

پیش بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل واکس به کمک معادله های حالت

محمد فانی خشتی^۱، خشایار نصری فر^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، رشته مهندسی شیمی گرایش گاز، دانشگاه صنعتی شیراز

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی شیراز

* nasrifar@sutech.ac.ir

دریافت: ۸۹/۰۷/۱۳ پذیرش: ۹۱/۰۱/۲۶

چکیده:

در این مقاله یک مدل ترمودینامیکی جدید بر پایه مدل جامد محلول ارائه شده است که می شود به وسیله آن تعادل جامد-مایع را در ترکیبات دوتایی و چندتایی از فشار اتمسفری تا فشارهای بالا محاسبه نمود. در این کار از مدل اکتیویته ویلسون برای بدست آوردن ضریب اکتیویته در فاز جامد استفاده شده است و در فاز مایع از معادلات حالت NB و PR برای بدست آوردن فوگاسیته بهره برداری شده است. برای افزایش دقت در محاسبه ضریب فوگاسیته در فاز مایع از ضریب برهم کنش دوتایی ارائه شده توسط Jaubert و همکاران در هر دو معادله حالت استفاده شده است. مدل ارائه شده دارای نتایج خوبی در مقایسه با مقادیر آزمایشگاهی دمای تشکیل واکس از فشار کم تا فشارهای خیلی زیاد می باشد.

کلمات کلیدی: تعادل جامد-مایع، مدل جامد محلول، معادلات حالت، مدل اکتیویته Wilson، ضریب برهم کنش دوتایی

مقدمه:

واژه واکس به اجزای جامدی گفته می شود که عموماً متشکل از پارافینهای با تعداد کربن بین ۱۵ تا ۶۰ کربن می باشند. این مواد شامل مواد رسوب کننده در نفت خام شامل جامدات آسفالتین و مواد غیر آلی نیز می شود.

مطالعه تعادلات جامد-مایع (SLE) یکی از تکنیکهای اصلی در طراحی و توسعه فرایندهای جداسازی از قبیل کریستالیزاسیون و تجزیه می باشد. فرایند کریستالیزاسیون در جداسازی مخلوطها از یکدیگر کاربرد بسیار دارد. دانش تعادلات جامد-مایع همینطور برای طراحی خطوط لوله که در آنها تشکیل کریستالها سبب صدمات جبران ناپذیری می شود از اهمیت بسیاری برخوردار است. تشکیل رسوبات نفتی همواره یکی از مشکلات اصلی در زمینه انتقال و توزیع فراورده های نفتی می باشد [۱]. هنگامی که نفت از درون خطوط لوله عبور می کند واکس شروع به رسوب کرده و باعث کاهش ظرفیت خط لوله نفتی می شود. بدست آوردن نقطه شروع رسوب یک ترکیب نفتی به کمک تعادلات SLE و به کمک معادلات ترمودینامیکی انجام می شود و باید در نظر داشت که تعادلات ترمودینامیکی و تعیین دمای رسوب کاربرد فراوانی در صنایع داروئی، آرایشی، نفتی و سایر موارد مشابه دارد.

در اثر رسوب واکس در خطوط لوله مشکلات عدیده ای پیش می آید که از آن جمله می توان به عدم توانایی در پیش بینی دقیق حجم، افزایش

میزان جامد در خط لوله و تانک ذخیره، افزایش ویسکوزیته مایع و افزایش هزینه های پمپ کردن نام برد. در نتیجه درک موضوع رسوب و نیز محاسبه میزان رسوب در خطوط لوله انتقال نفت به عنوان اولین مرحله در کاهش هزینه های انتقال می باشد. دانستن دمای شروع تشکیل رسوبات نفتی در یک ترکیب خاص برای محاسبه میزان رسوب جامد در آن شرایط ترمودینامیکی مهم می باشد و برای همین منظور نیاز به مدلی است که به خوبی بتواند تعادل جامد-مایع را پیش بینی کند.

واکسها ترکیبات نفتی هستند که از نرمال پارافینها، ایزو پارافینها و سیکلو پارافینها تشکیل شده اند، اما تحقیقات نشان داده است که جزء اصلی در رسوب واکسها نرمال پارافینها می باشند [۲-۱۵].

نمونه واکس رسوب کرده در خطوط لوله [۳-۶] و نیز نمونه های آزمایشگاهی [۳] ایجاد شده در هنگام رسوب دارای مقادیر فراوانی نرمال پارافین می باشند. در نتیجه در این پروژه بیشتر بر روی نرمال آلکانها تمرکز شده است و سعی بر آن شده است تا رابطه ترمودینامیکی مناسبی برای رسوب نرمال آلکانها به دست آید.

