هگزن نرمال^[۹] در نزدیکی شرایط عملیاتی بحرانی و نیز، فوق بحرانی انجام گرفته و نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲. انتخاب رابطه‌ی مناسب برای پیش‌بینی گرانروی

گرانروی سیالات، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین خواص انتقالی در صنایع نفت و گاز مطرح است. با این که تاکنون روابط تجربی، نیمه‌تجربی و نیز نمودارهای متعددی در این خصوص برای هیدروکربن‌های مایع و گاز ارائه شده، در کاربرد آنها با سه مشکل اساسی مواجهیم:

۱. محدوده‌ی کاربرد و نیز دقت آنها محدود است؛
۲. از آنجا که گرانروی فاز مایع و فاز گاز از طریق نمودارها و روابط جداگانه‌ی به دست می‌آیند، تغییرات در نزدیک نواحی بحرانی و نیز فاز فوق بحرانی قابل محاسبه نیست؛

دما و فشار عملکرد ۰/۷-۱/۰۶۵ نسبت به نقطه ی بحرانی به دست آورد. مجموع نتایج به دست آمده نشان داده است که این معادله ی حالت از متوسط انحراف معیار ۹/۸۰٪ در مقابل معادلات مرسوم SRK و PR (۱۵٪) برخوردار است.

محاسبه ی گرانروی هیدروکربن ها و نیز مخلوط آنها توسط سه معادله ی حالت SRK و PR و MPR (شکل های ۲ و ۳) حاکی از آن است که مقادیر گرانروی محاسباتی با رابطه ی MPR در شرایط عملیاتی مختلف — به خصوص دما و فشارهای بالا — با مقادیر تجربی مناسبت زیادی دارد. این نتایج که برای هگزن نرمال و نیز یک مخلوط دلخواه از هیدروکربن ها در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده، با مقادیر تجربی موجود [۱۱] مقایسه شده است. مطابق انتظار، با افزایش دما و گذر از ناحیه ی مایع به ناحیه ی فوق بحرانی، و با تغییرات نزولی گرانروی به سمت گرانروی گاز متمایل خواهیم شد.

۳. رابطه ی مناسب برای محاسبه چگالی

سادگی و قابلیت های ویژه ی معادلات حالت در محاسبه ی چگالی باعث کاربرد وسیع آنها در صنعت شده است، اما یکسان بودن پارامتر تراکم پذیری بحرانی برای تمامی مواد، حتی در بهترین معادلات نظیر PR و SRK باعث وجود تفاوت های فاحش خواص حجمی محاسباتی در مناطق بحرانی و نزدیک آن با مقادیر تجربی شده است.

به همین منظور تاکنون اصلاحات زیادی بر روی معادلات حالت در راستای تطابق تراکم پذیری بحرانی با مقادیر تجربی آنها انجام گرفته است. یکی از این معادلات، معادله ی معروف SRK (معادله ی ۴۱) است که اصلاح آن به معادله ی ISRK (Improved Soave-Redlich-Kwong) مختصراً به شرح زیر است:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (41)$$

بهمین منظور اصلاح حجم برای کارکرد معادله ی ۴۱ در نواحی نزدیک و فوق بحرانی، اصلاح حجم توسط افزودن یک پارامتر دیگر (c) به آن می افزاییم: [۱۲]

$$P = \frac{RT}{(v-b+c)} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+b+c)} \quad (42)$$

برای مواد خالص خواهیم داشت:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T) \quad (43)$$

$$a_c = a(T_c) = \frac{1}{9} \frac{R^2 T_c^2}{(27 - 1) P_c} \quad (44)$$

$$b = b_c = \frac{27 - 1}{3} \frac{RT_c}{P_c} \quad (45)$$

$$c_c = v_c^{SRK} - v_c = \left(\frac{1}{3} - z_c\right) \frac{RT_c}{P_c} \quad (46)$$

در بالا c_c عبارت است از حجم تصحیح شده در دمای بحرانی. با اعمال تصحیح حجم وابسته به دما می توان داشت:

$$c = c_c \beta(T_r) \quad (47)$$

$$\beta(T_r) = \frac{0.35}{(0.35 + \eta) |\alpha(T_r) - T_r|^\gamma} \quad (48)$$

