

ترمودینامیک مخازن هیدروکربنی

تألیف

دکتر عباس فیروزآبادی

ترجمه:

دکتر روح اله فرج زاده

انجمن صنفی مهندسين پليمر و شيمي ايران

ترمیدیناسیک مخازن بیدرگربنی، عنوان کتابی است که توسط دکتر عباس فیروزآبادی استاد دانشگاههای ییل، استنفورد و کلماس آستین آمریکا و دانشگاه اسپرینگ فیلد لندن و یکی از شناخته شده ترین استاد رشته مسند شیعی تالیف شده است. این کتاب بازاری دقیق نحوه بدست آوردن روابط ترمیدیناسیکی مورد استاد و راجع در صنعت نفت و پتروشیمی نحوه استاد و از این روابط و محاسبات مربوط به استخراج جزئیات دقیق شرح می دهد. این کتاب علاوه بر ترمیدیناسیک کلاسیک، مباحث مدرن و نوینی مرتبط با ترمیدیناسیک را نیز در بر می گیرد و از این رو انتشار این کتاب می تواند کمک شایانی به آشنایی دانشجویان و محققان و مسندین ایرانی با مباحث امروزی ترمیدیناسیک داشته باشد. فصلی هم کتاب مخصوص برای اولین بار نظرات و دیدهای مربوط به رسوب آسفالتین که یکی از مسترین مباحث راجع در صنعت نفت ایران است را در یک کتاب جمع کرده و از این جهت می تواند منبع علمی ارزشمندی برای دانشجویان و محققان ایرانی به شمار آید. کتاب فوق که به یاد نظر کرفتن مباحث مربوط به نفت نوشته شده است و در کتابی می تواند اطلاعات ارزشمندی را در اختیار دانش پژوهان رشته های مسندی نیز قرار دهد. کتاب ترمیدیناسیک مسندی توسط دکتر روح الله فرج زاده با رعایت اصول ادبی و حرفه ای به فارسی ترجمه شده است.

انجمن صنفی مسندین پتروشیمی ایران به عنوان حمایت کننده مالی بایر محمد کرفتنی هزینه های چاپ و نشر کتاب ترمیدیناسیک مخازن بیدرگربنی در نظر دارد و توله کای موثر در جهت

توسعه این رشته بر دارد.

در خاتمه نیز توفیق روز افزون مولف و مترجم گرامی را که با تلاش و جدیت مثال زدنی در تالیف و ترجمه این کتاب کوشیده و در جهت گسترش هر چه بیشتر مباحث مربوط به ترمیدیناسیک را فراهم ساخته اند، از درگاه خداوند متعال خواستاریم.

دعای خیر و دعا

رئیس انجمن صنفی مسندین پتروشیمی ایران

فهرست مطالب

vii

ix

مقدمه

فهرست علائم

۱

۸

۱۰

۱۱

۱۱

۱۲

۱۳

۱۴

۱۶

۱۹

۲۰

۲۶

۲۸

۲۸

۲۹

۱ مرور مفاهیم پایه و معادلات

شرایط تعادل

تعادل گرمایی

تعادل مکانیکی

تعادل شیمیایی

خواص ریاضیاتی U و S

معادله گیبس - دوهم

سایر معادلات پایه

اصل کمینه انرژی درونی

پتانسیل شیمیایی یک جزء در مخلوط

کمیت‌های مولی جزئی

فوگاسیته

سیالات آرمانی و غیر آرمانی

گاز آرمانی

محلول آرمانی

۳۱	محلول غیرآرمانی
۳۲	ضریب فعالیت
۳۳	رابطه γ_i و γ_i^H
۳۳	مشتق‌های دما و فشار γ_i
۳۴	مدلهای ضریب فعالیت
۳۴	معادلات ضریب فعالیت مارگولس
۳۵	معادلات ضریب فعالیت ونلار
۳۵	ضرایب فعالیت محلول معمولی اسکچرد - هیلدبراند
۳۷	ضرایب فعالیت محلول پلیمری فلوری - هاگینز
۳۷	تبدیل لژاندر
۴۱	تبدیل ژاکوبین
۴۵	روابط ماکسول
۴۵	مثالها و بسط تئوری
۵۹	مسائل
۶۳	مراجع