در زمینه واکسها تاکنون مطالعات بسیاری انجام شده است و روابط ترمودینامیکی مختلفی مورد بررسی قرار گرفته اند. Won [۷ و ۸] اولین نفری بود که در این زمینه به تحقیق پرداخت و در سال ۱۹۸۶ روابطی را برای بررسی تعادل بخار،

خواص مایع خالص بدست می آید. برای بدست آوردن فوگاسیته در دو فاز مایع و بخار از معادله حالت PR [۱۶ و ۱۷] استفاده شده است. Galeana Lira [۱۵] و همکاران نشان دادند که وقتی مخلوطهای نرمال آلکان دو جزئی سرد می شوند، رسوبات واکس ناپایدار شده و جدایش بین دو فاز جامد ایجاد می شود. در نتیجه دو زنجیره بلند متفاوت بین آلکان ها به مقدار مشخص ایجاد می شود. نقاط پیش بینی شده توسط این مدل به اندازه کافی دقیق نبودند. این مدل برای اجزای مولکولی با اندازه مشابه مناسب می باشد ولی رفتار واقعی واکس را به خوبی پیش بینی نمی کند.

درسال ۲۰۰۰، Pauly و همکاران [۱۸] مدل مورد استفاده توسط Coutinho [۱۹] را بهبود بخشیدند. آنها برای محاسبه فوگاسیته فاز مایع و بخار از معادله حالت SRK [۱۴] و قوانین اختلاط LCVM [۲۰] استفاده نمودند. این مدل دارای نتایج خوبی در تعادلات فشار بالای مایع - بخار در مواد هیدروکربنی و مواد قطبی سبک می باشد. در این کار نسبت حجم مولی جامد به مایع در مواد هیدروکربنی مختلف برابر با مقدار ثابت ۰.۹ در نظر گرفته شده است. این فرض تا فشارهای حدود ۱۰۰ MPa جوابهای مناسبی دارد، اما در فشارهای بالاتر خطای محاسبات بیشتر می شود.

در سال ۲۰۰۶ Coutinho و همکاران [۲۱] مدل اکتیویته جدیدی را بر مبنای مدل UNIQUAC برای محاسبه ضریب اکتیویته در

مایع و جامد و همچنین برای پیش بینی شرایط رسوب واکس در مخلوط های هیدروکربوری ارائه داد. Won فوگاسیته در دو فاز مایع و جامد را به کمک مدل های اکتیویته Regular solution محاسبه کرد. در سالهای بعد Won [۸ و ۷] به اصلاح معادله قبلی خود پرداخت و از معادلات Huggins - Flory [۹-۱۲] در محاسبه ضریب اکتیویته در فاز مایع استفاده نمود. این تغییر محاسبه ضریب اکتیویته به این خاطر انجام پذیرفت که میزان ضریب اکتیویته مولکولهای بزرگ در حلالهای با وزن مولکولی کم به سختی قابل محاسبه بود. مدل ارائه شده توسط Won می تواند با دقت خوبی، نقطه تشکیل رسوب در مخلوطهای آزمایشگاهی، سوختها و نیز نفت دریای شمال را پیش بینی کند و این مدل توسط محققان بسیاری با کمی بهبود مورد استفاده قرار گرفته است.

Hansen و همکاران [۱۳] مدل جدیدی را ارائه کردند که در این مدل فوگاسیته بخار توسط معادله حالت SRK [۱۴] به دست آمده است و در فاز جامد نیز از مدل جامد محلول ایده ال استفاده شده است. از مدل اکتیویته تئوری محلولهای پلیمری نیز برای فاز مایع استفاده شده است. پارامترهای مورد نیاز برای این مدل با برازش داده های ۱۳ مخلوط نفتی دریای شمال به دست آمده است.

Lira Galeana [۱۵] و همکاران مدل چند جامدی خالص را ارائه دادند. بر پایه این مدل هر فاز جامد یک ماده خالص می باشد و خواص آن از

که در رابطه (۱)، f_i^S فوگاسیته جزء i ، T ، P ، دما، فشار سیستم و x نیز مقدار کسر مولی هر جزء i می باشد.

مدل ترمودینامیکی فاز جامد:

فوگاسیته جزء i در فاز جامد به صورت زیر در نظر گرفته شده است.

$$f_i^S(T, P, x_1^S, \dots, x_N^S) = x_i^S \gamma_i^S f_{pure i}^S(T, P) \quad (2)$$

در رابطه (۲) γ_i^S ضریب اکتیویته برای جزء i می باشد، $f_{pure i}^S(T, P)$ فوگاسیته جزء خالص i در فاز جامد و x_i^S کسر مولی جزء i در فاز جامد می باشد.

برای بدست آوردن فوگاسیته جزء خالص i در فاز جامد در فشار سیستم و دمای ثابت از رابطه ی ترمودینامیکی زیر استفاده شده است.

(۳)

$$\ln f_{pure i}^S(T, P) = \ln f_{pure i}^S(T, P^\circ) + \frac{1}{RT} \int_{P^\circ}^P v_i^S dP$$

در معادله ی (۳) P° ، فشار مبنا می باشد و v_i^S حجم مولی جزء i در فاز جامد می باشد.