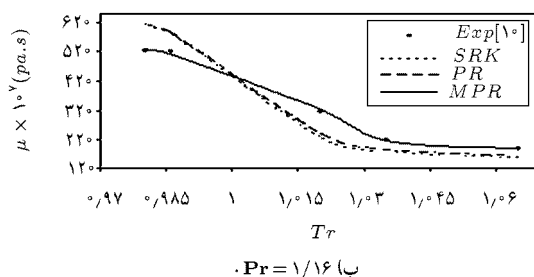
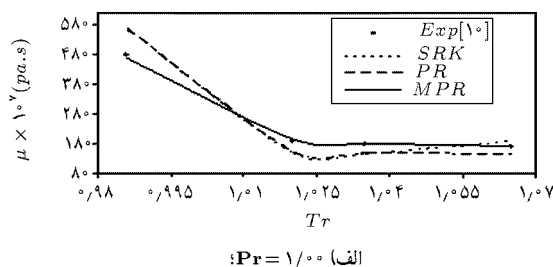
$$a_m = \sum_i x_i a_i \quad (38)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{b_i b_j} (1 - k_{ij}) \quad (39)$$

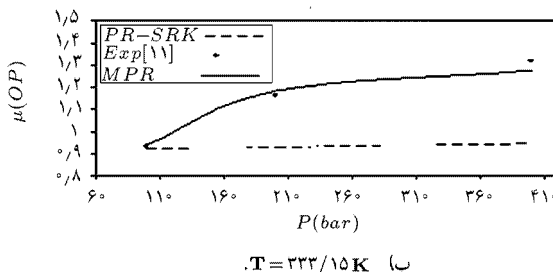
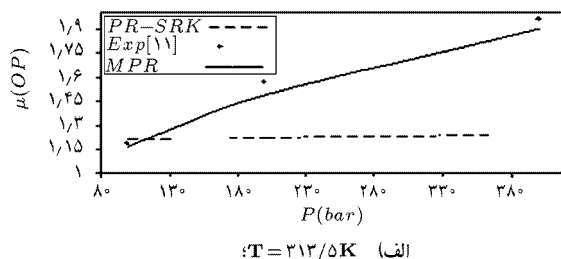
$$r_m = \sum_i x_i r_i \quad (40)$$

معادلات ۲۲ و ۳۷، یک معادله ی درجه سوم بر حسب μ است که انتخاب ریشه ی مناسب با توجه به شرایط عملیاتی، مطابق آنچه در مورد ضریب هدایت حرارتی ذکر شده، صورت می گیرد.

با استفاده از روابط معادله ی MPR می توان مقادیر گرانروی دی اکسید کربن، سیالات مخزنی، و به خصوص هیدروکربن های خالص را در محدوده ی



شکل ۲. گرانروی هگزن نرمال در ناحیه ی بحرانی و فوق بحرانی.



شکل ۳. گرانروی مخلوط $0.3144n - C_{10}H_{22} + 0.2626n - C_{12}H_{26} + 0.1975n - C_{16}H_{34}$ در دو حالت.

(Translation Peng-Rabinson) را ارائه دادند:^[۱۴]

$$P = \frac{RT}{V+C-b} - \frac{a}{(V+C)^2 + b(V+C) - b^2} \quad (53)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T) \quad (54)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (55)$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (56)$$

$$m = 0.37464 + 1/5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad \omega < 0.49 \quad (57)$$

$$m = 0.379642 + 1/58803\omega^2 - 0.701666\omega^3 \quad \omega > 0.49 \quad (58)$$

به منظور تطابق ثابت تغییر حجم c برای تمامی نواحی فوق بحرانی، معمولاً یک تابع وابسته به دما نیز در نظر گرفته می‌شود:

$$C(T) = C_c f(T_r) \quad (59)$$

$$C_c = (V_{PR})_c - (V_{exp})_c = (0.3074 - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (60)$$

$$f(T_r) = \beta + (1 - \beta) \exp\left(\gamma \left| 1 - T_r \right| \right) \quad (61)$$

$$\beta = -2.8431 \exp[-64/2184(0.3074 - Z_c) + 0.1735] \quad (62)$$

$$\gamma = -99.2558 + 30.1/620.1 Z_c \quad (63)$$

رابطه‌ی ۵۳ برای مخلوط‌ها به سادگی قابل تعمیم است و پارامترهای آن چنین به دست می‌آیند:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (64)$$