۶۵	۲ تئوری عمومی تعادل فازي و پدیده‌های برگشت‌ناپذیر در مخازن
۶۶	شرایط تعادل تحت تأثیر جاذبه
۷۰	شرایط تغییر قابل ملاحظه ترکیب
۷۵	شرایط تعادل برای فصل مشترکهای انحنا دار
۷۹	اثر انحنا بر فشار اشباع: تراکم و تبخیر در محیط متخلخل
۸۳	فشار بخار مواد خالص
۸۴	تتر ترنسوندگی
۸۶	تتر محیط متخلخل بر رفتار فازي
۸۷	پدیده‌های برگشت‌ناپذیر
۸۹	شدت تولید آنتروپی
۹۶	نفوذ گرمایی و تشکیل وزنی در یک بعد
۹۷	نسبت نفوذ گرمایی، k_T
۱۰۳	جابه‌جایی گرمایی
۱۰۹	جابه‌جایی آزاد (یا طبیعی) و نفوذ در محیط متخلخل
۱۰۹	مثالها و بسط تئوری

۱۲۰	مسائل
۱۲۷	مراجع
۱۴۹	۳ نمایش رفتار و خواص سیالات مخزنی با معادله حالت
۱۵۰	نمایش رفتار حجمی و فازی با معادلات حالت
۱۶۰	شکل جبری معادلات درجه سوم
۱۶۱	معادله حالت پنگ - رابینسون
۱۶۶	مواد خالص
۱۶۹	مخلوطهای چند جزئی
۱۷۲	رفتار فازی مخلوطهای با اجزای مشخص
۱۷۳	رفتار فازی و خواص حجمی سیالات مخزن
۱۸۲	رفتار فازی آب و مخلوطهای آب - هیدروکربن
۱۸۳	معادله حالت تجمع
۱۸۵	حل معادله حالت تجمع
۱۹۱	تراکم پذیری همدمای دوفازی
۱۹۶	تراکم پذیری هم آنروپی دوفازی و سرعت صوت دوفازی
۲۰۲	سرعت صوت دوفازی
۲۰۶	سرعت صوت تک فازی و تغییر دما بر اثر انبساط
۲۱۲	گرم و سرد شدن بر اثر انبساط
۲۱۸	مثالها و بسط تئوری
۲۳۱	مسائل
۲۳۶	مراجع
۲۴۱	۴ تعادل، پایداری و بحرانی بودن
۲۴۲	محاسبات فلش دوفازی
۲۴۴	روش جایگزینی متوالی
۲۴۸	روش نیوتن
۲۵۱	روش های دیگر
۲۵۳	تحلیل سطح انرژی آزاد گیس
۲۵۸	تحلیل فاصله صفحه مماس
۲۶۸	نمونه فلش چندفازی و تحلیل پایداری

۲۷۱	کمینه سازی مستقیم انرژی آزاد گیبس در فلش چندفازی
۲۷۶	تحلیل پایداری و حد پایداری
۲۷۶	تحلیل پایداری سیستم تک-جزئی
۲۷۷	ضوابط پایداری بر اساس آنتروپی
۲۸۲	معیارهای پایداری بر اساس انرژی درونی
۲۸۶	تحلیل پایداری سیستم دو-جزئی
۲۸۸	تحلیل پایداری مختلط‌های چندجزئی
۲۹۷	رابطه جایگزین U^R
۳۰۰	تحلیل بحرانی بودن
۳۰۵	سیال تک-جزئی
۳۰۵	سیال دو-جزئی
۳۰۶	سیال چندجزئی
۳۰۸	روش دیگر محاسبه نقطه بحرانی
۳۱۳	سیال تک-جزئی
۳۱۳	سیال دو-جزئی
۳۱۴	سیال سه-جزئی
۳۱۶	مثالها و بسط تئوری
۳۲۳	مسائل
۳۲۹	مراجع
۳۴۱	۵ ترمودینامیک رسوب واکس و آسفالتین
۳۴۲	رسوب واکس
۳۴۶	مدل محلول جامد
۳۴۷	مدل فاز چندجامدی
۳۵۰	خواص نقطه ذوب
۳۵۰	دمای نقطه ذوب
۳۵۱	آنتالپی ذوب
۳۵۲	ظرفیت گرمایی ذوب
۳۵۲	خواص بحرانی و ضریب بی‌مهرگی
۳۵۵	ترکیب واکس
۳۵۶	تأثیر فشار بر رسوب واکس

