

# بهینه‌سازی عملکرد مدل $PR\mu_0$ و مقایسه با مدل فن و وانگ در پیش‌بینی ویسکوزیته مخلوط هیدروکربن‌های مایع سنگین همراه با $CO_2$

امیرحسین سعیدی دهاقانی<sup>۱\*</sup> و بهتاش کرمی<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- شرکت بهره‌برداری نفت و گاز گچساران، مناطق نفتخیز جنوب، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۵/۵/۳۱

## چکیده

در این پژوهش، با ارایه یک مدل برای ارائه ویسکوزیته هیدروکربن‌های خالص در حالات مختلفی از جمله گاز، مایع و فوق بحرانی به کمک تنها یک معادله حالت (پنگ رابینسون) ارائه شده است. ایده اصلی این روش براساس شباهت بین داده‌های PVT و  $T\mu P$  و از تئوری تعادل می‌باشد. به منظور غلبه بر ضعف معادله حالت در نزدیکی منطقه بحرانی و توسعه آن در نزدیکی و یا در فواصل دور از این منطقه یک روش تنظیم شده برای محاسبه ویسکوزیته ارائه شده است به طوری که قابلیت پوشش شرایط فشاری خیلی بالا را دارا می‌باشد. در این مدل سازی ثابت‌های معادله حالت ویسکوزیته از تشابه دیگرهای PVT و  $T\mu P$  در نقطه عطف بحرانی محاسبه شده است. همچنین ثابت R معادله ویسکوزیته (مشابه پارامتر ثابت جهانی گازها) از وابستگی به فشار در شرایط بحرانی محاسبه می‌شود. در مدل ارائه شده توسط فن وانگ (مشابه مدل حاضر) ضریب تراکم‌پذیری بحرانی با مقادیر متغیری برای هر ماده گزارش شده بود. در این تحقیق به منظور سادگی و عملکرد بهتر از مقدار ثابتی ( $Z_c = 0.3074$ ) برای این ضریب ارائه شده است. در نهایت به منظور مقایسه عملکرد مدل با داده‌های تجربی، از یک تابع هدف آماری استفاده شده است. به طوری که میزان خطای مطلق میانگین برای مخلوطی از ترکیبات سبک و سنگین با مدل سازی روی ۱۲۲ داده تجربی و همچنین به منظور تعمیم مدل به مخلوط‌های چهار و پنج تایی است که در محدوده‌های دمایی بر حسب کلوین و فشاری بر حسب بار که برای ترکیبات سه تایی در محدوده فشاری (۶/۳۵ تا ۳/۰۸) و دمایی (۳۹۵/۳۷ تا ۳۲۴/۲۶) برای ترکیبات چهارتایی در محدوده فشاری (۴/۱۲ تا ۲/۷۳) و دمایی (۳۹۵/۳۷ تا ۳۲۴/۲۶) و بهره‌گیری از قوانین اختلاط جدید به منظور مدل سازی با دقت بالاتر استفاده شده است. ویسکوزیته مایع محاسبه شده براساس مدل  $PR\mu_0$  از دقت پایینی برخوردار بوده، به همین دلیل با ایجاد پارامترهای بهینه‌سازی در معادله  $PR\mu_0$  انحراف محاسبات را کاهش داده که نسبت به مدل فن وانگ دقیق‌تر رفتار این مخلوط‌ها را پیش‌بینی می‌کنند.

