

مدل‌سازی رفتار فازی مخلوط دوتایی نفت سنگین / بیتومن و حلال

فاطمه کیوانی، محمدجواد امانی* و عظیم کلانتری اصل

گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۲۷

چکیده

روش‌های رایج تولید در مخازن نفت سنگین به دلیل ویسکوزیته بالای نفت پاسخ‌گو نیست. بنابراین، روش‌های جدیدی مانند ES-SAGD و VAPEX برای تولید از این مخازن ابداع شده‌اند که باعث کاهش ویسکوزیته نفت می‌شوند. در این روش‌ها، تزریق حلال باعث رقیق شدن و ایجاد یک مخلوط پیچیده و نامتقارن می‌شود. مطالعه رفتار فازی نفت به علت تنوع اجزاء موجود در آن به‌تنهایی امری دشوار است و این مسأله با افزودن حلال به سیستم پیچیده‌تر می‌شود. در نظر گرفتن نفت سنگین به‌عنوان یک شبه جزء و بررسی خصوصیات ترموفیزیکی مخلوط آن با حلال به‌عنوان یک مخلوط دوتایی یکی از راه‌های ساده‌سازی مسأله است. در این مطالعه بیش از ۱۰۰۰ داده آزمایشگاهی از انواع نفت سنگین/بیتومن و حلال‌های مختلف هیدروکربنی و غیرهیدروکربنی جمع‌آوری و مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به دمای آزمایش داده‌ها به دو دسته کمتر و بیشتر از دمای بحرانی حلال تقسیم شدند. مدل‌سازی رفتار فازی مخلوط به‌صورت یک مخلوط دوتایی با استفاده از معادله حالت پنگ-رابینسون پیشرفته انجام شد. میزان‌سازی معادله حالت به منظور تطبیق با داده‌های تجربی از طریق بهینه‌سازی ضریب برهم‌کنش دوتایی (k_{ij}) انجام شد. نتایج بررسی نشان داد که فرض مخلوط دوتایی می‌تواند به‌عنوان یک راهکار عملی برای تولید نمودارهای فشار-ترکیب درصد مورد استفاده قرار گیرد. مقادیر بهینه k_{ij} و دو رابطه تجربی برای تخمین آن با توجه به نسبت بی‌بعد T_{co}/T_{cs} (دمای بحرانی نفت به دمای بحرانی حلال) پیشنهاد شد. مدل ساخته شده با استفاده از k_{ij} ‌های پیشنهادی انحراف متوسط حدود ۱۳٪ را نسبت به داده‌های تجربی نشان می‌دهد. ذکر این نکته ضروری است که در مخلوط نفت سنگین/بیتومن و حلال ایجاد حالت سه فازی مایع-مایع-بخار نیز محتمل است اما با توجه به قانون فازهای گیبس با وجود دو جزء و سه فاز در سیستم درجه‌ی آزادی برابر یک بوده و تشخیص تغییر فشار حالت سه فازی برای مدل ممکن نیست.

کلمات کلیدی: ازدیاد برداشت، نفت سنگین، حلال، مخلوط دوتایی، VAPEX.

مقدمه

سبک غنی از حلال و یک فاز سنگین غنی از آسفالتین می‌شود [۱۴]. آسفالتین یکی از اجزاء نفت خام است که در ترکیبات آروماتیکی مانند تولوئن حل می‌شود اما در حلال‌های پارافینی قابل حل نیست. بنابراین با افزودن نرمال آلکان به نفت، آسفالتین تمایل به جدا شدن از نفت و ایجاد یک فاز سنگین را دارد [۱۵]. حلالیت آسفالتین با افزایش تعداد کربن‌ها در حلال هیدروکربنی از ۳ تا ۷ افزایش و برای حلال‌های با تعداد کربن بیشتر از ۱۰ به تدریج کاهش می‌یابد [۱۶-۲۰]. از سوی دیگر در برخی موارد ارزش حلال استفاده شده بیشتر از نفت است و بازده عملیات به میزان حلال بازیابی شده وابسته است [۴ و ۲۱]. با این حال انتخاب حلال مناسب به خصوصیات نفت [۲۲] و شرایط عملیاتی وابسته است.

با توجه به آنچه گفته شد، ضرورت مطالعه رفتار فازی نفت سنگین در حضور حلال مشخص می‌شود. تاکنون چندین محقق به صورت آزمایشگاهی به بررسی این موضوع پرداخته‌اند. در عمل به کارگیری روش آزمایشگاهی برای انواع نفت‌ها در حضور حلال‌های مختلف ممکن نیست. بنابراین ارائه مدلی واحد برای توضیح این رفتار ضروری به نظر می‌رسد. بررسی رفتار فازی با مشخصه‌سازی نفت انجام می‌شود. منظور از مشخصه‌سازی، تقسیم نفت به تعدادی شبه جزء و نسبت دادن خواص بحرانی مناسب به هر یک از آن‌ها است. وجود تعداد زیاد اجزاء موجود در نفت خام، شناسایی دقیق و جزء به جزء آن را غیر ممکن می‌سازد. اما با استفاده از یک رویکرد ساده‌تر نفت می‌تواند به عنوان یک شبه جزء در نظر گرفته شود. در چنین روشی، مخلوط نفت سنگین/بیتومن و حلال به عنوان یک مخلوط دوتایی مطرح می‌شود.

به‌طور کلی مخازن نفتی را می‌توان به دو دسته معمول و غیرمعمول تقسیم‌بندی کرد. تولید از مخازن غیرمعمول با روش‌های رایج و متداول ممکن نیست و این امر به دلیل ویژگی‌های خاص نفت در آن‌ها است. مخازن نفت سنگین نمونه‌ای از مخازن غیرمعمول هستند. در سال‌های اخیر، میزان تولید از مخازن معمول نفت کاهش یافته و به این دلیل تولید نفت از مخازن غیرمعمول مورد توجه قرار گرفته است [۱-۴]. حدود ۶ تریلیون بشکه از ذخایر نفت در جای دنیا غیرمعمول هستند [۵]؛ در حالی که ذخیره‌ی مخازن معمول یک تریلیون بشکه است [۶]. بنابراین نمی‌توان از تولید نفت آن‌ها چشم‌پوشی کرد. در مخازن نفت سنگین ویسکوزیته بالای نفت، تولید آن را با مشکل مواجه می‌کند [۱، ۲، ۴ و ۷]. به همین دلیل روش‌های متفاوت دیگری هم‌چون SAGD^۱ و VAPEX^۲ برای بهره‌برداری از این مخازن پیشنهاد می‌شود [۸-۱۱]. این روش‌ها یا به صورت حرارتی و یا با رقیق کردن نفت با استفاده از حلال موجب افزایش تولید می‌شوند [۱، ۷، ۱۰، ۱۲ و ۱۳]. SAGD یک روش حرارتی است که در آن با حفر دو چاه افقی با فاصله عمودی حدود ۵ m بخار آب از چاه بالایی تزریق می‌شود. تزریق بخار ضمن کاهش ویسکوزیته نفت، در اثر گرانش، نفت را به سمت چاه پایینی می‌راند و منجر به تولید آن می‌شود [۵]. VAPEX در مفهوم، مشابه SAGD عمل می‌کند اما یک روش غیرحرارتی است. در این روش بخار یک حلال در تماس با نفت قرار می‌گیرد. به این ترتیب، نفت رقیق شده و ویسکوزیته آن کاهش می‌یابد و در اثر گرانش از چاه پایینی تولید می‌شود. مسأله‌ای که در روش‌های تزریق حلال وجود دارد، انتخاب درست نوع حلال است. بدیهی است که یک حلال واحد نمی‌تواند برای انواع نفت‌های سنگین مورد استفاده قرار گیرد و پس از افزودن حلال، رفتار سیستم دچار تغییرات اساسی می‌شود. افزودن حلال به نفت سنگین باعث ایجاد یک فاز

1. Steam Assisted Gravity Drainage
2. Vapor Extraction

تابع آلفای اصلاح شده برای پیش‌بینی رفتار فازی نفت سنگین لوییدمینستر در حضور پروپان و نرمال بوتان بهره بردند. آن‌ها با استفاده از رابطه سوریده نقطه جوش نرمال نفت را با توجه به وزن مخصوص و وزن مولکولی آن به‌دست آوردند و برای محاسبه خصوصیات بحرانی نفت از روابط کسلر-لی بهره بردند. آن‌ها برای محاسبه k_{ij} نفت-پروپان از رابطه ارائه شده قبل [۲۵] استفاده کردند و رابطه جدیدی برای نفت-نرمال بوتان پیشنهاد نمودند. این روابط برای محاسبه فشار اشباع و ضریب تورم مخلوط سه تایی پروپان-بوتان-نفت سنگین مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دقت مدل ارائه شده با نزدیک شدن به دمای بحرانی حلال کاهش می‌یابد. زیراهمی و همکارانش [۲۷] برای بررسی حلالیت دی‌اکسیدکربن در انواع بیتومن از معادله حالت تجمعی استفاده کردند و برای محاسبه بخش فیزیکی از معادله SRK بهره بردند. آن‌ها بیتومن را به‌عنوان یک شبه جزء در نظر گرفته و خصوصیات مورد نیاز معادله حالت را با استفاده از روابط ریاضی و الصحاف برای آن محاسبه نمودند. مدل ارائه شده به‌خوبی قادر به پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی حلالیت دی‌اکسیدکربن در انواع بیتومن بود.

با توجه به تنوع اجزاء موجود در نفت خام این سوال اساسی مطرح می‌شود که آیا در نظر گرفتن نفت به‌عنوان تنها یک شبه جزء و مدل‌سازی رفتار فازی مخلوط آن با حلال به‌صورت یک مخلوط دوتایی می‌تواند به‌عنوان یک راهکار عملی مورد استفاده قرار گیرد؟ هدف از انجام این مطالعه ابتدا پاسخ دادن به این سوال و در صورت مثبت بودن پاسخ، ارائه یک الگوی واحد جهت انجام مراحل بعدی مدل‌سازی است. منظور از مدل‌سازی رفتار فازی استفاده از معادله حالت برای تعیین مرز فازهای در حال تعادل، محاسبه فشار اشباع، مقدار و نقطه آغاز رسوب آسفالتین پس از افزودن حلال به نفت سنگین است.

