

كيفية تحديد المخطط الطوري : [Phase Diagram Determination]

تستخدم معادلة الحالة $[EOS]$ بشكل عام لتحديد السلوك الطوري للمركبات الميذر و كربونية السائلة. وبشكل خاص علاقة ضغطه بدرجة حرارته $[Pressure-Temperature Relationship]$ التي تحدد الحالة الشرموديناميكية للسائل عند نقله في خطوط الأنابيب.

تعبر معادلة الحالة عن الحالة الشرموديناميكية للمادة الخاضعة لجموعة معينة من الشروط الفيزيائية $[physical conditions]$ ويتم التعبير عنها من خلال درجة الحرارة، الضغط، الكثافة أو الحجم. وبالتالي فإنه من المفيد وصف العلاقة بين الخصائص الشرموديناميكية [مثل درجة الحرارة، الضغط، الانتروبية، الكثافة أو الحجم] للموائع أو مزيج الموائع. حيث يمكن التعبير عن معادلة الحالة رياضياً كمياً:

$$f(P, V, T, a_k, k = 1, n_p) = 0 \quad (1.1)$$

حيث إنّ:

هناك خمس طرق مقبولة عالمياً للتنبؤ بخصائص الموائع وذلك عند تصميم وتشغيل خطوط أنابيب نقل السائل والغاز، وهي:

- *Generalized natural gas correlations (Sarem)*
- *Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS) EOS*
- *Soave modification to the original Redlich-Kwong (SRK) EOS*
- *Peng-Robinson (Peng) EOS*
- *The large acentric factor correction to Peng Robinson*

إن السوائل أقل انضغاطاً بكثير من الغاز. لذلك فإنه عندما يتم وصف السائل بمعادلة مماثلة لمعادلة الغاز فإن الشوابت في المعادلة سوف تؤدي إلى تغييرات مهملة في الحجم عند تغير درجة الحرارة. وعلاوة على ذلك فإنه عند حجم ثابت، سوف تؤدي تغير درجة الحرارة إلى تغير أكبر بكثير في الضغط مقارنة بما هي عليه الحال بالنسبة للغازات.

صفات الموائع النفطية

يمكن التعبير عن معادلة الحالة المشتركة لكل من السوائل والمواد الصلبة كمالي:

$$V_m = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 - C_4 p - C_5 p T \quad (2.1)$$

حيث إن:

V_m : الحجم المولى.

p : الضغط.

T : درجة الحرارة.

C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 : ثوابت تجريبية، حيث لجميع هذه الثوابت قيم موجبة وخاصة من أجل كل

مادة.

بالنسبة للعمليات التي تجرى عند ضغط ثابت، فإنه غالباً ما يتم اختزال المعادلة (2.1) إلى الشكل التالي:

$$V_m = V_{mo} (1 + AT + BT^2) \quad (3.1)$$

حيث إن:

V_m : الحجم المولى.

V_{mo} : الحجم المولى عند درجة الحرارة ($0^\circ C$).

T : درجة الحرارة.

A, B : ثوابت تجريبية، ولها قيم موجبة.

تعتبر معادلة الحالة المبتكرة من قبل [Peng and Robinson] من المعادلات الشائعة الاستخدام لكل من السوائل والغازات الحقيقية، وخاصة من أجل حسابات التوازن الطوري]
[Phase Equilibrium : [Calculations]

صفات الموائع النفطية

$$p = [R \times T / (V_m - b)] - [a(T) / [V_m(V_m + b) + b(V_m - b)]] \quad (4.1)$$

حيث إنَّ:

p : الضغط.

V_m : الحجم المولى.

T : درجة الحرارة.

R : الثابت الخاص للغاز.

a, b : ثوابت تجريبية

ومع ذلك تعتبر معادلة [Benedict, Webb, Rubin and Starling (BWRS)] من أكثر معادلات الحالة استخداماً من أجل تطبيقات خطوط أنابيب السائل المخصصة لنقل المركبات الهيدروكربونية الخفيفة [مثل الإيثان أو البروبان] حيث يكون التركيب الكيميائي لمثل هذه الموائع معروف، حيث تسمح هذه المعادلة بتحليل أكثر دقة لخصائص المائع.

$$P = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \\ \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (\beta + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (5.1)$$

حيث إنَّ ρ : الكثافة المولية.