کلمات کلیدی: مدل سازی، ویسکوزیته، پنگ رابینسون، مخلوط هیدروکربنی

## مقدمه

سیالات مخازن هم چون نفت خام و گاز طبیعی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، اطلاعات دقیق و قابل اطمینان خواص این سیالات نیز مورد نیاز است. یکی از این خواص مهم ویسکوزیته که در بسیاری از رشته‌های مهندسی اعم از طراحی تجهیزات حمل و نقل (مانند خطوط لوله، کمپرسورها) شبیه سازی رفتار مخازن نفت و گاز، فرایندهای ازدیاد برداشت نفت و یا ذخیره سازی گاز طبیعی کاربرد دارد. از طرفی مدل‌های بررسی رفتار جریان مانند مدل نایر استوکس و یا قانون دارسی نیازمند ویسکوزیته به عنوان عامل حرکت سیال هستند. با وجود این اهمیت‌ها درک کلی از ویسکوزیته به عنوان یک خاصیت انتقالی لازم به نظر می‌رسد. ویسکوزیته سیال را می‌توان به کمک روش‌های آزمایشگاهی و یا به کمک یک مدل مناسب تخمین زد. از آن جا که اندازه‌گیری این خاصیت در همه بازه‌های دما و فشاری و برای همه ترکیبات به طور تجربی غیر قابل آزمایش و هزینه بر است این امر منجر به ارائه یک مدل دقیق و قابل اطمینان جهت پیش‌بینی ویسکوزیته سیالات شده است. با این حال، مدل‌های ترمودینامیکی کلاسیک نیز قادر به پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی در نزدیکی شرایط بحرانی نیستند. در همه مدل‌های ویسکوزیته ارائه شده، خاصیت فشار بخار اشباع در روابط تنظیم شده از داده‌های تجربی و معادله حالت  $T_{\mu P}$ <sup>۱</sup> مورد بررسی قرار نگرفته است. درحالی که در حالت تعادل بخار-مایع و محاسبات ویسکوزیته به تنهایی به کمک یک مدل تنها قابل اطمینان نخواهد بود. به طوری که استفاده از این خاصیت در شبیه سازی فرایند و یا شبیه‌سازی مخازن باعث ارتقا مدل و در نهایت پیش‌بینی بهتری خواهد شد.

چندین مدل برای محاسبه ویسکوزیته سیالات ارائه شده است. از جمله آنها می‌توان به رابطه تنظیم شده لورنز و همکارانش [۱ و ۲] اشاره کرد که براساس تئوری حالات متناظر می‌باشد که اغلب

در صنعت پتروشیمی از آن استفاده می‌شود. سه مشکل اصلی در کار آنها وجود دارد: ۱- محدودیت در شرایط کاربری و دقت آن ۲- ویسکوزیته فازهای مایع و بخار به کمک دو رابطه فیت شده متفاوت از هم، ارائه شده که در نزدیکی منطقه بحرانی انحراف از خود نشان می‌دهند ۳- نیاز به دانسیته نیز به عنوان خاصیتی دیگر داریم که خود مستلزم ارائه یک رابطه تنظیم شده جدید است. لیتل و کندی [۳]، از رسم داده‌های دما بر حسب ویسکوزیته در فشارهای ثابت پی‌بردند که شباهتی بین این داده‌ها و داده‌های PVT وجود دارد. آنها برای اولین بار با جابجایی P و T معادله‌ای همانند معادله حالت وان دروالس بر حسب ویسکوزیته ارائه کردند. لاوال [۴] نیز یک مدل ویسکوزیته براساس معادله حالت لاوال لیک سیلبرگ برای هیدروکربن‌های خالص و مخلوط ارائه کردند. هم چن و همکارانش [۵] دو مدل را براساس معادلات حالت درجه سه ارائه کردند که یکی بر حسب مدل پتل-تجا<sup>۲</sup> و دیگری بر حسب مدل پنگ رایبسون<sup>۳</sup> بوده است. لی و همکارانش [۶] یک مدل ویسکوزیته براساس تئوری نرخ مطلق ایرینگ ارائه کردند. آنها انرژی آزاد فعال سیال  $G^E$  این تئوری را به کمک معادله حالت پتل-تجا تخمین زدند. کاو و همکارانش [۷] یک مدل ترمودینامیکی (UNIMOD) براساس مدل UNIQUAC<sup>۴</sup> به منظور محاسبه ویسکوزیته و داده‌های تعادلی بخار مایع ارائه کردند. مارتین و همکارانش [۸] نیز یک مدل براساس تئوری نرخ مطلق ایرینگ برای ویسکوزیته مایعات ارائه کردند. آنها ویسکوزیته سیستم را از ترکیب جمله مرجع و یک سهم انحرافی با استفاده از انرژی آزاد سیستم محاسبه شده به کمک معادلات حالت مانند پنگ رایبسون و ساو ردلیش کوانگ<sup>۵</sup>، محاسبه کردند. هم چنین اخیراً وو و همکارانش [۹] یک مدل پیشرفته

1. Temperature Viscosity Pressure

2. Patel-Teja Model

3. Peng Robinson

4. UNiversal QUAsiChemical

5. Saul Redlich-kwong

و توسعه ویسکوزیته در نزدیکی و یا در فواصل دور از این منطقه یک روش تنظیم شده از یک مدل نوپا برای محاسبه ویسکوزیته ارائه شده است.