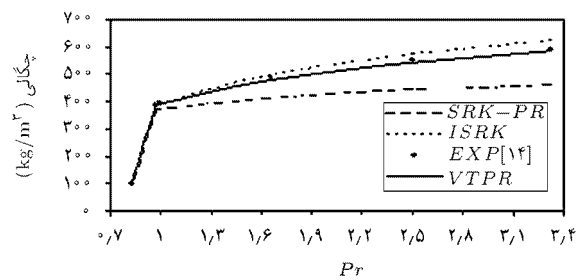
$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) \quad (65)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (66)$$

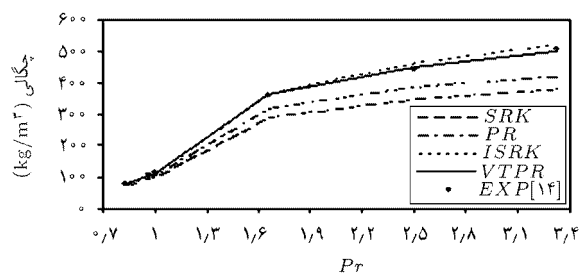
$$C_m = \sum_{i=1}^n x_i C_i \quad (67)$$

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که معادله‌ی حالت VTPR در محاسبه‌ی چگالی مایعات، گازها و نیز نواحی فوق بحرانی برای هیدروکربن‌ها و مخلوط آنها، میزان انحراف متوسط دی‌اکسید کربن و الکل‌ها ۰.۸۸٪ است در حالی که در معادله‌ی PR این میزان ۸.۱۲٪ است. دقت بالای این معادله در محاسبه‌ی گران‌ریزی، حتی در برابر معادله‌ی ISRK، قابل توجه است.^[۱۴] محاسبات چگالی هگزن نرمال و یک مخلوط هیدروکربنی براساس مقادیر تجربی^[۱۴] و نیز پاره‌ی از بهترین معادلات حالت در شکل ۴ و جدول ۱ آورده شده‌اند. مطابق انتظار با افزایش فشار و گذر از ناحیه‌ی گاز به ناحیه‌ی فوق بحرانی، با تغییرات صعودی چگالی و تمایل به سمت چگالی حالت مایع متمایل خواهیم شد.

مقایسه‌ی مقادیر محاسباتی و تجربی نشان می‌دهد که معادله‌ی حالت VTPR در زمینه‌ی چگالی هیدروکربن‌های سبک-سنگین و نیز مخلوط آنها در محدوده‌ی وسیعی از دما و فشار دارای نتایج چشمگیری است. دقت بالای این معادله، به ویژه در ناحیه‌ی بحرانی و فوق بحرانی محسوس‌تر است، به طوری که محدوده‌ی کارکرد آن برای دما و فشار ۰.۶-۱.۷ و ۰.۶-۱.۷ نقطه‌ی بحرانی گزرش می‌شود.



الف) $T = 523/15 \text{ K}$



ب) $T = 498/15 \text{ K}$

شکل ۴. چگالی هگزن نرمال در نواحی بحرانی و فوق بحرانی.

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (49)$$

$$m = 0.480 + 1.0574\omega - 0.176\omega^2 \quad (50)$$

همان‌طور که مشخص است، پارامترهای موجود در تابع اصلاح حجم وابسته به مقدار ضریب تراکم‌پذیری بحرانی است که به صورت تجربی به دست می‌آیند. این دو پارامتر از رزس رگرسیون به دست آمده‌اند:^[۱۴]

$$\eta = 23.010 \exp[-38.267 \left(\frac{1}{\beta} - z_c \right)] + 0.950 \quad (51)$$

$$\gamma = 15.458 \exp[-57.684 \left(\frac{1}{\beta} - z_c \right)] + 0.635 \quad (52)$$

مجموعه‌ی معادلات ۴۱ تا ۵۲ تحت عنوان معادله‌ی حالت ISRK شناخته می‌شوند.

نتایج به دست آمده برای چگالی پانصد نوع ترکیب هیدروکربنی، آرگون، نیتروژن، اکسیژن، منوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن نشان داده است که متوسط انحراف معیار معادله‌ی حالت ISRK معادل ۰.۹۶٪ است، در حالی که متوسط انحراف معیار معادلات عمومی SRK و PR به ترتیب عبارت است از ۱.۴/۱۶٪ و ۸.۱۲٪ نتایج حاصل از این مقایسه حاکی از آن است که با انجام این اصلاحات بر روی معادله‌ی حالت PR، شاید نتایج معادله‌ی حاصل از آن بهتر از نتایج معادله‌ی ISRK در پیش‌بینی چگالی شود.