مطالعه درباره خصوصیات نفت سنگین و حلال، نخستین بار توسط ژاکوب و همکارانش و با اندازه‌گیری ویسکوزیته نوعی بیتومن اشباع از گاز انجام شد [۱۰]. پس از آن مطالعات آزمایشگاهی و مدل‌سازی‌های بیشتری در این زمینه صورت گرفت که اکثر آن‌ها بر حلال‌های سبک تمرکز دارند و حلال‌های هیدروکربنی سنگین‌تر، کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰ و ۲۴]. موارد معدودی را می‌توان یافت که در آن‌ها نفت به‌عنوان تنها یک شبه جزء در محاسبات شرکت می‌کند. لی و یانگ [۲۵] با در نظر گرفتن نفت سنگین به‌عنوان یک شبه جزء مستقل، رفتار فازی نفت سنگین لوییدمینستر را در حضور دی‌اکسیدکربن و پروپان مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها از رابطه سوریده برای محاسبه نقطه جوش نرمال نفت به‌صورت تابعی از وزن مولکولی و وزن مخصوص و از روابط کسلر-لی برای تعیین خصوصیات بحرانی نفت استفاده کردند. آن‌ها همچنین براساس داده‌های آزمایشگاهی روابطی برای محاسبه ضریب برهم‌کنش دوتایی (k_{ij}) نفت-دی‌اکسیدکربن و نفت-پروپان با استفاده از معادله حالت پنگ-رابینسون به‌همراه تابع آلفای اصلاح شده پیشنهاد کردند. این روابط برای دی‌اکسیدکربن براساس نسبت دمای آزمایش به دمای بحرانی (دمای کاهش یافته)، وزن مخصوص و ضریب بی‌مرکزی نفت تعریف شد. آن‌ها دریافتند که ضریب برهم‌کنش نفت-پروپان به وزن مخصوص و ضریب بی‌مرکزی وابستگی چندانی ندارد و رابطه تجربی را براساس دمای کاهش یافته ارائه دادند. برای هر دو حلال دی‌اکسیدکربن و پروپان مقدار ضریب برهم‌کنش با دما رابطه عکس داشت. آن‌ها سپس مدل ارائه شده را با داده‌های رفتار فازی مخلوط پروپان-دی‌اکسیدکربن-بیتومن آتاباسکا ارزیابی کردند. مدل ارائه شده با استفاده از این روابط تطبیق مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی داشت. لی و یانگ [۲۶] همچنین از معادله حالت پنگ-رابینسون به‌همراه عبارت انتقال حجم و

غیرهیدروکربنی در دماهای کمتر و بیشتر از دمای بحرانی حلال مورد ارزیابی قرار گرفت. خصوصیات کلیدی برای انواع نفت‌ها شامل وزن مولکولی و وزن مخصوص جمع‌آوری و برای تخمین خصوصیات بحرانی آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. در این داده‌ها انواع بیتومن شامل آتاباسکا، کلدلیک، پیس‌ریور، فنگ‌چنگ ABVB^۳ و واباسکا و انواع نفت سنگین شامل لوییدمینستر، لیندبرگ، فرگ‌لیک، زواتا و نفت سنگین ونزوئلا را می‌توان یافت. محدوده فشار و دما برای داده‌های آزمایشگاهی به ترتیب ۲ تا ۲۲۰۰۰ kPa و ۳/۹- تا ۳۸۱ °C است. هم‌چنین، وزن مولکولی نفت ۴۰۰ تا ۵۹۷/۳ g/mol و وزن مخصوص آن ۰/۸۹۱۲ تا ۱/۰۷۴ است.

مدل‌سازی

نمودار فازی مخلوط‌های دوتایی

در نفت خام شمار زیادی از اجزاء هیدروکربنی و غیرهیدروکربنی را می‌توان یافت. همین امر بررسی رفتار فازی نفت را با مشکلاتی مواجه می‌کند. افزودن حلال به این ترکیب پیچیده نیز دشواری مطالعه آن را چند برابر خواهد کرد. شرکت دادن نفت به‌عنوان تنها یک شبه جزء در محاسبات و در نظر گرفتن مخلوط نفت و حلال به‌عنوان یک مخلوط دوتایی هر چند یک فرض ساده‌شونده است اما یک روش کاربردی برای حل این مشکل محسوب می‌شود. رفتار فازی مخلوط‌های دوتایی توسط ونکونینبرگ و اسکات [۵۹] بررسی شد. آن‌ها چنین مخلوط‌هایی را براساس معیارهایی چون نقاط بحرانی هر یک از اجزاء، وجود یا عدم وجود خطوط سه فازی و محل قرار گرفتن خطوط بحرانی به شش نوع مختلف تقسیم کردند. مخلوط نفت و حلال رفتار فازی مشابه نوع سه در این تقسیم‌بندی نشان می‌دهد.

بدین منظور، معادله حالت درجه سه و کاربردی پنگ-رابینسون پیشرفته^۱ در صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد. لازمه استفاده از معادلات حالت برای یک سیال، مشخص بودن خواص بحرانی هر یک از اجزاء موجود در آن است. این خواص برای حلال به‌عنوان یک جزء خالص مشخص و در دسترس است. برای تعیین خصوصیات بحرانی نفت به‌عنوان یک شبه جزء از روابط تجربی استفاده می‌شود. میزان‌سازی^۲ معادله حالت از طریق بهینه‌سازی ضریب k_{ij} انجام می‌شود. هدف یافتن مناسب‌ترین مقدار این ضریب است به گونه‌ای که مدل ارائه شده کمترین اختلاف را با داده‌های آزمایشگاهی داشته باشد. در این پژوهش داده‌های فشار اشباع از انواع نفت سنگین و بیتومن در حضور حلال‌های مختلف هیدروکربنی (از متان تا نرمال دکان) و غیرهیدروکربنی (مونواکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و نیتروژن) جمع‌آوری شدند. ضریب برهم‌کنش بین مولکولی برای تطبیق داده‌های تجربی با نتایج مدل بهینه‌سازی و بازه مناسب برای هر حلال محاسبه گردید و دو رابطه تجربی جهت تخمین این مقدار پیشنهاد شد. به‌طور خلاصه، این پژوهش اهداف زیر را دنبال می‌کند: ابتدا مخلوط نفت سنگین و حلال در رویکردی ساده‌تر به‌صورت یک مخلوط دوتایی لحاظ شده و میزان دقت این مدل ارزیابی شده است. با این فرض تغییرات ضریب برهم‌کنش بین نفت و حلال و رفتار نفت‌های سنگین مختلف در حضور انواع حلال‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه مراحل مدل‌سازی به تفصیل توضیح داده می‌شود. از این پس از واژه "نفت" به‌جای نفت سنگین یا بیتومن استفاده می‌شود.

داده‌های تجربی

داده‌های تجربی فشار اشباع به شرح جدول ۱ از حدود ۴۰ منبع مختلف جمع‌آوری شد. تعداد ۱۱۴۸ داده از حلال‌های مختلف هیدروکربنی و

1. Advanced Peng-Robinson EoS (APR-EoS)
2. Tuning
3. Athabasca Bitumen Vacuum Bottoms

جدول ۱ خلاصه داده‌های تجربی جمع‌آوری شده

ردیف	نوع نفت سنگین/بیتومن	حلال	مرجع
۱	آتاباسکا	$N_2/CO_1/C_2$	[۲۸]
۲	کلدلیک	C_2/C_1	[۲۹]
۳	کلدلیک	$N_2/CO_1/C_2/C_2$	[۳۰]
۴	کلدلیک	CO_2	[۳۱]
۵	لیندبرگ	CO_2	[۳۲]
۶	کلدلیک	CO_2	[۳۳]
۷	پیس ریور	CO_2	[۳۴]
۸	پیس ریور	C_3	[۳۵]
۹	فنگ چنگ	C_3	[۳۶]
۱۰	ABVB	nC_{10}	[۳۷]
۱۱	لوییدمینستر	C_3	[۳۸]
۱۲	آتاباسکا	C_3	[۳۹]
۱۳	آتاباسکا	CO_2	[۴۰]
۱۴	لوییدمینستر	C_3	[۴۱]
۱۵	فرگ لیک	C_4	[۴۲]
۱۶	نامشخص	C_3	[۱۰]
۱۷	پیس ریور	$nC_3/C_3/C_2/C_1/CO_2$	[۲۱]
۱۸	آتاباسکا	C_3	[۴۳]
۱۹	لوییدمینستر	nC_4/C_3	[۴۴]
۲۰	لوییدمینستر	nC_4/C_3	[۴۵]
۲۱	آتاباسکا	C_1/CO_2	
	ونزولا	C_1/CO_2	[۴۶]
۲۲	آتاباسکا	C_1	[۴۷]
۲۳	لوییدمینستر	CO_2	[۴۸]
۲۴	آتاباسکا	C_3	[۴۹]
۲۵	پیس ریور	C_3	[۵۰]
۲۶	زواتا	CO_2	[۵۱]
۲۷	آتاباسکا	nC_4	[۷]
۲۸	آتاباسکا	CO_2	[۵۲]
۲۹	آتاباسکا	nC_4	[۲۲]
۳۰	WC-B-B3	C_3	[۱۵]
۳۱	کلدلیک	nC_4/CO_2	[۵۳]
۳۲	WC-B-B3	nC_3	[۲۳]
۳۳	کلدلیک	C_3	[۵۴]
۳۴	پیس ریور	CO_2	[۵۵]
۳۵	آتاباسکا	C_2/CO	[۵۶]
۳۶	پیس ریور	$C_2/C_1/CO_2/CO/N_2$	[۵۷]
۳۷	واپاسکا	$C_2/C_1/CO_2/CO/N_2$	[۵۸]

و یا V ، دوفازی $L_2 V$ ، $L_1 V$ و $L_2 L_1$ و حالت سه فاز $L_1 L_2 V$ محتمل است. در دمای بحرانی جزء سبک‌تر یا اندکی بیشتر از آن، شکل کلی نمودار حفظ می‌شود؛ اما در درصدهای بالا از جزء ۱ مرز فازهای V و L_1 از بین رفته و نقطه بحرانی $L_1 = V$ از محور فشار جدا می‌شود. با افزایش دما، ناحیه $L_1 V$ به تدریج کوچک‌تر می‌شود و این روند تا رسیدن به دمای UCEP ادامه می‌یابد (ب). افزایش دمای بیش از UCEP باعث از بین رفتن خط سه فاز می‌شود و در دماهای بالاتر، مرزهای $L_2/L_2 V$ و $V/L_2 V$ به تدریج به سمت هم حرکت می‌کنند و ناحیه بسته $L_2 V$ شکل می‌گیرد (ج). این روند تا رسیدن به دمای بحرانی جزء سنگین‌تر ادامه می‌یابد. انتظار می‌رود که مخلوط نفت و حلال نیز با فرض دوتایی بودن، رفتاری مشابه آنچه توضیح داده شد نشان دهد. یک سیستم در حال تعادل می‌تواند به صورت هم‌زمان دارای چند فاز باشد. در این حالت تعداد متغیرهای شدتی مستقل مورد نیاز برای تعریف سیستم را درجه آزادی می‌نامند که طبق قانون فازهای گیبیس به صورت زیر تعریف می‌شود [۶۰]:

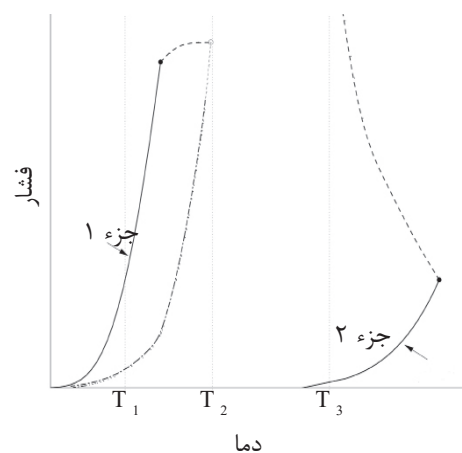
$$F = 2 + n - \pi \quad (1)$$

که در آن F درجه آزادی، N تعداد اجزاء سیستم و π تعداد فازهای در حال تعادل را نشان می‌دهد. مخلوط دوتایی نفت و حلال در حالت سه فاز دارای درجه آزادی یک است. در هر یک از دماهای T_1 تا T_3 به‌علت ثابت بودن دما، فشار مخلوط در حالت سه فاز مقدار ثابتی خواهد بود. بنابراین همان‌طور که در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود حالت سه فاز تنها به صورت یک خط افقی است و مدل قادر به تشخیص تغییر فشار در این ناحیه نیست.