میزان فوگاسیته جزء خالص i در فاز جامد در فشار مبنا را می توان با محاسبه فوگاسیته همان جزء در حالت مایع فوق سرد در همان دما اما در فشار متفاوتی بدست آورد که به صورت رابطه (۴) می باشد.

فاز جامد ارائه نمودند. آنها مدل اکتیویته Wilson [۲۲] و مدل اکتیویته UNIQUAC [۲۱] را برای محاسبه ضریب اکتیویته در فاز جامد بررسی کردند.

مدلهای ترمودینامیکی زیادی توسط محققان ارائه شده است، اما اکثر این مدلها در شرایط اتمسفری و فشارهای پایین دارای جوابهای مناسبی می باشند. از طرفی مدلهایی که در فشارهای بالا ارائه شده اند دارای پارامترهای برازش شده بسیاری برای هر ترکیب دوتایی می باشند [۲۳]. اما در این پروژه سعی بر آن شده است تا مدل ساده ای بر مبنای مدل جامد محلول ارائه شود که احتیاجی به پارامتر برازش شده دوتایی نداشته باشد و بتواند جوابهای مناسبی در فشارهای پایین و بالا ارائه دهد. این مدل برای مواد خالص، ترکیبهای دوتایی و مخلوطها تست شده است و نتایج آن در فصلهای بعدی مشاهده می شود. در این پروژه مدل جدیدی برای تعیین نسبت حجم مولی جامد به حجم مولی مایع ارائه شده است و در فاز مایع نیز حالتهاى مختلفی بررسی شده است که در انتها بهترین مدل برای تعیین شرایط ترمودینامیکی تشکیل واكس فاز مایع ارائه گردیده است.

مدل ترمودینامیکی مورد استفاده در فشارهای بالا

در این پروژه از برابری فوگاسیته در دو فاز مایع و جامد برای هر جزء i استفاده شده است.

$$f_i^L(T, P, x_1^L, \dots, x_N^L) = f_i^S(T, P, x_1^S, \dots, x_N^S) \quad (1)$$

$$\ln \frac{f_{pure\ i}^S(T, P^{\circ})}{f_{pure\ i}^L(T, P^{\circ})} = \frac{\Delta H_{F,i}}{RT} \left(1 - \frac{T_{F,i}}{T}\right) + \frac{1}{RT} \int_T^{T_{F,i}} \Delta C_{p,i} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_{F,i}} \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT \quad (۴)$$

برای محاسبه میزان آنتالپی تغییر فاز جامد-مایع نیز در این کار از رابطه جدیدی استفاده شده است که از برازش مقادیر داده شده در منابع [۲۵ و ۲۶] بدست آمده است.

$$\Delta H_F = 2480 CN - 3922 \quad \text{for } CN^{odd} \quad (۶)$$

and $22 < CN^{even} < 36$

$$\Delta H_F = 3606 CN - 6299 \quad \text{for } CN^{even} \quad (۷)$$

در روابط (۶ و ۷) CN تعداد کربن نرمال پارافین است و CN^{odd} و CN^{even} ، هیدروکربن با تعداد کربن فرد و زوج می باشند. باید در نظر داشت که رابطه (۷) در هیدروکربنهای زوج دارای ۲۲ تا ۳۶ کربن به کار نمی رود.

برای محاسبه حجم مولی جامد در معادله ی (۳)، از رابطه کلایرون [۲۷] استفاده شده است

که به صورت معادله ی (۵) می باشد

$$\frac{dP_{SAT,i}}{dT} = \frac{\Delta H_{F,i}}{T \Delta v_i^{S-L}} \quad (۸)$$

در معادله ی (۸)، ترم $P_{SAT,i}$ معرف فشار اشباع می باشد و Δv_i^{S-L} نیز معرف اختلاف حجم جزء i بین فاز جامد و مایع می باشد

$$\Delta v_i^{S-L} = v_i^L - v_i^S \quad (۹)$$

با مرتب کردن معادله ی (۹)، می توان حجم مولی جزء i در فاز جامد را بر حسب حجم مولی در فاز مایع به دست آورد.

$$v_i^S = v_i^L - \frac{\Delta H}{RT \frac{dP}{dT}} \quad (۱۰)$$

در رابطه (۴)، پارامتر $f_{pure\ i}^L(T, P^{\circ})$ میزان فوگاسیته جزء خالص i در حالت مایع فوق سرد می باشد که دارای فشار متفاوتی با فشار سیستم می باشد. تاثیر فشار بر روی فازهای مایع و جامد در بازه های کوچک فشار را می توان ناچیز فرض کرد و تغییرات اندک فشار را محسوب نکرد.

در رابطه (۴) $\Delta H_{F,i}$ ، میزان آنتالپی تغییر فاز جامد-مایع* برای جزء i بوده و $\Delta T_{F,i}$ میزان دمای تغییر فاز جامد-مایع در جزء i می باشد. $\Delta C_{p,i}$ نیز میزان اختلاف ظرفیت گرمایی مخصوص بین دو فاز جامد و مایع برای جزء i می باشد که توسط رابطه Pedersen [۲۴] به دست می آید.