۳۵۷	اثر ترکیب درصد (نسبت اجزای سازنده) بر رسوب واکس
۳۵۹	رسوب آسفالتین
۳۶۵	انرژی آزاد گیس استاندارد مایسلی شدن
۳۶۶	انرژی آزاد گیس انتقال مولکولهای آسفالتین
۳۶۸	انرژی آزاد تغییر شکل مولکولهای آسفالتین
۳۶۹	انرژی آزاد فصل مشترک تشکیل هسته آسفالتین
۳۶۹	انرژی آزاد انتقال مولکولهای رزین
۳۷۱	انرژی آزاد جذب رزین ها
۳۷۲	انرژی آزاد گیس تغییر شکل رزین
۳۷۳	انرژی آزاد گیس فاز مایع
۳۷۶	انرژی آزاد گیس فاز رسوب یافته
۳۷۷	انرژی آزاد گیس مایع و سیستم رسوب یافته و تعادل
۳۷۸	پارامترهای مدل مایسلی شدن
۳۷۸	آنتالپی جذب
۳۷۸	کشش فصل مشترک بین آسفالتین مایع و رسوب نفت خام
۳۷۹	انرژی آزاد گیس تجمع
۳۷۹	پارامترهای مولکولی آسفالتین و رزین
۳۸۲	نتایج مدل مایسلی شدن
۳۸۷	مثالها و بسط تئوری
۴۰۰	مسائل
۴۰۲	مراجع
۴۰۹	نمایه
۴۱۵	واژه نامه
۴۲۱	درباره نویسنده
۴۲۳	فهرست مقالات

مقدمه

ترمودینامیک، از طریق مطالعه فازهای توده و فصل مشترک بین فازها، به فهم و شکل‌بندی مجموعه وسیعی از مسایل، از تولید انرژی هیدروکربنی، اجسام صلب و اجسام نرم گرفته تا تغییرات آب و هوا، بیماری آلزایمر، ستاره‌ها و سیاه‌چال‌ها، کمک شایانی می‌کند. کتاب حاضر به صورت جامع ترمودینامیک تعادلی فازها را بررسی می‌کند. در ادامه به صورت محدود و ساده بخش‌هایی از ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر و ترمودینامیک فصل مشترک‌ها را با استفاده از مفاهیم کلاسیک پایداری، بحرانی‌بودن، و اثر انحنا و جاذبه بر تعادل در سیستم‌های چندجزئی پوشش می‌دهد. برای شرح و بسط مجموعه وسیع‌تری از مسایل مربوط به کاربردهای ترمودینامیک در مهندسی نفت و مهندسی شیمی، تابع انرژی آزاد گیبس در این کتاب انتخاب و استفاده شده است.

لازم است از علاقه و زحمات دکتر روح‌اله فرج‌زاده برای ترجمه فارسی این کتاب تشکر کنم. ترجمه و هماهنگ کردن جملات و آهنگ متن با متن اصلی یک کتاب علمی، با حجم زیادی از معادلات و عبارات فنی، کار ساده‌ای نیست. دکتر فرج‌زاده دانش‌پژوهی جدی و پژوهشگری واقعی است. پایان‌نامه دکترای وی برای اولین بار اثر جاذبه در فرآیندهای ذخیره‌سازی دی‌اکسیدکربن را بنیان نهاده و اهمیت آن در تزریق دی‌اکسیدکربن به مخازن شکافدار را نشان می‌دهد. در هر دو حالت فرآیند تزریق دی‌اکسیدکربن موثرتر از پیش‌بینی‌های مدل‌های موجود می‌باشد. در آینده شاهد کارهای علمی بزرگتری از این محقق خواهیم بود.