یکی از بهترین روش‌ها در این میان، روش اصلاح حجم توسط Martin و Peneloux بوده است و بر همین اساس Gmehling و Ahlers اصلاح حجم را برای معادله‌ی حالت PR به صورت تابعی از پارامترهای بحرانی، نظیر ضریب بی‌مرکزی و دمای کاهیده، به کار برده و معادله‌ی حالت (Volume) VTPR

جدول ۱. مقایسه‌ی مقادیر خطای چگالی مخلوط $C_{16}H_{34} - C_{15}H_{32} - C_{14}H_{28} - C_{13}H_{26} - C_{12}H_{24} - C_{11}H_{22} - C_{10}H_{20} - C_9H_{18} - C_8H_{16} - C_7H_{14} - C_6H_{12} - C_5H_{10} - C_4H_8 - C_3H_6 - C_2H_4 - CH_4$ با استفاده از معادلات حالت VTPR، SRK و PR، JSRK.

درصد خطای نسبی						
دما (K)	فشار (kPa)	چگالی تجربی (kg/m ³) [۱۵]	SRK	PR	JSRK	VTPR
۴۰۴٫۴۰	۵۵۷	۵۳۷۶٫۲	۱۰٫۱	۱۹٫۳۸	۴٫۸۳	۱٫۵
۴۱۳٫۹۰	۴۶۴۲	۵۳۷۳٫۳	۹٫۱۱	۶٫۱	۴٫۲۸	۱٫۵۹
۴۲۷٫۷۸	۱۰۵۷۱	۵۳۶۹٫۲	۷٫۶۷	۲٫۶	۳٫۵۵	۱٫۸
۴۴۱٫۶۵	۱۶۴۵۲	۵۳۶۵٫۰	۹٫۳۸	۳٫۰۵	۲٫۹	۱٫۴
۴۵۰٫۸۵	۲۰۳۱۴	۵۳۶۲٫۳	۱۰٫۷	۲٫۵۳	۲٫۵۲	۱٫۵۳
۴۶۰٫۱۰	۲۴۱۷۱	۵۳۵۹٫۵	۱۲٫۴	۱٫۹۸	۲٫۱۵	۱٫۹
درصد خطای متوسط			۱۰٫۳۵	۵٫۹۴	۳٫۳۷	۱٫۶۲

$$\text{درصد خطای نسبی} = \frac{\rho_{\text{calc}} - \rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{exp}}} \times 100$$

جدول ۲. مقایسه‌ی گران‌ری، چگالی و ضریب هدایت حرارتی مخلوط واکس در فشار اتمسفر.

دما (سانتی‌گراد)	گران‌ری سینماتیکی تجربی (cSt)	گران‌ری سینماتیکی (cSt)	چگالی تجربی (kg/m ³)	چگالی (kg/m ³)	ضریب هدایت حرارتی تجربی (W/m.k)	ضریب هدایت حرارتی (W/m.k)
۸۰	۵٫۲	۴٫۹۸۸	۹۱۰	۸۹۰	۰٫۱۱۰	۰٫۱۰۱
۱۰۰	۳٫۷	۳٫۵۶	۸۸۴٫۵	۸۷۶٫۲۵	۰٫۱۰۲	۰٫۰۹۶
۱۲۰	۲٫۸۲	۲٫۷۶۱	۸۷۶	۸۶۱٫۰۱	۰٫۰۹۸	۰٫۰۹۰

جدول ۳. پیش‌بینی مقادیر گران‌ری، چگالی و ضریب هدایت حرارتی مخلوط واکس و هگزن.