برای محاسبه خواص فیزیکی مورد استفاده در معادله ی (۴)، در این کار روابط جدیدی ارائه شده است. دمای تغییر فاز جامد-مایع به کمک مقادیر داده شده در منابع [۲۵ و ۲۶] به صورت رابطه زیر برازش شده است.

$$T_F = -940 CN^{-0.7} + 425.3 \quad \text{for } CN > 10 \quad (۵)$$

در رابطه (۵)، CN تعداد کربنهای هر نرمال پارافین می باشد. برای هیدروکربنهای دارای کمتر از ۱۰ کربن از مقادیر داده شده در منبع [۲۵] استفاده شده است.

* fusion

حالت به دست می آید. x_i^L درصد مولی جزء i در فاز مایع می باشد و P نیز فشار سیستم است. در این مقاله برای محاسبه فوگاسیته در فاز مایع از دو معادله حالت مکعبی PR [۱۶ و ۱۷] و NB [۲۸] استفاده شده است. قانون اختلاطی که در نظر گرفته شده است قانون اختلاط van der Waals می باشد. برای افزایش دقت در پیش بینی محاسبه فوگاسیته در فاز مایع از پارامتر بر هم کنش دوتایی Jaubert و همکاران [۲۹ و ۳۰] در این قانون اختلاط استفاده شده است و این حالت با هنگامی که میزان این پارامتر برابر با صفر می باشد مقایسه شده است.

پارامتر بر هم کنش دوتایی توسط Jaubert و همکاران [۲۹ و ۳۰] به صورت گروههای تجمعی برای افزایش دقت محاسبه فوگاسیته در معادله ی حالت PR ارائه شده است. Farshchi Tabrizi و Nasrifar [۳۱] نشان دادند که این روابط را در معادله حالت NB [۲۸] نیز می توان به کار برد. البته این رابطه در تعادلات مایع-بخار ارائه شده است و تاکنون در تعادلات جامد-مایع مورد استفاده واقع نشده اند و رابطه مورد استفاده به صورت رابطه زیر می باشد.

(۱۵)

$$k_{ij} = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{29815}{T} \right)^{\left(\frac{b_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} - \left(\frac{\sqrt{a_i}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i a_j}}{b_i b_j}}$$

در رابطه بالا، N_g تعداد کل گروههای است که در مولکولهای i و j وجود دارد. α_{ik} کسری از

از آنجاییکه حجم اجزای خالص در فاز جامد از فشار تعادلی جامد - مایع در نقطه اشباع تا فشارهای خیلی بالا تغییرات کمی دارد می توان رابطه زیر را برای حجم مولی جامد در نظر گرفت.

$$v^S = v^L - \alpha \frac{\Delta H}{RT} \quad (۱۱)$$

در رابطه (۱۱) پارامتر α_i جایگزین ترم $R/(dP_{SAT,i}/dT)$ شده است و فرض می شود که این پارامتر برای هر هیدروکربن مقدار ثابتی است و جایگزین شیب خط تعادلی جامد-مایع شده است. در این کار رابطه (۱۲) برای پارامتر α_i در مواد هیدروکربنی پارافینی ارائه شده است

$$\alpha_i = (0.002335CN - 0.008313) / CN \quad (۱۲)$$

در انتها رابطه ای که برای محاسبه فوگاسیته اجزای جامد به دست می آید، به صورت معادله ی (۱۳) می باشد.

(۱۳)

$$f_i^S(T, P, x_1^S, \dots, x_N^S) = x_i^S \gamma_i^S f_{pure,i}^L(T, P) \times \exp \left(-\alpha_i \frac{\Delta H_{F,i}}{R^2 T^2} (P - P^S) + \frac{\Delta H_{F,i}}{RT} \left(1 - \frac{T_{F,i}}{T} \right) + \frac{1}{RT} \int_T^{T_{F,i}} \Delta C_{p,i} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_{F,i}} \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT \right)$$

مدل ترمودینامیکی فاز مایع:

در این مدل فوگاسیته اجزا در فاز مایع به

صورت معادله ی (۱۴) در نظر گرفته می شود.

(۱۴)

$$f_i^L(T, P, x_1^L, \dots, x_N^L) = x_i^L P \Phi_i^L(T, P, x_1^L, \dots, x_N^L)$$

در معادله ی (۱۴) پارامتر Φ_i^L ضریب فوگاسیته جزء i در فاز مایع می باشد که توسط معادلات

ترکیبات چند جزئی مورد بررسی قرار می گیرند. مدلهایی که در این کار بررسی شده اند در جدول ۱ نشان داده شده اند. در این کار برای محاسبه فوگاسیته فاز جامد در ۴ مدل بالا از معادله ی (۱۳) استفاده می شود. در فاز مایع نیز از ۴ مدل استفاده می شود که در جدول ۱ این ۴ مدل شرح داده شده اند.

