

الخصائص الفيزيائية والكيميائية والترموديناميكية للغازات الطبيعية

- مقدمة:

تمثل معرفة سلوكية وتركيب الغازات الطبيعية ومن ثم معرفة خصائصها الفيزيو-كيميائية والترموديناميكية الخطوة الرئيسية الأولى في كل العمليات الضرورية والهامة في الصناعة الغازية ابتداءً من عمليات تصميم أجهزة قعر البئر الغازي مروراً بعمليات إنتاج الغاز ومعالجته وتصميم خطوط أنابيب نقله وانتهاءً بعمليات تصميم أنظمة توزيعه إلى المستهلكين.

ولكن في البداية وقبل معرفة وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية والترموديناميكية للغازات الطبيعية لابد من إيضاح بعض المفاهيم الأساسية المستخدمة كأدلة مهمة جداً للتوصيل إلى معرفة هذه الخصائص ونذكر منها:

(a) الشروط النظامية (Standard conditions) والشروط القياسية (Normal conditions):

يتم وصف الشروط النظامية الفيزيائية من خلال البارامترات التالية:

- درجة الحرارة النظامية الفيزيائية ($T_N = 0^\circ C = 273,15 K$).
- الضغط النظامي الفيزيائي ($p_N = 101325 Pa$).

في حين يتم التعبير عن الشروط القياسية من خلال البارامترات التالية:

- درجة الحرارة القياسية ($T_s = 15^\circ C = 288,15 K$).
- الضغط القياسي ($p_s = 1,01325 \cdot 10^5 Pa = 1,01325 bar$).

(b) الضغط الجزئي (Partial pressure) للعنصر الغازي i ويرمز له بـ (p_i): وهو الضغط الذي يشكله هذا العنصر الغازي فيما لو شغل بمفرده نفس الحجم الذي يشغله المزيج الغازي عند نفس درجة الحرارة.

صفات الموائع النقطية

c) **الحجم العجزي (Partial volume)** للعنصر الغازي i ويرمز له بـ (V_i) : وهو الحجم الذي يشغله عنصر الغازي بمفرده عند نفس شروط المزيج الغازي من الضغط ودرجة الحرارة.

d) **قانون دالتون (Dalton's law)**: إن الضغط الكلي للمزيج الغازي هو مجموع الضغوط الجزئية للعناصر العازية المؤلفة له أي:

$$p = \sum p_i$$

e) **قانون أماغات (Amagat's law)**: إن الحجم الكلي للمزيج الغازي هو مجموع الحجوم الجزئية للعناصر العازية المشكلة له أي:

$$V = \sum V_i$$

f) **معادلة الحالة (Equation of State) للغازات المثالية:**

تأخذ معادلة الحالة للغازات المثالية والمطبقة من أجل واحد كيلو مول الشكل التالي:

$$pV_M = MRT = R_u T \quad (2.1)$$

حيث إن:

p : ضغط الغاز، (pa).

V_M : الحجم المولي النظامي، ($22,414 m_N^3$).

M : الكتلة المولية، ($Kg / Kmol$).

R : الثابت الخاص للغاز المدروس، ($J / Kg.K$).

T : درجة حرارة الغاز، (K).

R_u : الثابت العام للغازات، ويمكن استنتاج قيمته كما يلي:

$$R_u = \frac{p_N \cdot V_N}{T_N} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,414}{273,15} = 8314 J / Kmol \cdot K$$

صفات الموائع النفطية

عندئذ يمكن استنتاج قيمة الثابت R من العلاقة:

$$R = \frac{R_u}{M} = \frac{8314}{M}, \quad (2.2)$$

كما يمكن كتابة المعادلة (2.1) بعد إدخال مجموعة من العلاقات الرياضية البسيطة على الشكل التالي:

$$pV = \frac{mR_u T}{M} \quad (2.3)$$

حيث إنّ:

V : الحجم الذي يشغله (m) كيلو غرام من الغاز.

وبإدخال مفهوم الكثافة ($\rho = \frac{m}{V}$) في المعادلة (2.3) يتّج:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{R_u T} \quad (2.4)$$

2.1- الخصائص الفيزيائية للغازات الطبيعية:

تتمتع العناصر الغازية المؤلفة للغازات الطبيعية بخصائص فيزيائية مختلفة ومتغيرة فيما بينها ضمن مجالات واسعة جداً، وهذا ما يفسر السلوكيات المختلفة لهذه العناصر في معظم عمليات الصناعة الغازية مقارنة بسلوكيات الغاز المثلثي، لذلك من المهم جداً معرفة هذه الخصائص عند تصميم وتنفيذ عمليات الصناعة الغازية المختلفة. ويمكن أن نذكر من أهم هذه الخصائص:

2.1.1- البارامترات الحرجة (Pseudo-critical) والحرجة الزائفية (Critical)

تمثل معرفة البارامترات الحرجة (لاحظ الجدول (2.1)) والحرجة الزائفية أهمية صناعية كبيرة وذلك عند تعين الحالة الفيزيائية للمزيج الغازي، كما أنها تستخدم في تعين قيمة عامل الانضغاطية (Z).