فاز هگزن	دما (C)	فشار (kPa)	نسبت هگزن / واکس	چگالی (kg/m ³)	گران‌ری (CP)	ضریب هدایت حرارتی (W/m k)
فوق بحرانی	۲۴۶٫۱۲	۳۱٫۷۶	۰	۷۴۲٫۴	۱٫۲۱۶	۰٫۳۴۲۰
			۲	۲۵۳٫۷۴	۰٫۱۰۰	۰٫۱۵۵۲
			۳	۱۸۲٫۲۷	۰٫۰۸۰	۰٫۱۱۲۵
	۲۵۷٫۸۴	۳۳٫۲۷۵	۰	۷۲۶٫۴۹	۱٫۰۷۲	۰٫۳۸۷۷
			۲	۱۶۱٫۷۳	۰٫۰۱۵	۰٫۱۷۰۷
			۳	۱۲۲٫۴۱	۰٫۰۱	۰٫۱۲۲۱
	۲۶۹٫۵۶	۳۴٫۷۹	۰	۶۷۵٫۲۸۵	۰٫۹۵۱	۰٫۴۴۰۱
			۲	۱۱۶٫۵۸	۰٫۰۰۵	۰٫۱۸۸۳
			۳	۹۸٫۹۹۹	۰٫۰۰۰۴	۰٫۱۳۲۹
گاز	۲۴۶٫۱۲	۲۸٫۷۳	۰	۷۴۲٫۶۲	۱٫۲۱۵	۰٫۲۵۵۴
			۲	۴۴۹٫۶۷	۰٫۱۶	۰٫۱۲۳۸
			۳	۴۴۹٫۶۰۱	۰٫۱۵۹	۰٫۰۹۱۹
	۲۵۷٫۸۴	۲۷٫۲۲۵	۰	۷۳۴٫۸۹	۱٫۰۷۱۷	۰٫۲۱۵۷
			۲	۲۹۶٫۲۷	۰٫۰۲	۰٫۱۰۸۴
			۳	۲۹۶٫۳۰	۰٫۰۱۹۸	۰٫۰۸۱۱
	۲۶۹٫۵۶	۲۵٫۷۱	۰	۷۲۷٫۱۲	۰٫۹۵۰	۰٫۱۸۲۱
			۲	۲۲۸٫۰۳	۰٫۰۰۹۲	۰٫۰۹۴۹
			۳	۲۲۸٫۰۱	۰٫۰۰۹۱	۰٫۰۷۱۵
مایع	۲۲۲٫۶۸	۲۸٫۷۳	۰	۷۵۸٫۰۰	۱٫۵۹۸۵	۰٫۳۷۵۷
			۲	۵۰۵٫۱۶	۰٫۱۳۶۶	۰٫۱۷۰۹
			۳	۴۷۴٫۰۰	۰٫۱۰۹۷	۰٫۱۲۴۵
	۲۱۰٫۹۶	۲۷٫۲۲۵	۰	۷۶۵٫۶۵	۱٫۸۵۵۷	۰٫۴۲۵۰
			۲	۵۲۵٫۵۲	۰٫۱۵۳۸	۰٫۱۸۷۳
			۳	۴۹۷٫۴۸	۰٫۱۲۳۳۶	۰٫۱۳۴۵
	۱۹۹٫۲۴	۲۵٫۷۱	۰	۷۷۳٫۲۷	۲٫۱۷۵۶	۰٫۴۸۱۴
			۲	۵۴۳٫۲۸	۰٫۱۷۰۲۷	۰٫۲۰۶۰
			۳	۵۱۷٫۱۸	۰٫۱۳۶۴	۰٫۱۴۵۸

۴. پیش‌بینی خواص فیزیکی با استفاده از معادلات

حالت پیش‌بینی‌دهی

در قسمت‌های قبل روابط متفاوتی برای پیش‌بینی مقادیر گران‌روی، چگالی و همچنین ضریب هدایت حرارتی هیدروکربن‌ها با هم مقایسه شدند که از آن میان معادله‌ی حالت VTPR و MPR به ترتیب برای محاسبه‌ی این خواص، به ویژه در دماها و فشارهای بالا، پیشنهاد می‌شوند.

این محاسبات برای نوعی واکس (نقطه‌ی ذوب $56^{\circ}C$) که مخلوطی پیچیده از هیدروکربن‌های سبک و سنگین است، در چندین دما صورت گرفته که نتایج آن در جدول ۲ مشاهده می‌شود. متأسفانه به علت سختی انجام آزمایش در نزدیکی نواحی بحرانی و نیز عدم وجود مقادیر تجربی، مقایسه‌ی داده‌های محاسباتی و تجربی در این نواحی ممکن نیست.