معادله حالت

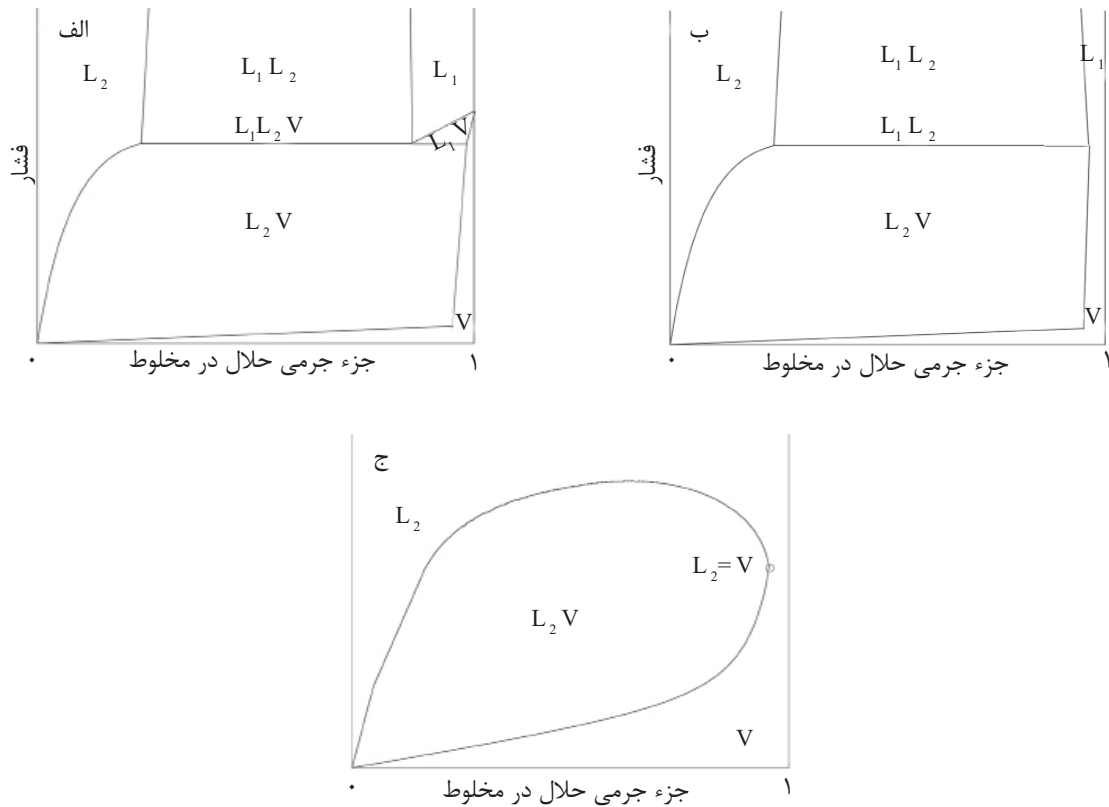
برای پیش‌بینی رفتار فاز مخلوط نفت و حلال مدل‌های مختلفی وجود دارد اما هر یک از آنها با محدودیت‌هایی مواجه هستند [۲۱].

شکل ۱ به صورت شماتیک نمودار فشار-دمای این نوع مخلوط را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود یکی از خطوط بحرانی در این نمودار از نقطه بحرانی جزء سبک‌تر (که آن را جزء ۱ می‌نامیم) آغاز شده و خط سه فاز را در نقطه بحرانی بالایی (UCEP) قطع می‌کند و دیگری از نقطه بحرانی جزء سنگین‌تر (جزء ۲) شروع شده و به نقطه بحرانی مخلوط در فشار بسیار بالا خاتمه می‌یابد.



شکل ۱ نمودار فشار-دمای برای مخلوط‌های دوجزئی نوع سوم براساس تقسیم‌بندی ونکونینبرگ و اسکات (منحنی فشار بخار جزء خالص، - - - - تعادل مایع-مایع-بخار، - - - - تعادل مایع-مایع و مایع-بخار، • نقطه بحرانی جزء خالص، نقطه بحرانی $L_1 = L_2 + V$)

در این نوع مخلوط، خط سه فاز همواره بین نمودارهای فشار-دمای جزء ۱ و ۲ قرار می‌گیرد و حداکثر دمای مورد نیاز برای حالت سه فاز دمای UCEP است. شکل ۲ (الف-ج) به ترتیب در دماهای T_1 تا T_3 تعادل فاز را بیان می‌کند. در این نمودارها، محور افقی ترکیب درصد جزء سبک‌تر و محور عمودی فشار را نشان می‌دهد. L_1 فاز غنی از جزء سبک‌تر در حالت مایع، L_2 فاز غنی از جزء سنگین‌تر در حالت مایع و V فاز بخار است. در دماهای کمتر از دمای بحرانی، جزء سبک‌تر (الف) با توجه به فشار و ترکیب مخلوط هر یک از حالت‌های تک‌فازی L_2 ، L_1



شکل ۲ نمودار فشار- ترکیب درصد مخلوط‌های دوجزئی به ترتیب در دماهای ثابت T_1 تا T_3 براساس مقدار ماده سبک‌تر در مخلوط

بحرانی محاسبه می‌شوند:

$$a = \frac{0.457235 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (۶)$$

$$b = \frac{0.077796 T_c}{P_c} \quad (۷)$$

T_c و P_c به ترتیب دما و فشار بحرانی هستند. معادلات حالت درجه‌ی سه نظیر پنگ-رابینسون در تخمین چگالی فاز مایع دارای ضعف هستند [۱۴]. برای حل این مشکل، پنلوکس [۶۲] نخستین بار مفهوم انتقال حجم را برای معادله SRK مطرح کرد. این مقدار توسط ماتیس [۶۳] برای معادله پنگ-رابینسون به صورت زیر بهبود یافت:

$$v^{cor} = v - c + \delta_c \left(\frac{0.41}{0.41 + \lambda} \right) \quad (۸)$$

$$\lambda = \frac{1}{RT_c} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \quad (۹)$$

v^{cor} حجم مولی تصحیح شده، c و δ_c عبارت‌های مربوط به تصحیح حجم، T_c دمای بحرانی و ρ چگالی است. معادله پنگ-رابینسون با اعمال روابط فوق به منظور بهبود تخمین چگالی مایع را معادله پنگ-رابینسون پیشرفته می‌نامند.

معادلات حالت درجه سه به دلیل سادگی یکی از گزینه‌های مناسب برای مدل‌سازی هستند. معادله حالت پنگ-رابینسون [۶۱] یک معادله کاربردی در صنعت نفت است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (۲)$$

که در آن فشار، R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق، v حجم مولی و a و b به ترتیب عبارت‌های جاذبه و دافعه هستند. α با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (۳)$$

در رابطه بالا T_r دمای کاهش یافته و m تابعی از ضریب بی‌مرکزی (ω) است:

$$\omega < 0.5$$

$$m = 0.37464 + 1.542226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (۴)$$

$$\omega \geq 0.5$$

$$m = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01666\omega^3 \quad (۵)$$

a و b برای اجزاء خالص به صورت تابعی از خصوصیات

نمود. از جمله مهم‌ترین خصوصیات نفت می‌توان وزن مولکولی و چگالی را نام برد. این دو خاصیت از نفت برای تخمین سایر خصوصیات با استفاده از روابط تجربی کافی است. در این مطالعه برای محاسبه خصوصیات بحرانی نفت از روابط تاو [۶۶] استفاده می‌کنیم. این رابطه در شبیه‌سازهایی نظیر WinProp به صورت پیش فرض برای تخمین خصوصیات بحرانی پیشنهاد می‌شود. محدوده داده‌های تجربی جمع‌آوری شده با محدوده مورد اطمینان برای استفاده از این رابطه مطابقت دارد. به علاوه تاو بیان می‌کند که این روابط برای Coal-Tar کاربرد دارند. بنابراین استفاده از آن‌ها برای تخمین خصوصیات بیتومن مناسب به نظر می‌رسد. تاو ابتدا معادلاتی را برای محاسبه خصوصیات بحرانی نرمال آلکان‌ها با تعداد کربن ۱ تا بیش از ۱۰۰ ارائه می‌کند و سپس با استفاده از این مقادیر به تخمین خصوصیات بحرانی برای نفت می‌پردازد.

محاسبات تعادل فاز

یک سیستم را در حال تعادل گویند اگر هیچ تمایلی به تغییر نداشته باشد [۶۷]. محاسبات تعادل فاز در یک سیستم به دو صورت انجام می‌شود: ۱- محاسبه ترکیب و خصوصیات فازهای در حالت تعادل در دما و فشار مشخص؛ ۲- محاسبه شرایط اشباع، برای مثال فشار اشباع در یک ترکیب و دمای مشخص [۶۴]. در فرآیندهای ازدیاد برداشت از مخازن نفت سنگین، افزودن حلال به سیستم باعث برهم خوردن تعادل و ایجاد شرایط تعادلی جدید می‌شود. در سیستم دو جزئی نفت-حلال این تغییرات به صورت‌های تک فاز و تعادل‌های دو فاز مشاهده می‌شوند. تعادل‌های تک فاز به صورت تک فاز مایع سبک و تک فاز مایع سنگین رخ می‌دهد (ایجاد تک فاز بخار در سیستم حاوی نفت سنگین ممکن نیست). تعادل‌های دو فاز به صورت مایع-بخار و مایع سبک-مایع سنگین هستند (مایع سبک فاز غنی از حلال و مایع سنگین فاز غنی از آسفالتین است). پس از

معادلات حالت به صورت نیمه تجربی با استفاده از داده‌های اجزاء خالص به دست آمده‌اند اما می‌توانند برای پیش‌بینی رفتار فازی سیستم‌های چند جزئی نیز مورد استفاده قرار گیرند. این امر با به کار بردن قوانین اختلاط میسر است [۶۴]. عبارت‌های a و b برای مخلوط‌های چند جزئی به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (10)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (11)$$

x_i جزء مولی هر کدام از اجزاء مخلوط و a_{ij} عبارت است از:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (12)$$

k_{ij} در رابطه ۱۲ نشان‌دهنده برهم‌کنش بین جزء i و جزء j است. گائو و همکارانش [۶۵] رابطه ساده زیر را برای محاسبه این کمیت پیشنهاد دادند. برای استفاده از این رابطه تنها به دمای بحرانی اجزاء نیاز خواهیم داشت:

$$1 - k_{ij} = \left[\frac{2\sqrt{T_{Ci} T_{Cj}}}{T_{Ci} T_{Cj}} \right]^n \quad (13)$$

در رابطه بالا، مقدار ضریب n به صورت پیش فرض ۰/۲۷ لحاظ می‌شود [۱۴ و ۲۱].