تعتبر معادلة [BWRS] من معادلات الحالة البارامترية. حيث يمكن الحصول على قيم البارامترات المختلفة لأكثر من 15 مادة [بما في ذلك الميثان، الإيثان، الإثيلين، البروبان، البروبيلين، نظامي البوتان، إيزو البوتان، نظامي البنتان، إيزو البنتان، المكسان، الهيبتان، الأوكتان، ثنائي أوكسيد الكربون، كبريت الهيدروجين وبعض المركبات النقية مثل الهيدروجين والنتروجين] من خلال جداول خاصة موجودة في أدبيات الاختصاص.

وبال مقابل فإنه بالنسبة للسوائل الهيدروكربونية الأثقل، يتم استخدام معادلة الحالة الحجمية [*Bulk*] في تطبيقات خطوط الأنابيب. حيث يتم التعبير عنها من خلال معامل تغيير الحجم [*Equation Of State*] ومعامل التمدد الحراري [*Thermal Expansion Coefficient*] ومعامل التمدد الحراري [*Bulk Modulus*] للمركبات الهيدروكربونية الأثقل.

حيث تعتمد معادلة الحالة الحجمية هذه على فرضية أن معدل التغير في كثافة السائل يبقى ثابتاً عند تغير الضغط أو درجة الحرارة. حيث يدعى معدل تغير الحجم أو الكثافة عند تغير الضغط المطبق مع بقاء درجة الحرارة ثابتة. معامل التغير الحجمي عند ثبات درجة الحرارة [*Isothermal Bulk Modulus*]، في حين يطلق على [*Isobaric Thermal Expansion*] معدل التغير هذا. معامل التمدد الحراري عند ثبات الضغط [*Coefficient*] وذلك عند تغير درجة الحرارة مع المحافظة على قيمة ثابتة للضغط المطبق.

وبناء على تعريف المعامل الحجمي ومعامل التمدد الحراري، يمكن التعبير عن معادلة الحالة الحجمية على الشكل التالي:

$$\rho(P, T) = \rho(P_b, T_b) * \exp\left(\frac{P - P_b}{K}\right) * \exp(-\alpha * (T - T_b)) \quad (6.1)$$

حيث إنّ:

$\rho(P, T)$: الكثافة عند الضغط [P] ودرجة الحرارة [T].

$\rho(P_b, T_b)$: الكثافة عند الضغط [P_b] ودرجة الحرارة [T_b].

K : المعامل الحجمي للسائل.

α : معامل التمدد الحراري.

P : الضغط المطبق.

P_b : الضغط المرجعي أو القياسي.

T : درجة الحرارة المطبقة.

T_b : درجة الحرارة المرجعية أو القياسية.

تعتمد قيمة المعامل الحجمي (K) ومعامل التمدد الحراري (α) على كل من الضغط (P) ودرجة الحرارة (T). في حالة سوائل المركبات الهيدروكربونية الثقيلة يكون لكل من الضغط ودرجة الحرارة تأثيراً بسيطاً بحيث يمكن اعتبار أن هذه المعاملات قيم ثابتة. أما في حالة سوائل المركبات الهيدروكربونية الأخف (مثل البروبان والإيتان) يكون للضغط ودرجة الحرارة تأثيراً لا يمكن إ忽اله.

غالباً ما تستخدم المعادلة التالية لتصحيح الحجم، وبشكل خاص عند التحويل إلى الشروط القياسية:

$$\rho_{(P,T)} = \rho_b \times C_T \times C_P \quad (7.1)$$

حيث إنّ:

ρ_b : الكثافة عند الشروط الأساسية من الضغط ودرجة الحرارة، [$[g/cm^3]$].

C_T : معامل يمكن حسابه من العلاقة التالية:

$$C_T = e^{[-\alpha \Delta T (1 + 0.8 \alpha \Delta T)]}$$

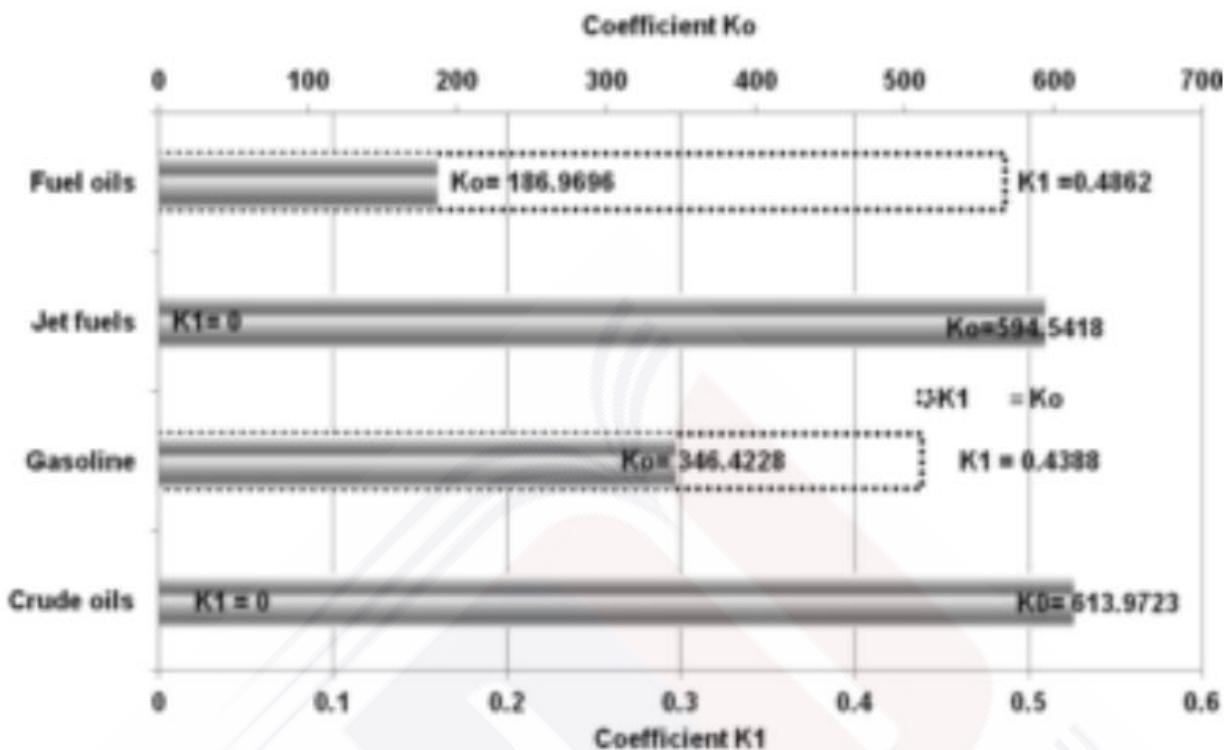
ΔT : الفرق بين درجة الحرارة المطبقة والأساسية.

α : معامل التمدد الحراري عند درجة الحرارة الأساسية، ويمكن حسابه من العلاقة التالية:

$$\alpha = (K_o + K_1 * \rho_b) / \rho_b^2$$

K_o, K_1 : ثوابت تعتمد على نوعية المنتج، ويمكن الحصول على قيمتها من الشكل (3.1).

صفات الموائع النفطية



الشكل (3.1)، قيم المعاملات K_0, K_1 من أجل سوائل المركبات الهيدروكربونية.

: معامل يحسب من العلاقة التالية: C_p

$$C_p = 1 / (1 - C_f * \Delta P)$$

: الفرق بين الضغط المطبق والضغط الأساسي (وعادة ما يكون الضغط الأساسي مساوياً للصفر).

: معامل يمكن حسابه من العلاقة التالية: C_f

$$C_f = \text{Exp} \left[-1.62080 + 0.00021592 * T_f + (0.87096 / \rho_b^2) + (0.0042092 * T_f / \rho_b^2) \right] * 10^{-6}$$

هذه المعادلة صالحة بالنسبة للمنتجات البترولية التي تزيد كثافتها عن [635 Kg/m^3] أو التي تتمتع

بدرجة [90°] أكبر من [API].

صفات الموائع النفطية

بما أن سوائل المركبات الهيدروكربونية الخفيفة تكون حساسة جداً للتغييرات الضغط ودرجة الحرارة، تصبح عندئذ معادلة الحالة معقدة جداً. أما في حالة السوائل التي تتمتع بضغط بخاري عالي والتي تتراوح كثافتها بين [91^o] أو التي تتمتع بـ [API] أكبر من [635 Kg/m³] و [350 Kg/m³] فإنه يمكن استخدام [API bulletin 11.2.2]