مولکول i است که توسط مولکول k اشغال شده است. پارامترهای $B_{lk} = B_{kl}$ و $A_{kl} = A_{lk}$ نیز ثوابت ماتریس متقارن $N_g \times N_g$ هستند، که مقادیر این پارامترها توسط Jaubert و همکاران [۲۹ و ۳۰] ارائه شده است.

بحث و نتیجه گیری

در این کار ۴ مدل پیشنهادی با یکدیگر مقایسه شده و بهترین مدل برای محاسبه شرایط ترمودینامیکی رسوب واکس انتخاب می شود. مدلها ابتدا در ترکیبات دو جزئی و سپس در

جدول ۱

Method	Description
M1	The NB EoS with van der Waals mixing rules and $k_{ij}=0$
M2	The NB EoS with van der Waals mixing rules and k_{ij} from Refs[31]
M3	The PR EoS with van der Waals mixing rules and $k_{ij}=0$
M4	The PR EoS with van der Waals mixing rules and k_{ij} from Jaubert et al.[29,30]

ترکیبات دو جزئی

مدل در جدول ۲ مشاهده می شوند. ترکیبات C_6 + C_{13} ، C_{16} و C_{18} ترکیبات فشار بالا می باشند و تا ۳۰۰ MPa مورد بررسی قرار گرفته اند.

در این کار ۸ ترکیب دو جزئی مورد بررسی قرار گرفته اند، که این ترکیبات در جدول ۲ مشاهده می شوند.

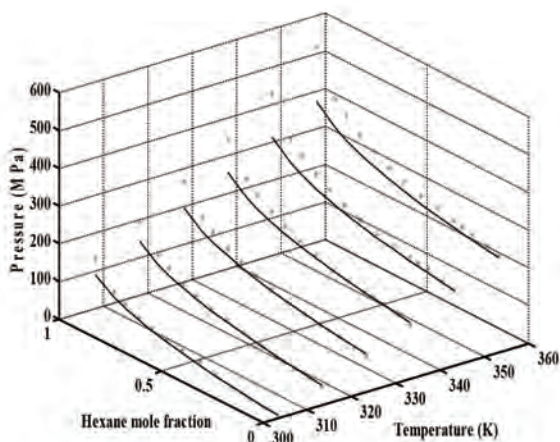
همانطور که در جدول ۲ مشاهده می شود، رنج هیدروکربنی بین ۲ تا ۳۴ کربن در این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته اند. نتایج مربوط به این ۴

جدول ۲- ترکیبات دو جزئی بررسی شده، درصد مولی جزء سنگین و بازه فشار مورد بررسی در این کار

System	Heavy component content range	Pressure range/ MPa	NP	M1	M2	M3	M4	Refs.
C_{14} - C_{15}	0-1	20-100	50	1.30	1.30	1.30	1.30	[32]
C_{14} - C_{16}	0-1	20-100	70	1.88	1.88	1.88	1.88	[32]
C_6 - C_{13}	0.3158-1	133.01-300	22	2.36	2.32	2.38	2.30	[23]
C_6 - C_{16}	0.2007-0.9543	10.67-300	50	1.85	1.78	1.88	1.77	[23]
C_6 - C_{18}	0.2509-0.9401	12.04-300	58	1.80	1.67	1.84	1.63	[23]
C_2 - C_{16}	0.125-0.801	1.7-14.4	46	0.60	1.80	0.84	1.50	[33]
C_2 - C_{20}	0.097-0.496	2.05-11.05	48	1.28	1.71	1.65	1.43	[34]
C_3 - C_{34}	0.0995-0.3969	1.151-11.052	26	2.37	3.03	2.62	3.39	[35]
Average	-	-	-	1.61	1.83	1.65	1.77	-

در شکل ۲ نتایج در ترکیب فشار بالای $C_{18}+C_6$ مشاهده می شود. همانطوری که در شکل ۲ مشاهده می شود تا فشارهای حدود ۴۰۰ MPa دارای نتایج مناسبی می باشیم و مدل توانسته است مقادیر مناسبی را پیش بینی کند.

در شکل ۳ شرایط ترمودینامیکی رسوب واکس در تعادل بین هیدروکربن سبک و سنگین مورد بررسی قرار گرفته است. مشاهده می شود که مدل MI دارای نتایج مناسبی می باشد و به خوبی می تواند نتایج آزمایشگاهی را با دقت بالایی پیش بینی کند و توانایی مدل را در درصد مولی های بالا از هیدروکربن سبک نشان می دهد.