- درجة الحرارة الحرجة (Critical temperature) ويرمز لها بـ (T_c): وهي بالتعريف درجة الحرارة التي فوقها لا يمكن للغاز أن يتميّز، فمثلاً درجة الحرارة الحرجة للإيتان ($T_c = 32,2^{\circ}\text{C}$).

صفات الموائع النفطية

- **الضغط العرج (Critical pressure)** (Critical pressure) ويرمز له بـ (p_c): وهو عبارة عن القيمة الدنيا للضغط الذي يمكن للغاز عنده أن يتميع فيما لو كانت درجة حرارته موافقة لدرجة الحرارة الحرجة (T_c). فالضغط الحرج للإيتان ($32,2^{\circ}C$) (و $p_c = 48,16 \text{ atm}$) يعنى أنه عند ضغط أعلى من ($48,16 \text{ atm}$) درجة حرارة أعلى من ($32,2^{\circ}C$) لا يمكن للإيتان أن يتميع.

$V_{ci} (\text{m}^3 / \text{Kg})$	$T_{ci} (K)$	$p_{ci} (\text{bar})$	الصيغة الكيميائية	اسم العنصر
0,00318	126,16	33,93	N_2	الأزوت
0,00214	304,20	73,83	CO_2	ثنائي أوكسيد الكربون
0,00190	430,66	78,85	SO_2	ثنائي أوكسيد الكبريت
0,00284	373,56	89,63	H_2S	كربونات الهيدروجين
0,00617	190,66	46,40	CH_4	الميثان
0,00488	305,43	48,62	C_2H_6	الإيتان
0,00453	370,00	42,65	C_3H_8	البروبان
0,00445	408,14	36,47	i- C_4H_{10}	أيزو البوتان
0,00438	425,17	37,96	n- C_4H_{10}	نظامي البوتان
0,00423	460,96	33,33	i- C_5H_{12}	أيزو البنستان
0,00421	469,78	33,74	n- C_5H_{12}	نظامي البنستان
	498,06	30,34	i- C_6H_{14}	أيزو المكسان
	507,86	30,31	n- C_6H_{14}	نظامي المكسان
	540,17	27,36	n- C_7H_{16}	نظامي المبيتان

الجدول (2.1)، البارامترات الحرجة لبعض عناصر المزيج الغازي.

صفات الموائع النفطية

ويجب الإشارة أنه عند التعامل مع الأمزجة الغازية يتم استخدام البارامترات الحرجة الزائفة (*Pseudo-critical*) بدلاً من البارامترات الحرجة. إذ يمكن تعين البارامترات الحرجة الزائفة للمزيج الغازي باستخدام العلاقات التالية:

$$P_{pc} = \sum_{i=1}^N y_i p_{ci}, \quad T_{pc} = \sum_{i=1}^N y_i T_{ci} \quad (2.5)$$

ولكن عندما يتعدّر علينا معرفة تركيب المزيج الغازي يمكن تعين البارامترات الحرجة الزائفة بالاستعانة بعلاقات (*A.Z. Istomin*):

$$P_{pc} = (4,937 - 0,64 \cdot \Delta) \cdot 10^6, \quad T_{pc} = 171,5 \cdot \Delta + 97 \quad (2.6)$$

حيث إن Δ : الكثافة النسبية للغاز.

2.1.2- البارامترات المخفضة (*Pseudo-reduced*) والمخفضة الزائفة (*Reduced*)

يمكن التعويض عن البارامترات الأساسية (p, V, T) التي تصف حالة غاز ما بوساطة النسبة بين القيم المطلقة والقيم الحرجة لكل بارامتر من المذكورة أعلاه، عندئذ يمكن أن نحصل من أجل هذا الغاز المدروس على بعض القيم المسماة بالبارامترات المخفضة:

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad (2.7)$$

وبناءً عليه يكون لجميع الغازات نفس معادلة الحالة عندما يتم التعبير عنها من خلال بارامتراتها المخفضة أي:

$$f(P_r, T_r, V_r) = 0 \quad (2.8)$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة الحالات المتناظرة (*Theorem of corresponding states*) ولكن نظراً للأخطاء التي تعطيها هذه النظرية فقد تم اعتبارها نظرية تقريرية وذات دقة كافية نسبياً وذلك من أجل الغازات ذات التركيب الكيميائي المتقاربة.