### معادله حالت پنگ رابینسون

در این پژوهش معادله حالت پنگ رابینسون توو تابع آلفا [۱۳] به منظور پیش‌بینی فشار بخار اشباع در دما مشخص را از مرجع شماره [۱۳] مورد استفاده قرار گرفته است.

#### مدل $PR\mu_0$

بر اساس شباهت‌های مرتبط بین داده‌های PVT و  $T\mu P$  با تغییر و جابجایی  $T$  و  $P$  در معادله پنگ رابینسون، به طوری که  $\mu$  جایگزین  $v$  و  $R'$  جایگزین ثابت جهانی گازها  $R$  خواهد شد. حال معادله ویسکوزیته پنگ رابینسون به صورت رابطه ۱ تعریف می‌شود:

$$T' = \frac{R'P}{i-b} - \frac{a}{i^2 + 2i(b-b^2)} \quad (1)$$

که دمای فرضی  $T'$  به صورت عبارت ۲ تعریف می‌شود:

$$T' = T - T_d \quad (2)$$

$$T_d = 0.45T_c \quad (3)$$

در معادله شماره ۱  $P$  معرف فشار در واحد بار،  $T'$  معرف دما در واحد کلوین،  $\mu$  بیانگر ویسکوزیته  $10^{-7} \text{Pa}\cdot\text{s}$  و زیر نویس  $c$  بیانگر شرایط بحرانی سیال است. علاوه بر این پارامتر  $T_d$  براساس کمینه سازی اختلاف نتایج محاسبات ویسکوزیته و داده‌های تجربی در کنار ضریب مشخصه  $0.45$  محاسبه می‌شود. پارامترهای معادله را می‌توان براساس مطالب ارائه شده در زیر محاسبه کرد. از تشابه بین دیاگرام‌های PVT و  $T\mu P$  می‌توان دریافت که نمودارهای  $T\mu P$  نیز دارای یک نقطه عطف افقی در شرایط بحرانی هم فشار خواهند داشت. بنابراین برای این نقطه بحرانی می‌توان معادله‌ای به صورت رابطه شماره ۴ نوشت:

بر اساس معادله پنگ رابینسون به منظور افزایش دقت پیش‌بینی ویسکوزیته هیدروکربن‌ها ارائه کردند.

علاوه بر این خوش آرای [۱۰] در سال ۲۰۱۴ مدلی براساس قوانین اختلاط جدید برای معادله پنگ رابینسون با ساختار پیش‌بینی ویسکوزیته هیدروکربن‌های مایع ارائه کرد که از دقت بالایی نسبت به مدل‌های قبلی برخوردار است. علاوه و همکارانش [۱۱] به کمک تئوری نرخ ایرینگ و معادله حالت پنگ رابینسون به پیش‌بینی ویسکوزیته محلول‌های مایع آلکانو آمین‌ها در شرایط فشار اتمسفر و دماهای مختلف پرداختند. در مدل ارائه شده به منظور تعیین پارامترهای انرژی و اندازه معادله حالت، از قوانین اختلاط وانگ سندلر همراه با معادلات انرژی گیبس NRTL و ویلسون استفاده شده است میزان خطای محاسبه شده به کمک این روش برابر  $0.92\%$  بوده است. هم‌چنین در کار دیگری، مدل ویسکوزیته مخلوط‌ها براساس تئوری حالات متناظر توسط نواک [۱۲] ارائه شده است. وی به کمک داده‌های نرمال آلکان‌های خالص دربازه دما و فشاری وسیعی در کنار معادله حالت PC-SAFT انتروپی سیستم مختلف را محاسبه و ویسکوزیته نمونه‌ای از مخلوط هیدروکربن‌های مایع را پیش‌بینی کردند. در این پژوهش، یک مدل برای ارائه ویسکوزیته هیدروکربن‌های مخلوط در شرایط فازی مختلفی براساس معادله پنگ رابینسون ارائه شده است که در این پژوهش ابتدا با اصلاح روابط موجود در بخش‌های ویسکوزیته گاز و مایع صورت پذیرفت و سپس با اعمال یک عدد ثابت به عنوان ضریب تراکم‌پذیری بحرانی سرعت حل و پاسخ‌گویی معادله جدید را نسبت به مدل فن و ونگ افزایش داده و همچنین دامنه کاربرد بیشتری نسبت به مدل‌های دیگر دارد. ایده اصلی این روش براساس شباهت بین داده‌های  $T\mu P$ ، PVT<sup>۱</sup> و تئوری تعادل است. به منظور غلبه بر ضعف معادله حالت وان دروالس در نزدیکی منطقه بحرانی