روابط تجربی

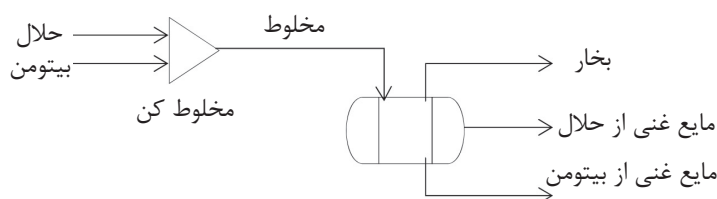
برای پیش‌بینی رفتار فازی یک سیال با استفاده از معادله حالت، گام نخست تعیین خصوصیات بحرانی اجزاء آن سیال است. با در نظر گرفتن مخلوط نفت و حلال به عنوان یک مخلوط دوتایی، باید خصوصیات بحرانی برای هر یک از آن‌ها تعیین گردد. این خصوصیات برای حلال به عنوان یک جزء خالص مشخص و در دسترس است. اما نفت مخلوطی پیچیده از اجزاء مختلف هیدروکربنی و حتی غیرهیدروکربنی است. بنابراین خصوصیات نسبت داده شده به نفت باید نماینده اجزاء مختلف موجود در آن باشد. به این منظور روابط تجربی مختلفی ارائه شده‌اند که با داشتن برخی خصوصیات کلیدی می‌توان سایر مقادیر را با استفاده از آن‌ها تعیین

اجزاء در هر دو فاز سبک و سنگین محاسبه می‌شود. ضریب تراکم‌پذیری برای هر دو فاز با توجه به معادله حالت انتخابی تعیین و سپس فوگاسیته هر فاز محاسبه می‌شود. مقادیر فوگاسیته حاصل برای تعیین حدس جدید نسبت تعادل به کار می‌رود. این روند تا هنگامی که فوگاسیته همه اجزاء در هر دو فاز سبک و سنگین برابر شود، ادامه می‌یابد.

بهینه‌سازی

پس از آن که معادله حالت و خصوصیات بحرانی مورد نیاز آن مشخص گردید، مرحله مدل‌سازی آغاز می‌شود. یک معادله حالت قبل از آن که بتواند رفتار فازی یک سیال را پیش‌بینی کند باید با داده‌های تجربی موجود تطابق داشته باشد. بنابراین پیش از استفاده از معادله حالت باید میزان‌سازی آن انجام شود. به این معنا که پارامترهای دارای بیشترین عدم قطعیت به گونه‌ای بهینه‌سازی شود که نتایج حاصل از محاسبه با معادله حالت کمترین اختلاف را با مقدار تجربی داشته باشد. از میان پارامترهای موجود، k_{ij} ابزار قدرتمندی برای میزان‌سازی معادله حالت است [۶۴ و ۷۰]. سایر پارامترها شامل خصوصیات بحرانی اجزاء هستند که مقدار آنها تقریباً ثابت بوده و چندان قابل تغییر نیست و نمی‌توان از آنها به‌عنوان پارامتر بهینه‌سازی استفاده نمود. این خصوصیات می‌توانند با برآزش داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آیند و مقادیر محاسبه شده، در استفاده از معادله حالت به کار برده شود؛ اما پارامتری که دارای بیشترین عدم قطعیت است و برای میزان‌سازی معادله حالت مورد استفاده قرار می‌گیرد، k_{ij} است. در حالت دوتایی تنها یک k_{ij} بین نفت و حلال وجود دارد.

آن که پارامترهای معادله حالت برای هر جزء در سیستم مشخص شد، مراحل مدل‌سازی به‌صورت زیر ادامه می‌یابد: در حالت دوتایی طراحی سیستم مانند شکل ۳ خواهد بود. نفت سنگین یا بیتومن به‌عنوان یک جزء خالص با درصدهای مختلف حلال مخلوط شده و جریان حاصل از این دو وارد یک جداکننده سه فازی می‌شود. در حضور مقادیر مختلف حلال در سیستم و با توجه به شرایط دما و فشار هر یک از حالت‌های تک فاز مایع، دو فازی مایع-مایع و مایع-بخار ممکن است رخ دهند. هم‌چنین فشار اشباع در درصدهای مختلف حلال و دماهای مختلف مقادیر متفاوتی خواهد داشت. برای محاسبه فشار اشباع درصدهای مختلف حلال به مقدار ثابتی از نفت افزوده می‌شود. سپس فشار اشباع در دما و ترکیب ثابت محاسبه می‌شود (نوع دوم محاسبات شرایط تعادل). در حالت دو فازی مایع-مایع ترکیب هر یک از فازهای موجود در شرایط تعادلی با استفاده از محاسبات فلش و حل معادلات راجفورد-رایس به‌دست می‌آید (نوع اول محاسبات تعادل فازی). محاسبات تعادل دو فازی ممکن است در حالت مایع-بخار و یا مایع-مایع صورت گیرد. در عمل این دو حالت تنها در مقدار حدس اولیه برای ثابت تعادل متفاوت هستند. در تعادل مایع-بخار حدس اولیه از رابطه ویلسون [۶۸] و در حالت مایع-مایع از تحلیل پایداری میکلسن [۶۹] به‌دست می‌آید. برای انجام محاسبات تعادل دو فازی در دما و فشار مشخص، ابتدا باید ترکیب مخلوط و خصوصیات اجزاء آن معین شود. سپس حدس اولیه برای نسبت تعادل محاسبه می‌شود. تعداد مول‌های فاز سبک با حل معادله راجفورد-رایس به‌دست می‌آید. کسر مولی



شکل ۳ طراحی سیستم در حالت دوتایی

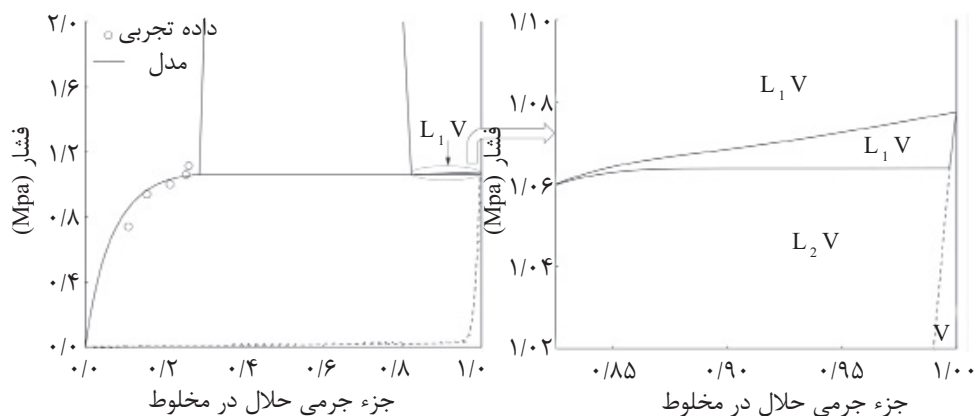
این مقدار به طور مستقیم بهینه‌سازی شد. میانگین مربعات خطا^۱ که از رابطه زیر محاسبه می‌شود به عنوان تابع هدف در نظر گرفته شد. در انجام بهینه‌سازی‌ها مقدار این تابع باید به حداقل برسد.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_{\text{expi}} - P_{\text{modeli}})^2 \quad (14)$$

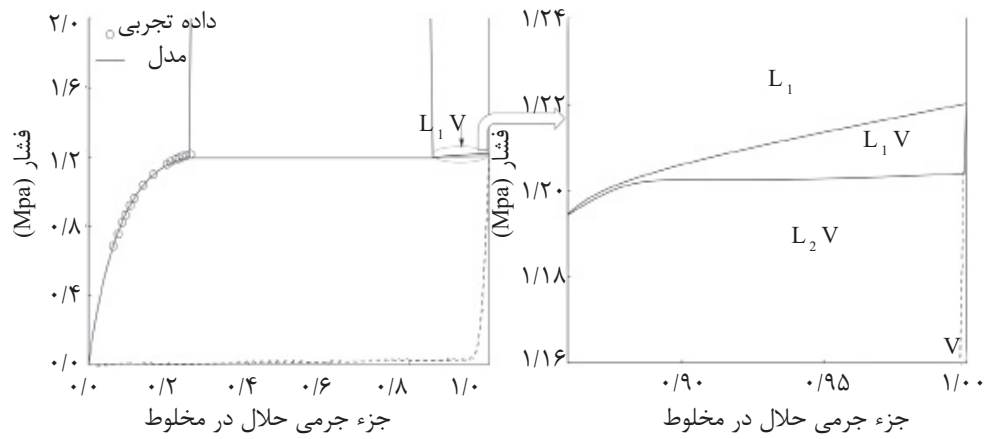
در این رابطه n تعداد داده‌ها و P_{expi} و P_{modeli} به ترتیب مقدار تجربی و نتیجه محاسبه با مدل برای فشار اشباع هستند. کدنویسی‌ها در نرم‌افزار MATLAB انجام شد و برای بهینه‌سازی از دستور fminsearch استفاده گردید.

نتایج و بحث

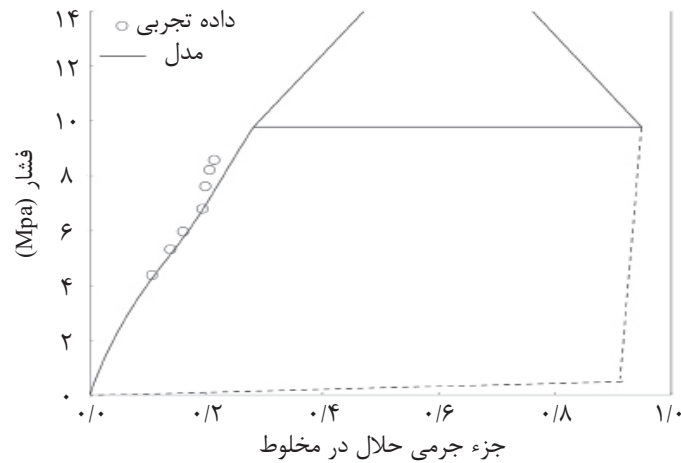
طبق بررسی انجام شده، رفتار سیستم و به تبع آن مقادیر بهینه k_{ij} در دماهای کمتر از دمای بحرانی حلال و بیشتر از آن تفاوت‌هایی را نشان می‌دهند. به همین دلیل به منظور کارایی بهتر مدل ابتدا داده‌ها براساس دما به دو دسته کمتر و بیشتر از دمای بحرانی حلال تقسیم شدند. برای هر مجموعه از داده‌ها، بهینه‌سازی به روش بیان شده در قسمت‌های قبل انجام شد. مقادیر k_{ij} پیشنهادی علاوه بر شرط اختلاف اندک با داده‌های تجربی (داده‌های فشار اشباع یا به عبارت بهتر مرز