صفات الموائع النفطية

أما بالنسبة للأمزرجة الغازية فيتم الاستعاضة عن البارامترات المحفضة بالبارامترات المحفضة الزائفة والمعروفة كما يلي:

$$p_{pr} = \frac{p}{p_{pc}}, T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} \quad (2.9)$$

2.1.3 - الكثافة (Density)

تعلق كثافة غاز ما بشكل رئيسي بالضغط ودرجة الحرارة التي يتواجد عندها هذا الغاز. ففي الشروط النظامية يمكن تعريف الكثافة على الشكل التالي:

$$\rho_N = \frac{M}{V_{M,N}} \quad (2.10)$$

حيث إن $V_{M,N}$ الحجم المولى النظامي.

ولكن في شروط من الضغط (p) ودرجة الحرارة (T) يمكن تعريف الكثافة على النحو التالي:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.11)$$

ولكن الغازات الطبيعية بشكل عام، هي مزيج من مركبات هيدروكربونية وغير هيدروكربونية ومن ثم تحسب كثافة المزيج الغازي بعد معرفة النسب الحجمية أو المولية أو الكتليلية للغازات المؤلفة له باستخدام إحدى العلاقات التالية:

$$\rho_{mix} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\sum V_i} = \frac{m}{\sum \frac{m_i}{\rho_i}} = \frac{1}{\sum \frac{g_i}{\rho_i}} \quad (2.12)$$

$$\rho_{mix} = \frac{m}{V} = \frac{\sum m_i}{V} = \frac{\sum V_i \rho_i}{V} = \sum r_i \rho_i = \sum y_i \rho_i \quad (2.13)$$

حيث إن:

صفات الموائع النفطية

ρ : كثافة العنصر الغازي i في المزيج وتقدير بـ (Kg/m^3) - لاحظ الجدول (2.2) - ويمكن حسابها باستخدام العلاقة:

$$\rho_i = \frac{p_i M_i}{Z_i R_u T} \quad (2.14)$$

p_i : الضغط الجزئي للعنصر الغازي i ويقدر بـ (pa) ويمكن حسابه كمایلی:

$$p_i = y_i \cdot p \quad (2.15)$$

M_i : الكتلة المولية للعنصر الغازي i ، ($Kg / Kmol$).

Z_i : عامل الإنضغاطية للعنصر الغازي i .

T : درجة حرارة المزيج الغازي، (K).

كما يمكن حساب كثافة المزيج الغازي باستخدام العلاقة التالية:

$$\rho_{mix} = \frac{p M_{mix}}{Z_{mix} R_u T} \quad (2.16)$$

حيث إنّ:

p : الضغط الكلي للمزيج الغازي.

M_{mix} : الكتلة المولية الظاهرة للمزيج الغازي وتحسب من العلاقة:

$$M_{mix} = \sum y_i \cdot M_i \quad (2.17)$$

Z_{mix} : عامل الإنضغاطية.

2.1.4 - الكثافة النسبية (*Relative density*):

هي النسبة بين كثافة الغاز و كثافة الهواء عند نفس شروط الضغط ودرجة الحرارة:

صفات الموائع النفطية

$$\Delta = \frac{\rho_g}{\rho_a} = \frac{M_g}{M_a} = \frac{M_g}{28.97} \quad (2.18)$$

في حين يتم حساب الكثافة النسبية للمزيج الغازي باستخدام العلاقة:

$$\Delta = \frac{\rho_m}{\rho_a} = \frac{M_{mix}}{M_a} = \frac{M_{mix}}{28.97} \quad (2.19)$$

$\rho_i (Kg / m_N^3)$	$M_i (Kg / Kmol)$	الصيغة الكيميائية	اسم العنصر
1,250	28,016	N_2	الأزوت
1,965	44,011	CO_2	ثنائي أوكسيد الكربون
0,090	2,016	H_2	الميدروجين
1,521	34,076	H_2S	كبريت الميدروجين
1,429	32,000	O_2	الأوكسجين
0,716	16,042	CH_4	الميثان
1,342	30,068	C_2H_6	الإيتان
1,968	44.094	C_3H_8	البروبان
2,595	58,12	$i-C_4H_{10}$	أيزو البوتان
2,595	58.12	$n-C_4H_{10}$	نظامي البوتان
3,220	72,146	$i-C_5H_{12}$	أيزو البنتان
3,220	72,146	$n-C_5H_{12}$	نظامي البنتان
3,847	86,172	$i-C_6H_{14}$	أيزو المكسان
3,847	86,172	$n-C_6H_{14}$	نظامي المكسان
4,473	100,198	$n-C_7H_{16}$	نظامي الهيبتان

الجدول (2.2)، الكتلة المولية والكثافة النظامية لبعض العناصر الغازية.