1. Pressure-Volume-Temperature (PVT)

برگرفته از مدل فن وانگ [۱۶] به نام  $PR\mu_0$  می‌باشد.

### اصلاح معادله برای ویسکوزیته در فاز مایع

ویسکوزیته مایع محاسبه شده براساس مدل  $PR\mu_0$  از دقت پایینی برخوردار بوده است زیرا برای ترکیبات مخلوط‌های حاوی ترکیبات سنگین‌تر با خطای بسیار بالایی همراه می‌شده است و همین‌طور حضور ترکیباتی مانند کربن دی‌اکسید باعث بروز افزایش خاصیت اسیدیته در ترکیبات هیدروکربونی می‌شود. بنابراین یک رابطه تنظیم شده برای ویسکوزیته مایع باید مورد استفاده قرار گیرد. همانند مدل اصلاح شده برای حجم از معادله پنگ رابینسون، یک رابطه برای اصلاح ویسکوزیته به صورت رابطه ۱۳ ارائه شد:

$$\mu = \mu^{PR} + c_0 + c \quad (13)$$

که  $\mu^{PR}$  ویسکوزیته محاسبه شده از رابطه ۶ و  $c_0$  تابعی از فشار کاهش یافته یا نقصانی می‌باشد که به صورت رابطه ۱۴ بیان می‌گردد.

$$c_0 = 6.714(P_r - 1) - 127.8(P_r + 1)^{-1} - 0.5 \quad (14)$$

در رابطه ۱۳ پارامتر  $c$  وابسته به  $\mu^{PR}$  و از طریق روابط شماره ۱۵ و ۱۶ محاسبه می‌شود:

$$\mu_r = \frac{\mu^{PR}}{\mu_c} \quad (15)$$

$$c = e_3 \ln \mu_r + e_4 (\mu_r - 1) + e_5 \left( (\mu_r + 1.25)^{-1} - 0.4444 \right) \quad \mu_r > 1 \quad (16)$$

ضرایب  $e_3$  و  $e_4$  و  $e_5$  بستگی به وزن مولکولی و ضریب بی‌مرکزی ترکیبات دارند که به صورت روابط ۱۷ و ۱۸ محاسبه می‌شوند:

$$e_5 = 3337.201 - 717.955 M_w \omega \quad \omega \geq 3.0 \quad (17)$$

$$e_3 = 17000 \quad \omega \geq 3.0 \quad (18)$$

و مقدار  $e_3$  برگرفته از پارامتر  $e_5$  به صورت زیر می‌باشد:

$$e_3 = 216.643 + 0.231 e_5 \quad \omega < 0.3 \quad (19)$$

$$e_3 = 4130.636 \quad \omega \geq 0.3 \quad (20)$$

$$(\mu - \mu_c)^3 = 0$$

$$\mu^3 - \left( \frac{r_c P_c}{T_c'} - b \right) \mu^2 + \left( \frac{a}{T_c'} - \frac{2br_c}{T_c'} - 3b^2 \right) \mu - b \left( \frac{a}{T_c'} - \frac{br_c}{T_c'} - b^2 \right) = 0 \quad (4)$$

$$a = 0.45724 \frac{(r_c P_c)^2}{T_c'} \quad (5)$$

$$b = 0.0778 \frac{r_c P_c}{T_c'} \quad (6)$$

$$Z_c = \frac{\mu_c T_c}{r_c P_c} = 0.3074 \quad (7)$$

انتخاب و استفاده از مقدار  $Z_c$  براساس مرجع [۱۴] و [۱۵] بوده که تنظیم این پارامتر به صورت حدس و خطا انجام شده است به طوری که بتواند همه ترکیبات گزارش شده در معادله پنگ رابینسون از مرجع [۱۳] را پوشش دهد. ارائه یک مقدار به جای جای‌گذاری پی در پی مقادیر مختلف  $Z_c$  برتری این مدل نسبت به مرجع فن وانگ [۱۶] را نشان می‌دهد. بر طبق معادله ۷ داریم:

$$r_c = \frac{\mu_c T_c'}{0.3074 P_c} \quad (8)$$

مقدار عددی ویسکوزیته بحرانی  $\mu_c$  از رابطه تجربی ارائه شده بهارا و واتسون [۱۷] محاسبه می‌شود. این معادله به صورت تابعی از دمای بحرانی  $T_c$  مخلوطی از ترکیبات، فشار بحرانی  $P_c$  و وزن مولکولی اجزا به صورت رابطه ۹ ارائه شده است:

$$\mu_c = 7.7 T_c^{-1/6} M_w^{1/2} P_c^{2/3} \quad (9)$$

که در رابطه شماره ۹ واحد ویسکوزیته برحسب میکروپویز می‌باشد. در رابطه‌های (۶) و (۸) پارامتر  $R'$  به صورت رابطه ۱۰ محاسبه می‌شود:

$$R' = \beta(p) r_c \quad (10)$$

$$\hat{a}(p) = e_0 (1 - P_r^{-1}) - 0.02715 P_r^{-1} \left( (P_r + 0.25)^{-1} - 0.8 \right) + P_r^{-1} \quad (11)$$

$$e_0 = 0.03192 - 3.3125 \times 10^{-4} M_w \quad (12)$$

مدل ویسکوزیته بالا براساس معادله پنگ رابینسون

مشخص محاسبه می‌شود. به طوری که از طریق رابطه زیر فشار محاسبه شده توسط معادله حالت با در نظر گرفتن نسبت ضرایب فوگاسیته در هر فاز اصلاح شده و در هر مرحله تکرار با تلورانس  $10^{-5}$  بر اساس رابطه شماره ۲۸ محاسبه می‌شود:

$$P_{(r+1)} = \left[ P \left( \phi^L / \phi^V \right) \right]_r \quad (28)$$

### تعمیم مدل به مخلوط هیدروکربن‌ها

بر اساس پژوهش فن و وانگ [۱۶] تعمیم مدل ویسکوزیته به سیستم‌های مخلوط از طریق قوانین اختلاط زیر صورت می‌گیرد:

$$z_m = \sum_i z_i x_i \quad z = a, b, c, r_c, T_d \text{ and } \beta \quad (29)$$

در رابطه ۲۹ زیرنویس m معرف مخلوط و پارامترهای a و b و c نیز ثوابت مورد استفاده می‌باشد. در تحقیق حاضر قوانین اختلاط زیر به منظور تعمیم مدل ویسکوزیته به مخلوط هیدروکربن‌های سبک ارائه شده است:

$$z_m = \sum_i \sum_j z_{ij} x_i x_j \quad z_{ij} = \sqrt{z_i z_j} \quad (30)$$

$$z = a, b, c, r_c, T_d \text{ and } \beta$$

$$c_m = \sum_i c_i x_i \quad (31)$$

در این تحقیق براساس شباهت بین داده‌های PVT،  $T\mu P$  مدل جدید PR $\mu$  به منظور محاسبه ویسکوزیته هیدروکربن‌های خالص در فازهای مختلف به کار گرفته شده است. به طوری که ثوابت این معادله (a) پارامتر انرژی، b اندازه، پارامتری معادل ثابت گازها R'، ویسکوزیته بحرانی  $c\mu$  و هم چنین پارامتر وابسته به دمای بحرانی T' همانند معادله حالت درجه سه به کمک محاسبات در شرایط بحرانی ( $P_c, T_c$ ) محاسبه می‌شوند. تعیین ثابت R معادله ویسکوزیته (مشابه پارامتر ثابت جهانی گازها) از یک رابطه وابسته به فشار در شرایط بحرانی محاسبه می‌شود. همچنین با استفاده از قوانین اختلاط، پارامترهای مدل قابل استفاده در مخلوط‌ها خواهند بود. کلیه مراحل گفته شده در بالا به کمک نرم‌افزار متلب<sup>۱</sup> برای ترکیبات چندتایی

$$e = \left( \frac{e_5}{(e_7 + 1.25)^2} - \frac{e_3}{e_7} \right) \quad (21)$$

که پارامتر  $e_7$  یک ضریب وابسته به ضریب بی مرکزی است.