شکل ۲- مقایسه مقادیر آزمایشگاهی [۲۳] (*) و مقادیر بدست آمده از مدل M3 در ترکیب دوتایی C_6-C_{18}

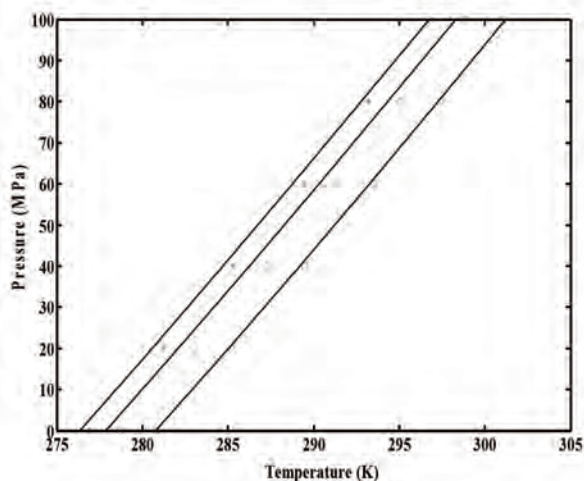
میزان خطاها به صورت

$$AD = (1/NP) \sum_j^{NP} |T_j^{Pred} - T_j^{exp}|$$

محاسبه شده

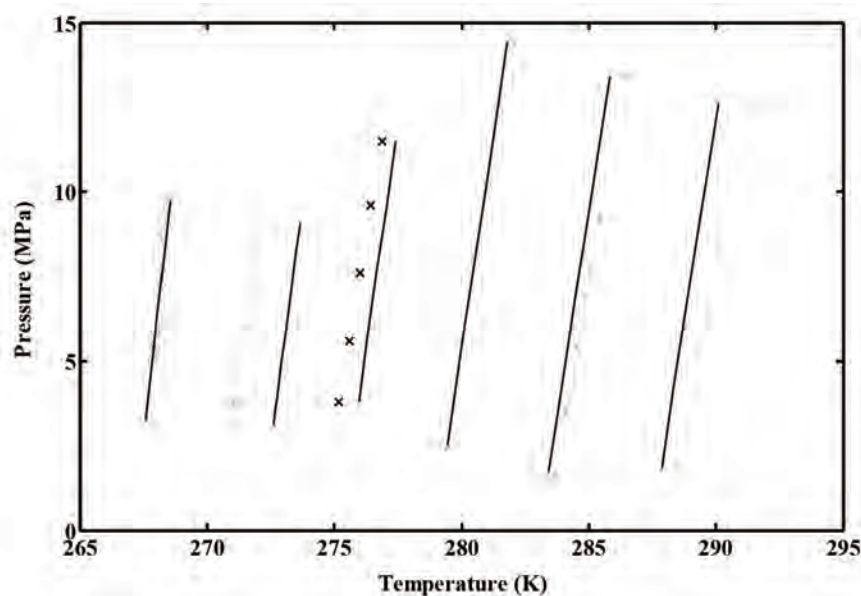
اند که میزان انحراف متوسط مقادیر بدست آمده از مقادیر آزمایشگاهی را نشان می دهد.

همان طور که نتایج موجود در جدول ۲ نشان می دهد استفاده از ضریب بر هم کنش دوتایی در ترکیبات فشار بالا سبب کمی بهبود در نتایج شده است، اما در ترکیباتی که دارای هیدروکربنهای سبک اتان و پروپان می باشند استفاده از معادلات حالت و قرار دادن پارامترها بر هم کنش دوتایی برابر با صفر دارای جوابهای مناسبتری می باشد.



شکل ۱- مقایسه نتایج آزمایشگاهی [۳۲] و نتایج حاصل از مدل M2، در ترکیب $C_{15}+C_{14}$ در ۳ درصد مولی متفاوت از C_{15} ($\square=0.25$, $\circ=0.5$ and $\triangle=0.75$)

در شکل ۱ نتایج در ترکیب دو جزئی $C_{15}+C_{14}$ با مقادیر آزمایشگاهی مقایسه شده است، و مشاهده می شود که در ترکیب درصدهای بیشتر از C_{14} میزان خطا بیشتر شده است.



شکل ۳- مقایسه مقادیر آزمایشگاهی [۳۳] و محاسبه شده توسط مدل M1، در ترکیب $C_{16}+C_2$ در ۶ درصد مولی از C_{16} ،
 ($\diamond = 0.125$, $\square = 0.208$, $\times = 0.282$, $\star = 0.394$, $* = 0.561$ and $\circ = 0.801$)

[۳۶]، ۹ ترکیب چند جزئی می باشند که از

ترکیب دو جزئی $C_{14} + C_{13}$ تا ترکیب ۱۲ جزئی

$C_{24} \dots C_{13}$ مورد بررسی قرار گرفته اند.