با توجه به جدول ۲، واضح است که معادلات مربوطه در محاسبه‌ی گران‌روی، چگالی و ضریب هدایت حرارتی واکس از دقت قابل قبولی برخوردار است و می‌توان با اطمینان بالا از این روابط در پیش‌بینی این خواص برای هگزن و نیز مخلوط آن با واکس در فرایند جداسازی کاتالیزور / واکس با استفاده از هگزن استفاده کرد. جدول ۳ روند تغییرات چگالی، گران‌روی و نیز ضریب هدایت حرارتی مخلوط یادشده را که با استفاده از معادلات VTPR، MPR و PT پیش‌بینی شده‌اند، در محدوده‌ی عملیاتی پیرامون نقطه‌ی بحرانی هگزن و برای سه فاز مختلف آن (مایع، گاز و فوق‌بحرانی) نشان می‌دهد. همچنین این محاسبات برای مقادیر متفاوتی از هگزن نسبت به واکس انجام گرفته، و سپس نتایج حاصله با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

نتایج محاسبات نشان می‌دهد که در ناحیه‌ی نزدیک نقطه‌ی بحرانی هگزن، در شرایطی که هگزن در حالت فوق‌بحرانی خود به واکس اضافه شود چگالی و گران‌روی آن را به میزان بیشتری، نسبت به حالت گاز و مایع، کاهش می‌دهد. همین تأثیر به ترتیب در فاز هگزن‌گازی و سپس مایع مشاهده می‌شود. در واقع همین امر نیز باعث استفاده از سیال فوق‌بحرانی در امر جداسازی واکس از کاتالیزور شده است. تحلیل این نتیجه براساس روابط موجود به منظور محاسبه‌ی سرعت ته‌نشینی جامد در یک سیال، بسیار واضح است.

نکته‌ی دیگری که از نتایج این جدول استنباط می‌شود آن است که افزودن هگزن به واکس اساساً باعث کاهش مقادیر ضریب هدایت حرارتی مخلوط حاصل شده است که البته این موضوع باعث تضعیف خواص حرارتی واکس می‌شود. همچنین از مقادیر محاسبه‌شده می‌توان دریافت که شدت این تضعیف در حالت فوق‌بحرانی هگزن همچون حالت مایع آن کم‌تر است. به علاوه، افزودن مقادیر بیشتر هگزن به واکس جز در حالت هگزن‌گازی که تأثیری بر چگالی و گران‌روی نمی‌گذارد، باعث کاهش بیشتر این خواص می‌شود.

۵. نتیجه‌گیری

۱. معادله‌ی حالت PT برای محاسبه‌ی ضریب هدایت حرارتی، آخرین و بهترین معادله‌ی حالتی است که بر اساس قیاس هندسی ارائه شده است. این معادله به سادگی و با دقتی بسیار، مقادیر رضایت‌بخشی از این ضریب را برای ترکیبات غیرقطبی، به خصوص نیتروژن، دی‌اکسیدکربن، هیدروکربن‌ها و مخلوط آنها محاسبه می‌کند.

۲. مدل توسعه‌یافته‌ی حاصل از معادله‌ی حالت MPR برای محاسبه‌ی گران‌روی قادر است که در تمامی شرایط عملیاتی از فشارهای پائین / بالا، نزدیکی نواحی بحرانی و نیز فوق‌بحرانی، به پیش‌بینی گران‌روی هیدروکربن‌ها و نیز برش‌های نفتی بپردازد. با استفاده از روابط حاکم بر مخلوط‌ها می‌توان این محاسبات را نیز برای انواع مختلفی از مخلوط هیدروکربن‌ها تعمیم داد.

۳. رابطه‌ی اصلاح حجم ارائه‌شده به صورت تابعی از پارامترهای بحرانی مواد خالص، توانایی معادله‌ی PR را در پیش‌بینی چگالی هیدروکربن‌ها و نیز مخلوط‌شان در نزدیکی ناحیه‌ی بحرانی و فوق‌بحرانی چندین برابر کرده است.

۴. با استفاده از معادلات حالت پیش‌بینی‌دهی، می‌توان با اطمینان بالا به پیش‌بینی خواص فیزیکی سیال فوق‌بحرانی پرداخت. براساس این پیش‌بینی‌ها به‌طور کلی می‌توان دریافت که در شرایط عملیاتی نزدیک به نقطه‌ی بحرانی هگزن، استفاده از هگزن فوق‌بحرانی نسبت به دو فاز گاز و مایع آن باعث بهبود بیشتر خواص فیزیکی واکس می‌شود که همین امر منجر به استفاده از سیال فوق‌بحرانی در امر جداسازی واکس/کاتالیزور شده است.