$$e_3 = 1.767 + 18.384\omega - 32.728\omega^2 + 80.299\omega^3 \quad (22)$$

### اصلاح معادله برای ویسکوزیته در فاز بخار

مشابه فاز مایع، اصلاحی برای فاز بخار نیز باید در نظر گرفته شود. رابطه ۱۴ برای مقدار  $C_0$ ، عینا در هر دو فاز به صورت یکسان مورد استفاده قرار می‌گیرد. رابطه تنظیم شده C برای فاز بخار به صورت زیر ارائه شده است:

$$c = 3000 \ln \mu_r + e_1 (\mu_r - 1) + e_2 \left[ (\mu_r - e_6)^{-1} - (1 - e_6)^{-1} \right] \quad \mu_r \leq 1 \quad (23)$$

$$e_6 = -0.1756 - 0.00427 M_w - 2.145 \times 10^{-5} M_w^2 e \quad (24)$$

از روابط ۲۳ و ۱۶ باید به طور هم زمان در  $\mu_r = 1$  مشتق گرفت. براساس رابطه شماره ۱۶ داریم:

$$\left( \frac{\partial c}{\partial \mu_r} \right)_{\mu_r=1} = e_3 + e_4 - 0.19753 e_5 \quad (25)$$

مقدار به دست آمده برای  $\left( \frac{\partial c}{\partial \mu_r} \right)_{\mu_r=1}$  در  $\mu_r = 1$  برای هر رابطه ۲۵ و ۲۰ باید برابر باشد. بنابراین نتایج به دست آمده در رابطه شماره ۲۵ را می توان در محاسبه مقادیر  $e_1$  و  $e_2$  استفاده کرد. براساس رابطه شماره ۲۳ داریم:

$$e_1 = \left( \frac{\partial c}{\partial \mu_r} \right)_{\mu_r=1} - 3000 + \frac{e_2}{(1 - e_6)^2} \quad (26)$$

$$e = \frac{\left( \left( \frac{\partial c}{\partial \mu_r} \right)_{\mu_r=1} + 797.468 \right)}{(0.79 - e_6)^{-2} - (1 - e_6)^{-2}} \quad (27)$$

که مقدار  $\left( \frac{\partial c}{\partial \mu_r} \right)_{\mu_r=1}$  از رابطه شماره ۲۵ به دست می‌آید. مدل ارائه شده بالا پس از اصلاحات بر روی فاز مایع و بخار، مدل PR $\mu$  نامیده می‌شود.

### محاسبه فشار بخار ترکیبات

براساس مرجع [۱۸]، فشار بخار هر یک از اجزا به کمک معادله حالت پنگ رابینسون تابع آلفا در دمای

داده‌های تجربی این مخلوط‌ها از مرجع [۱۹] برای ۱۲۲ نقطه در بازه دمایی (۲۹۸/۳۹ – ۴۷۲/۵۲ K) و در سه فشار ثابت: ۱، ۵۰، و ۱۰۰ bar گزارش شده است. میزان خطاهای مربوط به این سه ترکیب براساس رابطه ۳۲ به ترتیب برابر ۴/۶۰، ۴/۸۲ و ۵/۷۱٪ حاصل گردید.

داده‌های تجربی مربوط به سه مخلوط ۴ تایی شامل هیدروکربن‌های سنگین و کربن دی اکسید در فشارها و دماهای متفاوت ارائه شده است. برای ترکیب اول داریم: ۱۵٪ مولی بوتان + ۱۵٪ مولی هگزان + ۴۷/۶٪ مولی دکان و ۲۲/۴٪ مولی کربن دی اکسید، برای ترکیب دوم داریم: ۱۷/۷٪ مولی بوتان + ۱۷/۷٪ مولی هگزان + ۵۶٪ مولی دکان و ۸/۶٪ کربن دی اکسید نتایج حاصل از مدل سازی مربوط به این مخلوط‌ها در شکل‌های ۳ و ۴ به صورت زیر ارائه شده است. میزان خطای میانگین محاسبه شده برای دو مخلوط اول شامل کربن دی اکسید به ترتیب ۵/۷۶ و ۴/۵۷٪ می‌باشند که با افزایش مقدار کربن دی اکسید به عنوان یک ترکیب اسیدی با رفتاری متفاوت نسبت به سایر هیدروکربن‌های مخلوط میزان انحراف افزایش می‌یابد. همچنین مقادیر خطای ارائه شده برای هر دو مخلوط در این تحقیق با مقادیر مربوط به مدل فن وانگ در جدول ۱ مقایسه شده است. نتایج حاصله نشان از برتری مدل نسبت به مدل مرجع فن وانگ دارد.