ترکیبات چند جزئی

در این بخش ۴ مدل مطرح شده در تعیین

دمای رسوب واکس در ترکیبات چند جزئی مورد

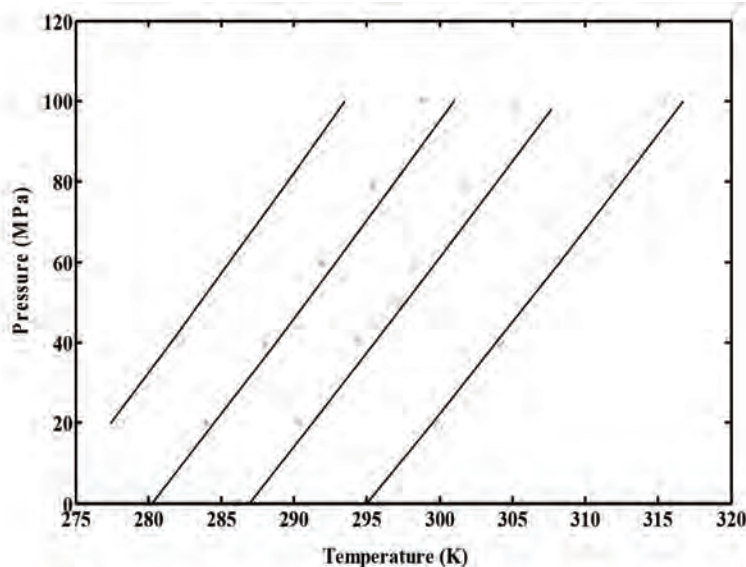
بررسی قرار می گیرند. ترکیباتی مورد بررسی

جدول ۳- دقت مدلها در پیش بینی شرایط ترمودینامیکی در ترکیبات چند جزئی [۳۶]

mixture ID	Lower hydrocarbon	Upper hydrocarbon	AD ^a			
			M1	M2	M3	M4
W1	C ₁₃	C ₁₄	1.30	1.28	1.31	1.28
W2	C ₁₃	C ₁₅	0.37	0.39	0.37	0.39
W3	C ₁₃	C ₁₆	1.88	1.83	1.89	1.83
W4	C ₁₃	C ₁₇	1.06	1.01	1.07	1.01
W5	C ₁₃	C ₁₈	2.78	2.74	2.78	2.74
W6	C ₁₃	C ₁₉	1.65	1.46	1.65	1.46
W7	C ₁₃	C ₂₀	3.58	2.99	3.59	2.98
W8	C ₁₃	C ₂₂	0.88	0.66	0.88	0.66
W9	C ₁₃	C ₂₄	0.67	1.08	0.66	1.09
Average	-	-	1.57	1.49	1.58	1.49

a

$$AD = (1 / NP) \sum_j^{NP} |T_j^{Pred} - T_j^{exp}|$$



شکل ۴- مقایسه مقادیر آزمایشگاهی [۳۶] و پیش بینی شده توسط مدل M4 در سیستمهای چند جزئی (O=W2, *=W4, ☆=W6 and ◊=W8)

بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان می دهد که مدل جدید دارای دقت کافی برای محاسبه شرایط ترمودینامیکی رسوب واکس می باشد. همچنین در فشارهای بالا و در ترکیبات چند جزئی استفاده از ضریب بر هم کنش دوتایی ارائه شده توسط Jaubert و همکاران می تواند در بهبود نتایج موثر باشد. در این مدلها، در فاز جامد از مدل اکتیویته Wilson استفاده شده است و رابطه ی جدیدی برای بدست آوردن نسبت حجم مولی جامد به مایع ارائه شده است. در این مدلها میزان شیب خط ذوب جامد- مایع برای هیدروکربنها نسبت به دما ثابت در نظر گرفته شده و رابطه ای برای بدست آوردن این مقدار در سامانه ی وسیعی از هیدروکربنها با توجه به تعداد کربنهای نرمال پارافینها ارائه شده است.

نتایج جدول ۳ نشان می دهد که مدلها در پیش بینی ترکیبات چند جزئی دارای دقت مناسبی می باشند و استفاده از مقدار ضریب بر هم کنش دوتایی تا حدودی در بهبود میزان جوابها موثر بوده است و توانسته است جوابها را بهبود بخشد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود میزان دقت جوابها مناسب است و با آنکه سیستمهای چند جزئی مورد بررسی دارای فشارهایی تا حدود ۱۰۰ MPa می باشند، اما میزان دقت جوابها مناسب است و نشان می دهد که مدل را در ترکیبات چند جزئی با دقت بالایی می توان مورد استفاده قرار داد.

نتیجه گیری

در این مقاله مدل جدیدی برای پیش بینی شرایط ترمودینامیکی رسوب واکس در فشارهای بالا تا حدود ۳۰۰ MPa ارائه شده است. مدلهای جدید در ترکیبات دو جزئی و چند جزئی مورد

تقدیر و تشکر

این پروژه تحت حمایت و پشتیبانی شرکت ملی پالایش و پخش فراورده های نفتی انجام شده

است و نویسندگان از حمایت‌های این شرکت تقدیر و تشکر می کنند.