فهرست علائم

a: پارامتر «بیوستگی انرژی در معادلات حالت»

b: پارامتر حجمی در معادلات حالت

c: پارامتر دمایی اصلاح حجم در معادلات حالت

P: فشار

q: ضرایب موجود در رابطه‌ی PT برای محاسبه ضریب هدایت حرارتی

Q: ضرایب موجود در رابطه‌ی MPR برای محاسبه‌ی گران‌روی

r: پارامتر موجود در معادله‌ی MPR (K)

P_r : فشار کاهیده

R: ثابت مولی گازها

T: دمای ترمودینامیکی

T_r : دمای کاهیده

v: حجم مولی

x: جزء مولی

z: ضریب تراکم‌پذیری

علائم یونانی

α : تابع دمایی $a(T)$

β : تابع دمایی اصلاح حجم

γ : پارامترهای دمایی در تابع تغییر حجم

ζ : پارامتر موجود در معادله‌ی PT

μ : گران‌روی

ϕ : T : پارامترها بر حسب دما و فشار کاهیده

λ : ضریب هدایت حرارتی

ρ : جرم حجمی

Ω : پارامتر بدون بعد در رابطه‌ی PT

ω : ضریب بی‌مرکزی

1. Marchionna, M. PowerPoint presentation "Sustainability concepts in oil and Gas Industry", Eni Technology International Conference: Renewable Recourse and Renewable Energy (2004).
2. Zhou P.Z. and Srivastava, R.D. "Status review of fischer-tropsch slurry reactor catalyst/ wax separation techniques", U.S. Department of Energy, pittsburg Energy Technology Centre (PETC), (1991).
3. Roberts, G.W. and Kilpartick, P.K. Methods and apparatus for Separating Fischer Tropsch Catalysts from Liquid hydrocarbon product., United States patent **6**, 217, 830 (2001).
4. White, Curt M., Qiring, M.S. and Jensen, L. "Separation of catalyst from Fischer-Tropsch slurry", US. Patent No. 5, 827, 903 (1998).
5. Patel, N.C. and Teja. A.S. *Chem. Eng. Sci.*, **37**, p. 463 (1982).
6. Wang, L.S. and Guo, T.M., English edition, *J. Chem. Ind. Eng. (China)* 6, p. 38, (1991).
7. Guo, X.Q. and et al. "Viscosity model based on equation of state for hydrocarbon Liquids and gases", *Fluid phase Equilibria*, **139**, pp. 405-421 (1997).
8. Guo, X.Q. and et al. "Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids", *Journal of petroleum Science and Engineering*, **30**, pp. 15-27 (2001).
9. Bretsznajder, J.M. "Transport Properties of Fluids. Hemisphere publishing", Washington. DC. (1975).
10. Stephen, K. and Lucas, K. "Viscosity of dense fluids", plenum, New York (1979).
11. Sergio, E. Quinones-Cisneros, claus K. Zeberg-Mikkelsen, Erling H. Stenby, One parameter friction theory models for viscosity, *fluid phase Equilibria*, **178**, pp. 1-16 (2001).
12. Wei-Rong, J. and Lempe, D.A. "Density improvement of the SRK equation of state", *Fluid phase Equilibria*, **130**, pp. 49-63 (1997).
13. Hong Lin, yuan-yuan Duan. "Empirical correction to the peng-Robinson equation of state for the saturated region", *Fluid phase Equilibria*, **233**, pp. 194-203 (2005).
14. Ilmutdin, M., Abdulagatov, Emin A. Bazaev, Akhmed R. Bazev, Micheal G. Rabezki, PVT measurements for dilute water-n-hexane, *Journal of supercritical fluids*, **19**, pp. 219-237 (2001).
15. Fenghour, A., Trusler, J.P.M. and Wakeham, W.A. "densities and bubble pints of binary mixtures of carbon dioxide and n-heptan and ternary of n-butane, n-heptan and n-hexadecane", *Fluid phase Equilibria*, **185**, pp. 349-358 (2001).