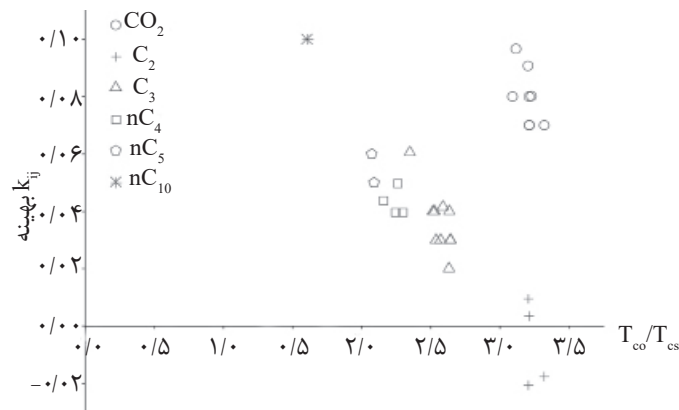
شکل ۴ نتایج مدل‌سازی با استفاده از k_{ij} بهینه برای داده‌های تجربی [۴۰] در دمای ثابت $29/9^\circ\text{C}$ (نفت: بی‌تومن آتاباسکا، حلال: پروپان، دما: کمتر از دمای بحرانی حلال)



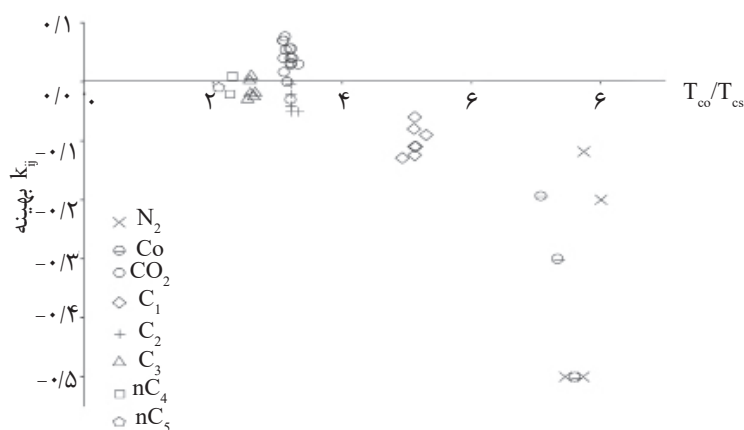
شکل ۵ نتایج مدل‌سازی با استفاده از k_{ij} بهینه برای داده‌های تجربی [۳۵] در دمای ثابت 35°C (نفت: بیتومن پیس‌ریور، حلال: پروپان، دما: کمتر از دمای بحرانی حلال)



شکل ۶ نتایج مدل‌سازی با استفاده از k_{ij} بهینه برای داده‌های تجربی [۳۶] در دمای ثابت 125°C (نفت: بیتومن فنگ‌چنگ، حلال: پروپان، دما: بیشتر از دمای بحرانی حلال)



شکل ۷ مقادیر k_{ij} بهینه نسبت به T_{co}/T_{cs} در دماهای کمتر از دمای بحرانی حلال



شکل ۸ مقادیر k_{ij} بهینه نسبت به T_{co}/T_{cs} در دماهای بیشتر از دمای بحرانی حلال

تعداد کربن‌های حلال حاکی از افزایش حلالیت نفت در نرمال آلکان‌های با تعداد کربن بیشتر است. در فاصله نرمال پنتان تا نرمال دکان (نرمال آلکان‌های هگزان، هپتان، اکتان و نونان) داده‌های تجربی برای فشار اشباع ارائه نشده است. در صورت وجود این داده‌ها می‌توان پیش‌بینی دقیق‌تری از روند حلالیت در فاصله نرمال پنتان تا نرمال دکان ارائه داد. در ناحیه فوق بحرانی نیز روند افزایشی k_{ij} دیده می‌شود. اما این روند از مقادیر منفی برای آلکان‌های سبک‌تر متان و اتان شروع شده و به سمت صفر ادامه می‌یابد. با بررسی شکل‌های ۷ و ۸ می‌بینیم که در برخی موارد برای یک حلال خاص با وجود یکسان بودن نسبت T_{co}/T_{cs} مقدار k_{ij} متفاوت است. این امر به علت اختلاف دمای تجربی رخ می‌دهد. علاوه بر آن روند بهینه‌سازی در دماهای کمتر و بیشتر از دمای بحرانی حلال نیز متفاوت از یکدیگر است. کنتوجرجیس [۷۱] بیان می‌کند که در برخی موارد استفاده از معادلات حالت درجه‌ی سه همراه با قوانین اختلاط و اندروالسی وابستگی k_{ij} به دما را از بین می‌برد. اما دیده می‌شود که مدل دوتایی در لحاظ کردن این ویژگی موفق عمل نمی‌کند. جدول ۲ برای هر حلال با توجه به نسبت T_{co}/T_{cs} مقادیر k_{ij} را نشان می‌دهد. به این معنا که برای هر حلال چنانچه نسبت T_{co}/T_{cs} در بازه ذکر شده قرار گیرد، k_{ij} مقداری بین حداقل و حداکثر پیشنهادی خواهد داشت.

همان‌طور که دیده می‌شود در هر یک از شرایط دمایی، داده‌های مربوط به یک حلال خاص تنها بازه محدودی را پوشش می‌دهند. مقدار k_{ij} برای مخلوط نفت با حلال‌های هیدروکربنی نسبت به حلال‌های غیرهیدروکربنی به صفر نزدیک‌تر است. این امر را می‌توان به علت مشابه‌تر بودن ساختار حلال‌های هیدروکربنی به نفت دانست. تفاوت رفتار مخلوط در دماهای کمتر و بیشتر از دمای بحرانی حلال را می‌توان به وضوح در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده نمود. چنان که در دماهای کمتر از دمای بحرانی حلال مقادیر k_{ij} بهینه غالباً مثبت هستند در حالی که با افزایش دما و رسیدن به ناحیه فوق بحرانی به سمت صفر حرکت می‌کنند. کنتوجرجیس [۷۱] بیان می‌کند که k_{ij} با افزایش دما کاهش می‌یابد؛ زیرا در دماهای بالاتر تأثیر نیروهای بین مولکولی کمتر می‌شود. نتایج فوق این نکته را تأیید می‌کند.

نکته قابل توجه دیگر آن است که در هر دو شرایط دمایی با افزایش تعداد کربن در حلال هیدروکربنی مقدار k_{ij} روند افزایشی را نشان می‌دهد. حضور اتم‌هایی مانند نیتروژن و اکسیژن در ساختار حلال‌های غیرهیدروکربنی علت اصلی تفاوت رفتار آن‌ها با حلال‌های هیدروکربنی است. با صرف نظر کردن از حلال‌های غیرهیدروکربنی، در دماهای کمتر از دمای بحرانی حلال، روند افزایشی k_{ij} با افزایش

جدول ۲ مقدار پیشنهادی k_{ij} بهینه با توجه به نسبت T_{CO}/T_{CS}

شرایط دمایی	بازه قابل اطمینان برای T_{CO}/T_{CS}	حلال	بهینه k_{ij}	
			حداقل	حداکثر
کمتر از دمای بحرانی حلال	۱/۵-۲	نرمال دکان	۰/۱۰۰	۰/۱۰۰
	۲-۲/۵	نرمال پنتان	۰/۰۶۰	۰/۰۵۰
		نرمال بوتان	۰/۰۵۰	۰/۰۴۰
	۲/۵-۳	پروپان	۰/۰۶۱	۰/۰۲۰
	۳-۳/۵	اتان	۰/۰۱۰	-۰/۰۲۰
		کربن دی‌اکسید	۰/۱۵۲	۰/۰۷۰
بیشتر از دمای بحرانی حلال	۲-۴	نرمال پنتان	-۰/۰۱۰	-۰/۰۱۰
		نرمال بوتان	۰/۰۱۰	-۰/۰۲۰
		پروپان	۰/۰۱۰	-۰/۰۳۰
		اتان	-۰/۰۳۰	-۰/۰۵۰
		کربن دی‌اکسید	۰/۰۷۶	۰/۰۰۰
	۴-۶	متان	-۰/۰۰۹	-۰/۰۲۰۰
	۶-۸	نیترژن	۰/۱۱۹	-۰/۰۵۰۰
		کربن مونواکسید	-۰/۱۹۳	-۰/۰۵۰۰

دمای بحرانی حلال بیشتر است (شیب بیشتر رابطه خطی)؛ درحالی‌که در ناحیه فوق بحرانی مقادیر k_{ij} تمایل بیشتری به نزدیک بودن به صفر دارند. باید توجه داشت که نتایج فوق با استفاده از تعداد محدودی از داده‌های تجربی حاصل شده‌اند. بنابراین استفاده از این نتایج تنها در بازه همین داده‌ها قابل اطمینان خواهد بود. با توجه به نتایج به دست آمده مدل‌سازی رفتار فازی با استفاده از k_{ij} بهینه‌ی نفت-حلال نتایج قابل قبولی را ارائه می‌کند. با اعمال k_{ij} بهینه برای هر حلال، در نهایت مقدار متوسط انحراف از مقادیر تجربی حدود ۱۳٪ محاسبه شد. شکل ۱۱ فشار محاسبه شده توسط مدل را نسبت به فشار تجربی برای هر داده نشان می‌دهد. از این میان حداقل و حداکثر خطا به ترتیب مربوط به حلال‌های پروپان و مونواکسید کربن با مقدار ۷ و ۲۴٪ است.

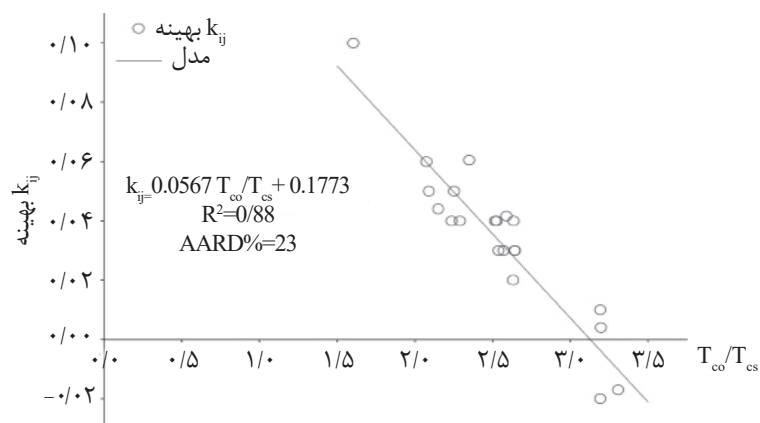
با صرف‌نظر از حلال‌های غیرهیدروکربنی، بهینه‌سازی‌های انجام شده روند خطی را در هر دو شرایط دمایی نشان می‌دهد. با حذف داده‌هایی که مقدار آن‌ها متفاوت از سایرین است در دماهای کمتر از دمای بحرانی حلال، رابطه زیر را خواهیم داشت:

$$k_{ij} = -0.0567 \frac{T_{CO}}{T_{CS}} + 0.1773 \quad (15)$$

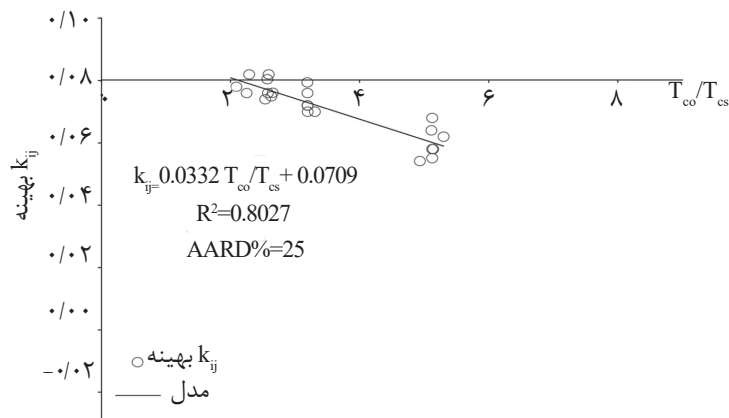
این رابطه با انحراف حدود ۲۳٪ مقادیر بهینه را پیش‌بینی می‌کند. به طریق مشابه برای دماهای بیشتر از دمای بحرانی حلال، رابطه زیر را خواهیم داشت:

$$k_{ij} = -0.0332 \frac{T_{CO}}{T_{CS}} + 0.0709 \quad (16)$$

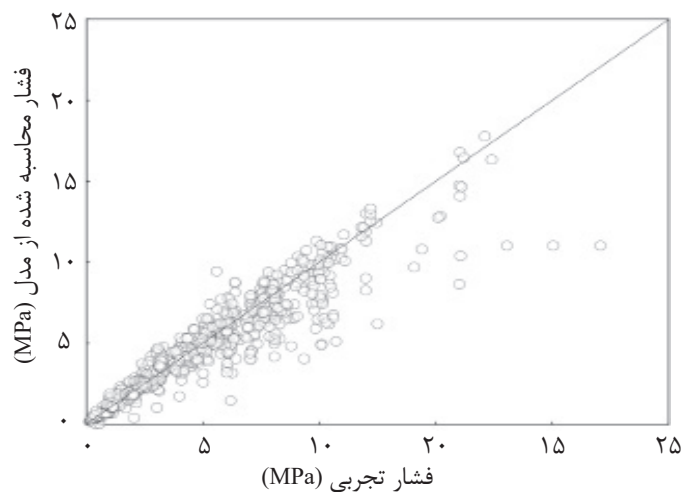
انحراف متوسط برای استفاده از این رابطه حدود ۲۵٪ است. نتایج فوق در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. از این دو رابطه می‌توان در بهینه‌سازی به‌عنوان حدس اولیه بهره برد. همان‌طور که دیده می‌شود سرعت تغییرات k_{ij} در دمای کمتر از



شکل ۹ رابطه خطی برای تخمین k_{ij} نفت-حلال در دماهای کمتر از دمای بحرانی حلال



شکل ۱۰ رابطه خطی برای تخمین k_{ij} نفت-حلال در دماهای بیشتر از دمای بحرانی حلال



شکل ۱۱ داده‌های تجربی فشار بخار نسبت به مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل دوتایی

کلی تغییر می‌کند. با توجه به این حساسیت ذکر این نکته لازم است که روابط خطی ارائه شده برای پیش‌بینی k_{ij} پاسخ قطعی مسئله نیستند بلکه می‌توان از آن‌ها به‌عنوان یک حدس اولیه مناسب برای انجام بهینه‌سازی و کاهش زمان محاسبات بهره برد.

نتیجه‌گیری

بیش از ۱۰۰۰ داده تجربی فشار بخار برای مخلوط نفت و حلال در محدوده دمایی کمتر و بیشتر از دمای بحرانی حلال از منابع مختلف جمع‌آوری شد. مدل‌سازی رفتار فازی مخلوط نفت و حلال با استفاده از معادله حالت درجه سه APR انجام شد. فرض ساده‌شونده اما کاربردی دوتایی بودن مخلوط بر انجام تمام مدل‌سازی‌ها اعمال شد. برای تخمین خصوصیات بحرانی نفت از روابط تجربی به‌صورت تابعی از وزن مولکولی و چگالی استفاده شد. میزان‌سازی معادله حالت به منظور تطبیق مناسب با داده‌های تجربی از طریق بهینه‌سازی ضریب k_{ij} انجام شد. نتایج حاصل به شرح زیر قابل ذکر است:

- ۱- در نظر گرفتن مخلوط نفت و حلال به‌عنوان یک مخلوط دوتایی می‌تواند به‌عنوان یک راهکار برای ساده‌تر کردن مدل‌سازی و محاسبات تعادل فازی مورد استفاده قرار گیرد.

- ۲- اگر زمان انجام محاسبات تعادل فازی در یک مدل مهم‌تر از دقت آن باشد و هدف تنها یافتن کلیات رفتار فازی سیستم باشد، استفاده از مدل دوتایی مناسب است.

- ۳- مخلوط نفت و حلال براساس طبقه‌بندی انجام شده توسط ونکونینبرگ و اسکات در نوع سوم مخلوط‌های دوتایی قرار می‌گیرد.

- ۴- معادله APR برای مدل‌سازی رفتار فازی نفت و حلال قابل میزان‌سازی است. این امر با بهینه‌سازی ضریب k_{ij} انجام می‌شود.

- ۵- برای هر حلال با توجه به نسبت T_{co}/T_{cs} محدوده k_{ij} بهینه طبق جدول ۲ پیشنهاد می‌شود.

لازم به ذکر است که انجام محاسبات در نزدیکی دمای بحرانی حلال با خطای بیشتری همراه است. با نزدیک شدن دمای آزمایش به دمای بحرانی حلال درصد خطا افزایش می‌یابد و به تدریج با افزایش دما خطا به سمت مقادیر کمتر می‌رود. با بررسی نتایج حاصل از مدل‌سازی به‌روش دوتایی می‌توان گفت علی‌رغم پیچیدگی نفت و حضور اجزاء مختلف در آن، در نظر گرفتن نفت به‌عنوان یک شبه جزء می‌تواند به‌عنوان یک راهکار عملی برای ساده‌تر کردن محاسبات تعادل فازی مورد استفاده قرار گیرد. اما باید توجه داشت که با استفاده از این روش تنها می‌توان کلیات رفتار فازی سیستم نفت-حلال را مورد بررسی قرار داد. افزودن حلال به مخلوط پیچیده‌ای مانند نفت دشواری بررسی رفتار فازی آن را چند برابر می‌کند. در نظر گرفتن چنین مخلوطی به‌عنوان یک مخلوط دوتایی سیستم را بسیار ساده‌تر از حالت واقعی خواهد کرد و این امر در کاربردهای پیچیده‌تری مانند شبیه‌سازی‌های ترکیبی مخزن دقت محاسبات را کاهش می‌دهد. فیروزآبادی [۷۲] بیان می‌کند که فاز آسفالتین در دمای مخزن به‌حالت مایع شباهت بیشتری دارد و ترسیب آسفالتین به‌صورت تعادل مایع-مایع بررسی می‌شود. بنابراین در مخلوط نفت-حلال در ناحیه دو فازی L_1L_2 و سه فازی L_1L_2V پدیده ترسیب آسفالتین رخ می‌دهد. برای محاسبه مقدار آسفالتین جدا شده باید جرم آسفالتین موجود در فاز L_2 محاسبه شود. این در حالی است که مدل دوتایی کل نفت را به‌عنوان یک شبه جزء لحاظ می‌کند و امکان محاسبه جرم آسفالتین به‌صورت مجزا وجود ندارد. به‌علاوه طبق قانون فازهای گیبس، مدل دوتایی قادر به انجام محاسبات تعادل سه فازی نیست.

در بهینه‌سازی‌های انجام شده در حالت دوتایی مشاهده شد که عملکرد مدل به‌شدت وابسته به مقدار k_{ij} است؛ به گونه‌ای که در برخی موارد با تغییر اندک در این مقدار پیش‌بینی مدل به‌طور

۹- مدل‌سازی در دماهای نزدیک به دمای بحرانی حلال با خطای بیشتری همراه است.

۱۰- در نظر گرفتن مخلوط نفت و حلال به‌عنوان یک مخلوط دوتایی، هر چند انجام مدل‌سازی و محاسبات رفتار فازی را ساده‌تر می‌کند اما باید توجه داشت که با استفاده از این رویکرد نمی‌توان توزیع خصوصیات شبه جزءهای نفت را مورد بررسی قرار داد.

۱۱- طبق قانون فازهای گیس تشخیص تغییرات فشار در حالت سه فازی با فرض دوتایی بودن مخلوط ممکن نیست.

۶- روند منظم بهینه‌سازی برای حلال‌های هیدروکربنی منجر به ارائه دو رابطه تجربی برای تخمین k_{ij} شد.

۷- روابط تجربی و مقادیر بهینه پیشنهادی ارائه شده با توجه به بازه داده‌های موجود در این پژوهش ارائه شده‌اند و ممکن است استفاده از آن‌ها در محدوده خارج از این بازه پاسخ‌های مناسبی ارائه نکند.

۸- رفتار مخلوط نفت و حلال در دماهای کمتر و بیشتر از دمای بحرانی حلال متفاوت است اما به‌طور کلی مقدار k_{ij} برای حلال‌های هیدروکربنی به صفر نزدیک‌تر است و با افزایش تعداد کربن روند افزایشی را نشان می‌دهد.

مراجع

- [1]. Nourozieh H, Kariznovi M, Guan JG, Abedi J (2013) Measurement of thermophysical properties and modeling for pseudo-binary mixtures of n -decane and Athabasca bitumen, Fluid Phase Equilib 347: 62–75.
- [2]. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2012) Liquid-Liquid Equilibria of Solvent / Heavy Crude Systems : In Situ Upgrading and Measurements of Physical Properties, SPE Western Regional Meeting California 1–7.
- [3]. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2012) Development and evaluation of a modified experimental apparatus for phase behavior study of solvent – heavy crude systems, Fuel Process. Technol. 102: 116–123.
- [4]. Kariznovi M, Nourozieh H, Abedi J (2014) Volumetric Properties of Athabasca Bitumen + n - Hexane Mixtures, Energy & Fuels 28, 12: 7418-7425.
- [5]. Curtis C, Kopper R, Decoster E, Guzman-Garcia A, Huggins C, Knauer L, Minner M, Kupsch N, Linares LM, Rough H, Waite M. (2002) Heavy-oil reservoirs, Oilfield Review, 14, 3: 30–51.
- [6]. Das SK, Butler RM (1998) Mechanism of the vapor extraction process for heavy oil and bitumen, Journal of Petroleum Science and Engineering, 21, 1–2: 43–59.
- [7]. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2017) Solubility of n -butane in athabasca bitumen and saturated densities and viscosities at temperatures up to 200 °C, SPE Journal, 22, 01: 94–102.
- [8]. Butler RM (1985) A New approach to the modelling of steam-assisted gravity drainage, Journal of Canadian Petroleum Technology 24, 03: 42–51.
- [9]. Butler RM, Stephens DJ (1981) The gravity drainage of steam-heated heavy oil to parallel horizontal wells, Journal of Canadian Petroleum Technology 20, 02.
- [10]. Kariznovi M, Nourozieh H, Abedi J (2011) Experimental and modeling study of vapor-liquid equilibrium for propane-heavy crude systems at high temperature conditions, In SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- [11]. Butler R M (1991) Thermal recovery of oil and bitumen, Old Tappan, NJ (United States); Prentice Hall Inc.
- [12]. Farouq Ali SM (2013) All you need is darcy's equation to determine eor success or failure, SPE Western Regional & AAPG Pacific Section, California.
- [13]. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2015) Viscosity measurement and modeling for mixtures of athabasca bitumen/n-pentane at temperatures up to 200°C, SPE Journal 20, 02: 226–238.
- [14]. Johnston KA, Satyro MA, Taylor SD, Yarranton HW (2017) Can a cubic equation of state model bitumen-solvent phase behavior?, Energy and Fuels, 31, 8: 7967–7981.
- [15]. Mancilla-Polanco A, Schoeggl FF, Johnston K, Richardson WDL, Yarranton HW, Taylor SD (2017) The phase behavior of heavy oil and propane mixtures, SPE Canada Heavy Oil Technology Conf., Canada.
- [16]. Drive P, Suite A, Canada ATG (2004) The paradox of asphaltene precipitation, 2: 557–558.
- [17]. Manništú KD, Yarranton HW, Masliyah JH (1997) Solubility modeling of asphaltenes in organic solvents, Energy & Fuels, 11, 03: 615–622.
- [18]. Hu YF, Guo TM (2001) Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene

- precipitation, *Fluid Phase Equilibria* 192, 1–2: 13–25.
- [19]. Andersen SI, Birdl KS (1990) Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes, *Petroleum Science and Technology* 08, 06: 593–615.
- [20]. Ali LH, Al-Ghannam KA (1981) Investigations into asphaltenes in heavy crude oils. I. Effect of temperature on precipitation by alkane solvents, *Fuel* 60, 11: 1043–1046.
- [21]. Agrawal P, Schoeggl FF, Satyro MA, Taylor SD, Yarranton HW (2012) Measurement and modeling of the phase behavior of solvent diluted bitumens, *Fluid Phase Equilibria* 334: 51–64.
- [22]. Gao J, Okuno R, Li HA (2017) An Experimental study of multiphase behavior for CO_2 -butane/bitumen/water mixtures, *SPE Journal* 22, 03: 0783–0798.
- [23]. Johnston KA, Schoeggl FF, Satyro MA, Taylor SD, Yarranton HW (2017) Fluid phase equilibria phase behavior of bitumen and n-pentane, *Fluid Phase Equilibria* 442: 1–19.
- [24]. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2014) Pentane as a potential candidate for ES-SAGD and hybrid processes: its phase behavior with bitumen, *SPE Heavy Oil Conference, Alberta*, 1–17.
- [25]. Li H, Zheng S, Yang D (2013) Enhanced swelling effect and viscosity reduction of solvents- CO_2 -heavy oil Systems, *SPE Journal* 18, 04: 695–707.
- [26]. Li H, Yang D (2013) Phase behaviour of C_3H_8 /n- C_4H_{10} / and heavy-oil systems at high pressures and elevated temperatures, *Journal of Canadian Petroleum Technology* 52:01 30–40.
- [27]. Zirrahi M, Hassanzadeh H, Abedi J (2015) Prediction of CO_2 solubility in bitumen using the cubic-plus-association equation of state (CPA-EoS), *The Journal of supercritical fluids prediction of CO_2 solubility in bitumen using the cubic-plus-association equation of state (cpa-eos)* 98, 44–49.
- [28]. Svrcek WY, Mehrotra AK (1982) Gas solubility, viscosity and density measurements for athabasca bitumen, *Journal of Canadian Petroleum Technology* 21, 09.
- [29]. Fu CT, Puttangunla R, Vilcsak G (1986) Vapour-Liquid equilibrium properties For gas - cold lake bitumen, In Annual Technical Meeting. Petroleum Society of Canada.
- [30]. Mehrotra AK, Svrcek WY (1988) Properties of cold lake bitumen saturated with pure gases and gas mixtures, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66, 4: 656–665.
- [31]. Yu JM, Huang SH, Radosz M (1989) Phase behavior of reservoir fluids: supercritical carbon dioxide and cold lake bitumen, *Fluid Phase Equilibria*, 53: 429–438.
- [32]. Sayegh SG, Rao DN, Kokal S, Najman J (1990) Phase behaviour and physical properties of lindbergh heavy oil/ CO_2 mixtures, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 29, 06: 31–39.
- [33]. Eastick RR, Svrcek WY, Mehrotra AK (1992) Phase behaviour of CO_2 -bitumen fractions, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 70, 01: 159–164.
- [34]. Han B, Peng DY, Fu CT, Vilcsak G (1992) An apparatus for phase equilibrium studies of carbon dioxide + heavy hydrocarbon systems, *Journal of Chemical Engineering* 70, 06, 1164–1171.
- [35]. Das SK, Butler RM (1996) Diffusion coefficients of propane and butane in peace river bitumen, *Journal of Chemical Engineering* 74, 06: 985–992.
- [36]. Han B, Yang G, Ke J, Mao C, Yan H (1998) Phase equilibria of supercritical propane-fengcheng bitumen system and the density and viscosity of the liquid phase, *Fluid Phase Equilibria* 143, 1–2: 205–211.
- [37]. Zhang X, Shaw JM (2006) The impact of multiphase behavior on coke deposition in heavy oil hydroprocessing catalysts, *Energy & Fuels* 20, 02: 473–480.
- [38]. Luo P, Yang C, Gu Y (2007) Enhanced solvent dissolution into in-situ upgraded heavy oil under different pressures, *Fluid Phase Equilibria* 252, 1–2: 143–151.
- [39]. Badamchi-Zadeh A, Yarranton HW, Svrcek WY, Maini BB (2009) Phase behaviour and physical property measurements for VAPEX solvents: Part I. Propane and Athabasca bitumen, *Journal of Canadian Petroleum Technology* 48, 01: 54–61.
- [40]. Badamchi-Zadeh A, Yarranton HW, Maini BB, Satyro MA (2009) Phase behaviour and physical property measurements for VAPEX solvents: Part II. propane, carbon dioxide and athabasca bitumen, *Journal of Canadian Petroleum Technology* 48, 03: 57–65.
- [41]. Luo P, Gu Y (2009) Characterization of a heavy oil-propane system in the presence or absence of asphaltene precipitation, *Fluid Phase Equilibria* 277, 01: 1–8.
- [42]. Yazdani A, Maini BB (2010) Measurements and modelling of phase behaviour and viscosity of a heavy oil/bitane system, *Journal of Canadian Petroleum Technology* 49, 02: 9–14.
- [43]. Badamchizadeh A, Yarranton H, Maini B (2013) Phase behavior and physical property modeling for vapex solvents: propane, carbon dioxide, and athabasca bitumen, *SPE Heavy Oil Conference-Canada. Society of Petroleum Engineers*
- [44]. Li H, Yang DT (2013) Phase behaviour of C_3H_8 /n- C_4H_{10} /heavy-oil systems at high pressures and elevated temperatures, *Journal of Canadian Petroleum Technology* 52, 01: 30–40.

- [45]. Li X, Li H, Yang D (2013) Determination of multiphase boundaries and swelling factors of solvent(s)-CO₂-heavy oil systems at high pressures and elevated temperatures, *Energy and Fuels* 27, 03: 1293–1306.
- [46]. Varet G, Montel F, Nasri D, Daridon J (2013) Gas solubility measurement in heavy oil and extra heavy oil at vapor extraction (vapex) conditions, *Energy & Fuels* 27, 05: 2528–2535.
- [47]. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2016) Measurement and modeling of solubility and saturated-liquid density and viscosity for methane/athabasca-bitumen mixtures, *SPE Journal* 21, 01: 180–189.
- [48]. Li X, Yang D, Fan Z (2014) Phase behaviour and viscosity reduction of CO₂-heavy oil systems at high pressures and elevated temperatures, *SPE Heavy Oil Conference-Canada, Alberta* 1–17.
- [49]. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2015) Experimental and modeling studies of phase behavior for propane/athabasca bitumen mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 397, 37–43.
- [50]. Dini Y, Becerra M, Shaw JM (2016) Phase behavior and thermophysical properties of peace river bitumen + propane mixtures from 303 k to 393 k, *Journal of Chemical & Engineering Data* 61, 8, 2659–2668.
- [51]. Hu R, Crawshaw JP, Trusler JPM, Boek ES (2016) Rheology and phase behavior of carbon dioxide and crude oil mixtures, *Energy and Fuels* 31, 6: 5776–5784.
- [52]. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2016) Measurement and correlation of solubility and physical properties for gas-saturated athabasca bitumen, *SPE Production and Operations* 31, 03: 207–218.
- [53]. Eghbali S, Dehghanpour H (2017) An Experimental and modeling study of solvent-bitumen phase behavior at elevated temperatures using cold lake bitumen, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Texas*, 9–11.
- [54]. Eghbali S, Dehghanpour H, Dragani J, Zhang X (2018) Phase behaviour and viscosity of bitumen-CO₂/light hydrocarbon mixtures at elevated temperatures: a cold lake case study, *In SPE Canada Heavy Oil Technical Conference*.
- [55]. Mehrotra AK, Nighswander JA, Kalogerakis N (1989) Data and correlation for CO₂-peace river bitumen phase behaviour at 22–200 c, *AOSTRA Journal of Research* 05, 04: 351–358.
- [56]. Mehrotra AK, Svrcek WY (1985) Viscosity, density and gas solubility data for oil sand bitumens. part i: athabasca bitumen saturated with CO and C₂H₆, *AOSTRA Journal of Research*, 1, 04: 263–268.
- [57]. Mehrotra AK, Svrcek WY (1988) Properties of cold lake bitumen saturated with pure gases and gas mixtures, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66, 04: 656–665.
- [58]. Mehrotra AK, Svrcek WY (1985) Viscosity, density and gas solubility data for oilsand bitumens. part II: wabasca bitumen saturated with N₂, CO, CH₄, CO₂ and C₂H₆, *AOSTRA Journal of Research*, 83–93.
- [59]. Van Konynenburg PH, Scott RL (1980) Critical Lines and phase equilibria in binary van Der waals mixtures, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 298, 1442: 495–540.
- [60]. Smith JM, Van Ness HC, Abbott MM (1950) *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 7th ed., McGraw-Hill, 1-584.
- [61]. Peng DY, Robinson DB (1982) A new two-constant equation of state, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 15, 1: 59–64, 1976.
- [62]. Pénélox A, Rauzy E, Fréze R (1982) A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilibria* 8, 1: 7–23.
- [63]. Mathias PM, Naheiri T, Edwin M Oh (1989) A density correction for the Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilibria* 47, 1: 77–87.
- [64]. Danesh A (1998) *PVT and Phase Behaviour Of Petroleum Reservoir Fluids*, 1st ed., Elsevier, Edinburg, Scotland, 1-385.
- [65]. Gao G, Daridon J, Saint-Guirons H, Xans P, Montel F (1992) A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems, *Fluid Phase Equilibria* 74: 85–93.
- [66]. Twu CH (1984) An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids, *Fluid Phase Equilibria* 16, 2: 137–150.
- [67]. Riazi MR (2005) *Characterization and properties of petroleum fractions* 50. ASTM international.
- [68]. Wilson GM (1969) A modified Redlich-Kwong equation of state, application to general physical data calculations, in *65th National AIChE Meeting, Cleveland, OH* 16, 6: 991-998.
- [69]. Michelsen ML (1982) The isothermal flash problem. Part I. Stability, *Fluid Phase Equilibria* 9, 1: 1–19.
- [70]. Díaz OC, Modaresghazani J, Satyro MA, Yarranton HW (2011) Modeling the Phase Behavior of Heavy Oil and Solvent Mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 304, 1–2: 74–85.
- [71]. Kontogeorgis GM, Folas GK (2010) *Thermodynamic models for industrial applications from classical and advanced*, John Wiley & Sons.
- [72]. Firoozabadi A (1999) *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*, 1st ed., Mc Graw-Hill.