فهرست علائم و نشانه ها

a ($\text{kPa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	attractive parameter
A	matrix
b ($\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$)	molecular co-volume
B	matrix
ΔC_p ($\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	molar heat capacity difference between solid and liquid phase
CN	carbon number
f (kPa)	fugacity
H (kJ kmol^{-1})	enthalpy
k_{ij}	binary interaction parameter
MW	molecular weight
N_g	number of groups
NP	number of points
P (kPa)	pressure
R ($8.314 \text{kPa m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	gas constant
T (K)	temperature
v ($\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$)	molar volume
x	mole fraction

Greek letters

α_i ($\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$)	characteristic constant for each component
α_{ik}	fraction of molecule i occupied by the group k
γ	activity coefficient
Δ	difference symbol
Φ	fugacity coefficient

Subscripts / Superscripts

even	even numbers
F	fusion
i	component i
j	component j
L	liquid
N	component N
o (101.325 kPa)	standard state



odd	odd numbers
pure	pure component
S	solid
SAT	saturated state
⊗	an arbitrary state

منابع:

1. Misra S., Baruah S., Singh K., SPE Prod. Facilities 10, 1995, pp 50–54.
2. Yang X.L., Kilpatrick P., Energy & Fuels 19 (4), 2005, pp. 1360-1375.
3. Singh P., Venkatesan R., Fogler H.S., Nagarajan N., AIChE Journal 46 (5), 2000, pp. 1059-1074.
4. Garcia M.D., Orea M., Carbognani L., Urbina A., Petroleum Science and Technology 19, 2001, pp. 189-196.
5. Garcia M.D., Urbina A., Petroleum Science and Technology 23, 2003, pp 863-878.
6. Roehner R.M., Fletcher J.V., Hanson F.V., Dahdah N.F., Energy & Fuels 16, 2002, pp. 211-217.
7. Won K.W., Fluid Phase Equilib. 30, 1986, pp. 265–279.
8. Won K.W., Fluid Phase Equilib. 53, 1989, pp. 377–396.
9. Flory P.J., J. Chem. Phys. 9, 1941, pp .660-663.
10. Flory P.J., J. Chem. Phys. 10, 1942, pp. 51-61.
11. Huggins M.L., J. Chem. Phys. 9, 1941, pp. 440-441.
12. Huggins M.L., N. Y. Ann. Acad. Sci. 1, 1942, pp. 431-435.
13. Hansen J.H., Fredenslund A., Pedersen K.S., Ronningsen H.P., AIChE J. 34, 1988, pp. 1937–1942.
14. Soave G., Chem. Eng. Sci., 27, 1972, pp. 1197-1203.
15. LiraGaleana C., Firoozabadi A., Prausnitz J.M., AIChE J. 42, 1996, pp. 239–248.
16. Peng D.Y., Robinson D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 1976, pp. 59–64.
17. Robinson D.B., Peng D.Y., GPA Research Report 28, Tulsa, 1978.
18. Pauly J., Daridon J.L., Coutinho J.A.P., Lindeloff N., Andersen S.I., Fluid Phase Equilib. 167, 2000, pp. 145–159.
19. Coutinho J.A.P., Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1998, pp. 4870–4875.
20. Boukouvalas C.J., Spiliotis N., Coustikos P., Tzouvaras N., Tassios D.P., Fluid Phase Equilib. 92, 1994, pp. 75-106.
21. Coutinho J. A.P., Mirante F., Pauly J., Fluid Phase Equilib. 247, 2006, pp. 8–17.
22. Wilson G.M., J. Am. Chem. Soc. 86, 1964, pp. 127–130.
23. Domanska U., Morawski P., Fluid Phase Equilib. 218, 2004, pp. 57–68.
24. Pedersen K.S., Skovborg P., Ronningsen H.P., Energy Fuels 5, 1991, pp. 924–932.
25. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., The Properties of gases and liquids, Fifth edition, McGraw-Hill, 2000.

26. Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D., J. Chem. Eng. Data 47, 2002, pp. 115-143.
27. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., Chemical Engineering Thermodynamics, Sixth edition, McGraw-Hill, 2001.
28. Nasrifar Kh., Bolland O., Pet J., Sci. Eng. 51, 2006, pp. 253-266.
29. Jaubert J.N., Mutelet F., Fluid Phase Equilib. 224, 2004, pp. 285-304.
30. Jaubert J.N., Vitu S., Mutelet F., Corriou J.P., Fluid Phase Equilib. 237, 2005, pp. 193-211.
31. Farshchi Tabrizi F., Nasrifar Kh., J. of Nat. Gas Sci. Eng. 2, 2010, pp. 1-8.
32. Milhet M., Pauly J., Coutinho J.A.P., Dirand M., Daridon J.L., Fluid Phase Equilibria 235, 2005, pp. 173-181.
33. De Goede R., Peters C.J., van der Kooi H.J., Lichtenthaler R.N., Fluid Phase Equilib. 50, 1989, pp. 305-314.
34. Peters C.J., de Roo J.L., Lichtenthaler R.N., Fluid Phase Equilib. 65, 1991, pp. 135-143.
35. Peters C.J., de Roo J.L., de Swaan Arons J., Fluid Phase Equilib. 72, 1992, pp. 251-266.
36. Daridon J. L., Pauly J. and Milhet M., Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 2002, pp. 4458-4461.