برای ترکیب سوم که در شکل ۵ نشان داده شده است که شامل ۹/۷٪ پنتان، ۲۸٪ هگزان، ۱۰/۳٪ مولی هپتان و ۵۱/۱٪ مولی دکان و با بازه فشار ۲/۷۳ – ۴/۱۲ بار و بازه دمایی ۳۵۹/۸۲ – ۳۹۵/۳۷ K می‌باشد. میزان خطای محاسبه شده برای ترکیب سوم معادل ۴/۴۲٪ می‌باشد، همچنین مقادیر خطای ارائه شده برای این مخلوط با مقادیر مربوط به مدل فن وانگ در جدول ۱ مقایسه شده است.

همچنین داده‌های تجربی ویسکوزیته مربوط به دو مخلوط پارافینی ۵ تایی پیچیده گزارش شده‌اند.

هیدرو کربن‌های مختلف مدل شده‌اند. همچنین به منظور مقایسه با داده‌های تجربی، طیف وسیعی از مقادیر تجربی ویسکوزیته در شرایط دما و فشاری متفاوت برای ترکیبات مختلف برگرفته از مطالعات قبلی، استفاده شد. به طوری که میزان میانگین خطای مطلق<sup>۱</sup> به کمک تابع هدف زیر برای هر یک از ترکیبات به منظور نشان دادن دقت عملکرد مدل استفاده شده است:

$$ADD\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\mu_{exp} - \mu_{calc}}{\mu_{exp}} \right| \times 100 \quad (32)$$

که در رابطه ۳۲ زیر نویس exp معرف بخش تجربی و زیر نویس Calc معرف محاسبات مربوط به مدل می‌باشد. همچنین N مربوط به تعداد داده‌های تجربی می‌باشد.

### ترکیبات هیدروکربنی

در این بخش ویسکوزیته مخلوطی از ترکیبات دوتایی، سه تایی و چندتایی از جمله کربن دی اکسید و نیتروژن در کنار هیدروکربن‌های شامل متان تا دکان در طیف وسیعی از شرایط دما و فشاری داده‌های تجربی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مقادیر داده‌های تجربی برای ترکیباتی که در این تحقیق مدل‌سازی شده‌اند، به همراه میزان خطای محاسبه شده توسط تابع هدف از رابطه ۳۲ در جدول ۱ ارائه شده است و هم چنین مقادیر فشار برحسب بار، دما برحسب کلون، بررسی در شرایط فازی گوناگون به همراه تعداد نقاط تجربی ارائه شده است. میزان خطای مطلق نشان داده در این جدول نشان از دقت بالای این مدل دارد.