عبدالله فروزانگر

اکتبر ۱۲، ۲۰۱۰، پالو آلتو

فهرست علائم

A	=	انرژی آزاد هلمولتز
A	=	$(aP / R^2 T^2)$
$\mathcal{A}$	=	مساحت سطحی
a	=	پارامتر جذب معادله حالت
a	=	سرعت صوتی
a	=	مساحت واحد سطح هسته مایسلی که برابر با $4\pi R^2 / n_2$ می باشد:
		R شعاع هسته مایسلی و n_2 تعداد مولکولهای جذب شده رزین بر
		روی هسته مایسلی می باشند.
a_p	=	مساحت سطح مقطع موثر مولکول رزین
a_o	=	سطح تماس مولکول رزین بر روی سطح هسته مایسلی
B	=	(aP / RT)

b	=	پارامتر هم‌حجم در معادله حالت
c	=	تعداد اجزاء
c	=	ثابت انتقال حجم
C_l	=	تراکم‌پذیری هم‌دما
C_s	=	تراکم‌پذیری هم‌آنتروپی
C_v	=	تعداد فازهای جامد
C_p	=	ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت
C_v	=	ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت
C''	=	ضریب عبارت نفوذ فشار
C'	=	ضریب عبارت نفوذ گرمایی
C''	=	ضریب عبارت نفوذ مولکولی
D	=	ضریب نفوذ مولکولی
D	=	ضخامت پوسته مایسل
d	=	دیفرانسیل
d_{-}	=	تغییر بی‌نهایت کوچک
$\bar{E}_i$	=	خاصیت مولی جزئی جزء i
e	=	انیس‌پذیری گرمایی
F	=	مولهای فروری
F'	=	درجه آزادی
f	=	فرگاسیت
G	=	وزن گاز: $(M / 29)$
G	=	انرژی آزاد گیبس
g	=	شتاب جاذبه
g	=	انرژی آزاد گیبس مولی
$\bar{G}_i$	=	انرژی آزاد گیبس مولی جزئی
H	=	انتالپی

H	=	ارتفاع
$\bar{H}_i$	=	آنتالپی مولی جزئی جزء i
h	=	آنتالپی مولی
h^*	=	آنتالپی مولی گاز آرمانی
i	=	اندیس جزء در مخلوط
J	=	انحنا
J	=	ژاکوبین
$\bar{J}_i$	=	شار نفوذ جزء i
$\bar{J}_i^s$	=	شار آنتروپی جزء i
K	=	ثابت تجمع
K	=	رسانایی گرمایی
K_i	=	نسبت تعادلی جزء i
k_T	=	درجه نفوذپذیری
k_T	=	ثابت بولتزمان ($1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)
k_T	=	نسبت نفوذ گرمایی
L	=	طول ویژه مولکول
L	=	کسر مولی فاز مایع
M	=	جرم مولکولی
$\bar{M}$	=	جرم متوسط مولکولی
m	=	جرم
m_a	=	نسبت حجم مولکولی آسفالتین به نفت بدون آسفالتین
m_r	=	نسبت حجم مولکولی رزین به نفت بدون آسفالتین
N_A	=	عدد آووگادرو (6.02217×10^{23})
N	=	تعداد مول‌ها
n	=	تعداد مول‌های مخلوط
n_T	=	تعداد کل مول‌های مخلوط

n_i	=	تعداد مول‌های جزء i
$\underline{n}$	=	$(n_1, n_2, \dots, n_i)$
n	=	$(n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_i)$
n_1	=	تعداد مولکولهای آسفالتین در هسته مایسلی
n_2	=	تعداد مولکولهای رزین در پوسته حلالپوشی
P	=	فشار
P	=	پازاکور
P	=	فشار موئینگی
P^l	=	فشار نقطه ذوب
p	=	تعداد فازها، تعداد زیرسیستم
Q	=	کمیت گرمایی
$\bar{q}^{cond}$	=	شار انرژی در اثر جابه‌جایی
R	=	ثابت گاز: $[8.3144 \text{ J/(gmole.K)} = 82.0567 \text{ (atm.cm}^3\text{)/(mol.K)} = 10.73 \text{ (psia.ft}^3\text{)/(lbmole.R)}]$
R	=	شعاع هسته مایسلی
r	=	شعاع حباب یا قطره
S	=	درجه اشباع
S	=	آنترپی
$\bar{S}_i$	=	آنترپی مولی جزئی
s	=	آنترپی مولی
T	=	دما
T^l	=	دمای نقطه ذوب
U	=	انرژی درونی
$\bar{U}_i$	=	انرژی درونی مولی جزئی
u	=	انرژی درونی مولی
V	=	حجم