Petroleum Research

Petroleum Research 2019 (August–September), Vol. 30, No. 112, 1-3

DOI: 10.22078/pr.2020.3590.2638

Modeling Phase Behavior of Heavy Oil/Bitumen and Solvent Binary Mixtures

Fatemeh Keyvani, Mohammad Javad Amani*, and Azim Kalantariasl

Department of Petroleum Engineering, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Shiraz University, Iran

amani@shirazu.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.3590.2638

Received: December/23/2018

Accepted: May/16/2020

Introduction

Heavy oil reservoirs are unconventional resources. In these reservoirs, it is difficult to produce the oil due to its high viscosity [1–4]. In recent years, the production of conventional oil reservoirs has declined; therefore, the production of heavy oil reservoirs has increased [1–3,5]. This production is done by methods such as VAPEX (Vapor Extraction). In this method, vapor of a solvent (usually n-alkane) is injected to reservoir and dilutes the oil. Furthermore, selection of proper solvent is important in solvent base methods. It is obvious that a unique solvent cannot be used for all types of heavy oil, and phase behavior of system will change fundamentally after solvent addition. On the other hand, it is not possible to apply the experimental method for different types of oil in the presence of different solvents. Therefore, it is necessary to propose a model for explaining this behavior. Phase behavior is studied by oil characterization. Characterization is the division of oil into a number of pseudo components and the attribution of suitable critical properties to each of them. It is impossible to study the oil exactly due to diversity of its components. But, in a simpler approach, one can consider the oil as a pseudo component. The mixture of heavy oil/bitumen and solvent will be a binary mixture in this approach as studied by Li and Yang [6,7]. Can considering oil as a pseudo-component and modeling the phase behavior of its mixture with solvent as a binary mixture be used as a practical approach? The objective of this study is to answer this question. Because of this, advanced Peng-Robinson cubic equation of state (APR-EoS)

is used by us. To use the EoS, the critical properties of each fluid component must be known. These properties are available and specified for solvent as a pure component. Empirical correlations are used to determine the oil critical properties. Tuning the EoS is done by optimizing the binary interaction coefficient (k_{ij}). The purpose is to find the most suitable value for this coefficient so that the proposed model has the least difference with the experimental data. Two empirical correlations have been proposed to estimate this value.

Experimental Procedure

Experimental Data

Vapor pressure experimental data were collected from about 40 references. More than 1000 data points from different hydrocarbon (C_1 - nC_{10}) solvents and non-hydrocarbon (N_2 , CO, CO_2) solvents were evaluated in sub-critical (<solvent critical temp.) and super-critical (>solvent critical temp.) temperature region. The key properties for various types of heavy oil/bitumen, including molecular weight and specific gravity, were collected and used to estimate their critical properties. In these data, various types of bitumen and heavy oil can be found.

Modeling

Phase diagram of binary mixture

Phase behavior of binary mixtures was studied by van Konynenburg and Scott [8] in 1980. They divided such mixtures into six different types according to critical points of each component, presence or absence of

three-phase lines, and critical lines locations. Heavy oil/bitumen+ diluent binary mixture can be categorized as Type III according to this nomenclature. In Figure 1, a schematic pressure-temperature diagram of Type III binary mixtures is shown.

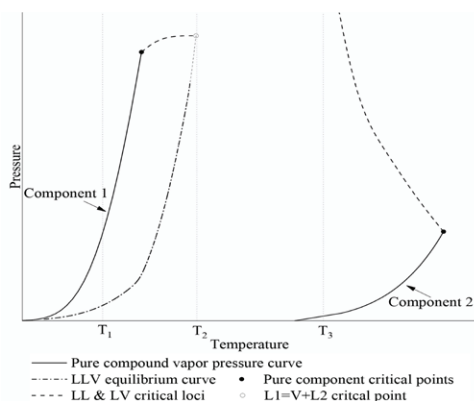


Fig. 1 Pressure-temperature projection for Type III binary mixtures according to the van Konynenburg and Scott naming scheme.

At different temperatures, the pressure-composition (fraction of lighter component or component 1 in mixture) diagram of binary mixtures has different shapes. A P-X diagram at T_1 is illustrated in Figure 2.

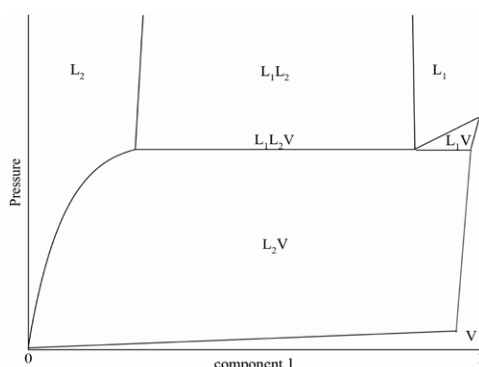


Fig. 2 Schematic P-X diagrams for Type III binary mixtures at fixed temperature T_1 .

In a heavy oil/bitumen and solvent mixture, vapor-liquid-liquid three phase region may occur. But according to the Gibbs phase rule, with two components and three phases in fixed temperature, the degree of freedom is equal to one, and the pressure change detection in three-phase region is not possible for the model. Therefore, LLV equilibrium is shown with a horizontal line.

Equation of state

Different methods exist to predict the phase behavior of heavy oil/bitumen+solvent mixtures, but each of them has some limitations [9]. Cubic equations are one of the suitable options for modeling due to simplicity. Peng-Robinson EoS [10] is an industrial equation, and it is called the Advanced Peng-Robinson EoS (APR-EoS) by applying Mathias volume shift [11].

Empirical Correlations

The first step to use of EoS is determination of critical properties of components present in a fluid. Therefore, in binary mixture of heavy oil/bitumen and solvent, critical properties for each of them should be determined. These properties are available and specified for solvent as pure component. In this study, Twu [12] correlations to determine oil critical properties are used.

Optimization

The EoS must be tuned for matching with experimental data. Tuning means optimizing the parameters with the highest uncertainty, so that the results of EoS have the least difference with the experimental data. k_{ij} is used as the optimization parameter. Least squares error function is used as objective function and the fminsearch optimization method in MATLAB software is selected.

Results and Discussion

In Figure 3, sample of modeling using optimized k_{ij} for Peace River bitumen+propane mixture at sub critical condition is shown.

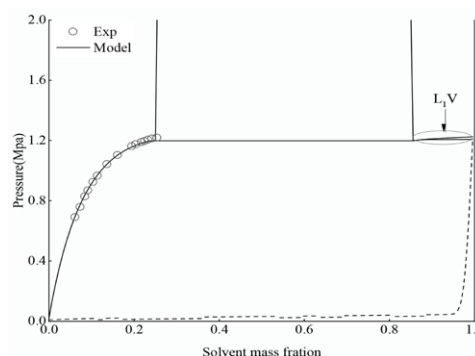


Fig. 3 Sample of modeling using optimized k_{ij}

After optimizing, two empirical correlations (Equations 1 and 2) according to dimensionless ratio T_{co}/T_{cs} were achieved:

$$k_{ij} = -0.0567 \frac{T_{co}}{T_{cs}} + 0.1773 \tag{1}$$

$$k_{ij} = -0.0332 \frac{T_{co}}{T_{cs}} + 0.0709 \tag{2}$$

Where T_{co} and T_{cs} are oil and solvent critical temperatures respectively, and k_{ij} is binary interaction coefficient between heavy oil and solvent.

Conclusions

According to this study, the following results have been concluded:

- 1- Considering a mixture of heavy oil/bitumen and solvent as a binary mixture can be used as an approach to simplify modeling and phase equilibrium calculations.
- 2- APR-EoS is tunable for modeling the binary mix-

ture of heavy oil/bitumen and solvent.

3- According to T_{co}/T_{cs} ratio, the optimized value of k_{ij} is recommend, and two empirical correlations are suggested.

4- k_{ij} is closer to zero for hydrocarbon solvents and shows an increasing trend with an increase in carbon numbers.

5- It is not possible to investigate the distribution of pseudo component properties with binary assumption.

6- According to Gibbs phase rule, pressure change detection in three phase region is not possible for the model.

7- Finally, the use of suggested k_{ij} is valid only within the range of the studied experimental data.

References

1. Nourozieh H, Kariznovi M., Guan JG, Abedi J (2013) Measurement of thermophysical properties and modeling for pseudo-binary mixtures of n -decane and Athabasca bitumen, Fluid Phase Equilib, 347: 62–75.
2. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2012) Liquid-Liquid Equilibria of Solvent / Heavy Crude Systems : In Situ Upgrading and Measurements of Physical Properties, SPE Western Regional Meeting, California 1–7.
3. Kariznovi M, Nourozieh H, Abedi J (2014) Volumetric Properties of Athabasca Bitumen + n - Hexane Mixtures, Energy & Fuels, 28, 12: 7418-7425.
4. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2017) Solubility of n -Butane in Athabasca Bitumen and Saturated Densities and Viscosities at Temperatures Up to 200 o C, SPE Journal, 22, 01: 94–102.
5. Nourozieh H, Kariznovi M, Abedi J (2012) Development and evaluation of a modified experimental apparatus for phase behavior study of solvent – heavy crude systems, Fuel processing Technology 102: 116–123.
6. Li H, Zheng S, Yang DT (2013) Enhanced Swelling Effect and Viscosity Reduction of Solvents- CO_2 -Heavy Oil Systems, SPE Journal 18, 04: 695–707.
7. Li H, Yang D (2011) Modified - Function for the Peng - Robinson Equation of State To Improve the Vapor Pressure Prediction of Non-hydrocarbon and Hydrocarbon Compounds, Energy & Fuels, 25, 01: 215-223.
8. Van Konynenburg PH, and Scott RL (1980) Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 298, 1442: 495-540, December.
9. Agrawal P, Schoeggl FF, Satyro MA, Taylor SD, and Yarranton HW (2012) Measurement and modeling of the phase behavior of solvent diluted bitumens, Fluid Phase Equilibria 334: 51–64.
10. Peng DY, Robinson DB (1976) A new two-constant equation of state, Iecf, 15, 1: 59–64.
11. Mathias PM, Naheiri T, Edwin MOh (1989) A density correction for the Peng-Robinson equation of state, Fluid Phase Equilibria 47, 1: 77–87.
12. Twu CH (1984) An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids, Fluid Phase Equilibria, 16, 2: 137–150.