V	=	کسر حجمی فاز گاز
V	=	حجم مولکولی
$\bar{V}_i$	=	حجم مولی جزئی جزء i
v	=	حجم ویژه
v	=	حجم مولی
$\bar{v}$	=	بردار سرعت
$\bar{v}_x$	=	بردار سرعت در جهت x
W	=	عرض
W	=	کار
ω	=	کسر جرمی
x	=	محور x
x	=	کسر مولی (اغلب در فاز مایع)
$\underline{x}$	=	$(x_1, x_2, \dots, x_c)$
x	=	$(x_1, x_2, \dots, x_{c-1})$
y	=	کسر مولی (اغلب در فاز بخار)
$\underline{y}$	=	$(y_1, y_2, \dots, y_c)$
y	=	$(y_1, y_2, \dots, y_{c-1})$
Z	=	ضریب تراکم پذیری
z	=	جهت عمودی، مثبت به طرف بالا
z	=	کسر مولی کل
$\underline{z}$	=	$(z_1, z_2, \dots, z_c)$
z	=	$(z_1, z_2, \dots, z_{c-1})$
α	=	کسر مولی فاز بخار
α	=	پارامتر وابسته به دمای a در معادله حالت
α	=	ضریب نفوذ گرمایی (برای مخلوط دوتایی، $(\alpha = k_T / (x_1 x_2))$)
γ	=	ضریب فعالیت، متقارن

γ^*	=	ضریب فعالیت، غیر متقارن
δ	=	ضریب برهم کنش
δ	=	پارامتر حلالیت
δ_{jk}	=	تابع دلتای دیراک. $+1$ if $j = k$, 0 if $j \neq k$
Δ	=	تغییر متغیر از یک حالت به حالت دیگر
$\Delta G^{(m)}$	=	انرژی آزاد گیبس استاندارد مایسلی شدن
$\Delta h''$	=	آنتالپی تشکیل دیمر
$\Delta s''$	=	آنتروپی تشکیل دیمر
$\Delta h'$	=	آنتالپی ذوب
η	=	چگالی مولی
θ	=	زاویه برخورد
λ	=	ضریب مثبت
μ	=	پتانسیل شیمیایی. به ازای هر مول یا مولکول
$\bar{\mu}$	=	μ/M به ازای هر مول
μ	=	گرانروی یا ویسکوزیته
μ	=	ضریب ژول - تامسون
π	=	3.14159...
π	=	فشار اسمزی
ρ	=	چگالی جرمی سیال
σ	=	تولید آنتروپی بر واحد زمان بر واحد حجم
σ	=	کشش فصل مشترک
$\tilde{\tau}$	=	تنسور تنش
τ_{ij}	=	تنش در صفحه ij
Φ	=	کسر حجمی
φ	=	ضریب فوگاسیته
ϕ	=	کسر تخلخل؛ اغلب به صورت کسر

ψ	=	$v_x = -\partial\psi/\partial z$ ، تابع جریان،
ψ_m	=	$\rho v_x = -\partial\psi_m/\partial z$ ، تابع جریان تعدیل شده،
Ω_a''	=	ثابت پارامتر a در معادله حالت
Ω_b''	=	ثابت پارامتر b در معادله حالت
ω	=	ضریب بی مرکزی

I	فاز I
II	فاز II
'	اندیس فاز
''	اندیس فاز
''	حالت استاندارد
°	حالت مرجع
∞	فصل مشترک مسطح
∞	رقت بی نهایت
*	حالت استاندارد رقت بی نهایت
b	جاب
f	نقطه ذوب
G	گاز
GL	گاز - مایع
(k)	تبدیل لژاندر درجه k
LS	مایع - جامد
L_1	فاز مایع
L_2	فاز مایع ثانویه یا دوم
L	مایع
S	جامد

tp	دوفازی
$\rightarrow$	بردار
$\dots$	تنسور

زیروندها

$'$	حالت مونومری
a	آسفالتین
b	فاز توده
c	بحرانی
i	اندیس محور، مثلاً محور x
i	اندیس جزء
j	اندیس محور، مثلاً محور y
j	اندیس فاز
k	مشتق نسبت به عدد متغیر k
kk	مشتق دوم نسبت به عدد متغیر k
r	کاهش یافته، نسبت به مقدار بحرانی
r	روزین
x	مشتق نسبت به متغیر x ؛ x می‌تواند P ، T ، V یا هر متغیر دیگری باشد
∇	گرادیان
$\nabla \cdot$	دیورژانس
$\nabla \times$	کرل