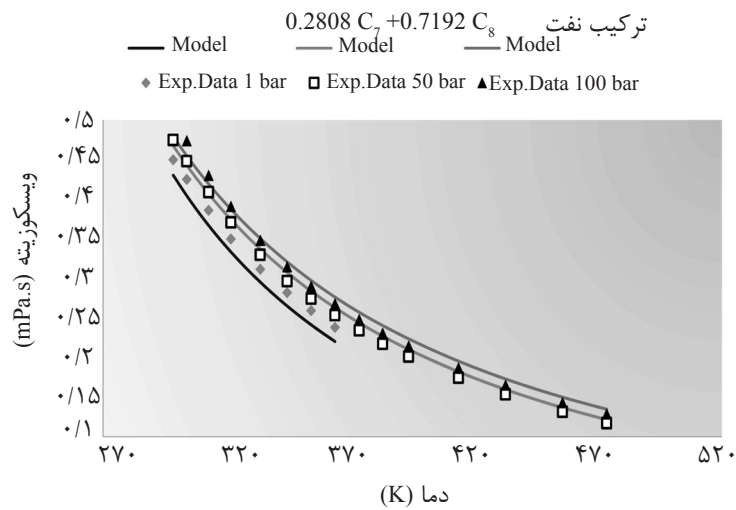
### نمودارها و جداول مربوط به مخلوط‌ها

برای سیستم‌های دوتایی هیدروکربن‌های سنگینی شامل هپتان و اکتان، در شرایط مختلفی هم چون ترکیب درصد‌های متفاوت همراه با بازه‌های دما و فشاری گوناگون مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نمودارهای شکل ۱ و ۲ مربوط به دو ترکیب گوناگون شامل (۰.۸ / ۲.۸٪ مولی هپتان + ۷۱/۹۲٪ مولی اکتان)، (۲۷/۵۴٪ مولی هپتان + ۴۵/۷۳٪ مولی اکتان) که

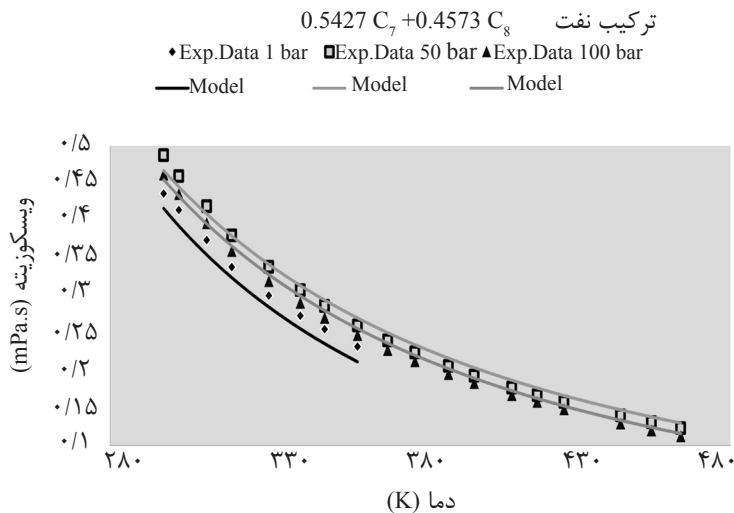
1. Average Absolute Deviation (AAD)

جدول ۱ داده‌های ویسکوزیته تجربی ۵ مخلوط هیدروکربنی، مدل‌سازی و مقایسه خطا با مدل اصلی فن وانگ.

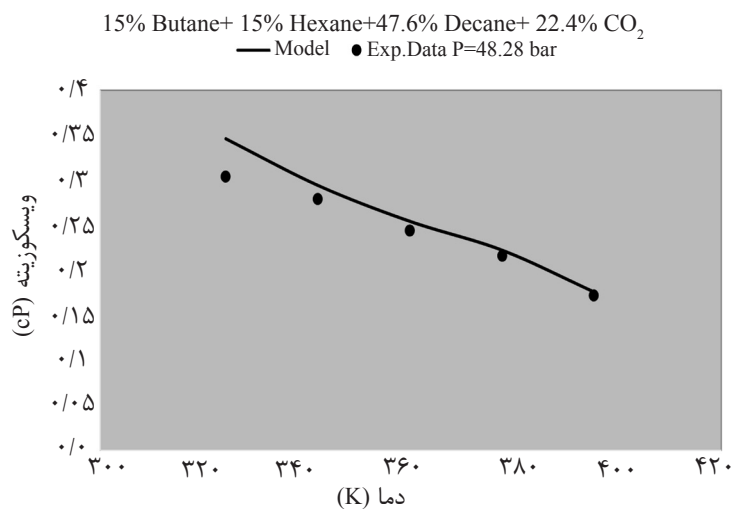
P (bar)	T (K)	داده‌های آزمایشگاهی [۱۹]	محاسبه شده	% AAD	
				مدل فن وانگ [۱۹]	مدل موجود
۱۹/۳ بوتان + ۱۹/۳ هگزان + ۶۱/۴ دکان					
۳/۰۸	۳۲۴/۲۶	۰/۳۸۱	۰/۳۹۴۹۷۴۲۰۹	۳/۶۶۷۷۷۱۵۲	۱/۴۴
۳/۷۷	۳۴۲/۰۴	۰/۳۳۶	۰/۳۲۸۸۲۶۱۵۳	۲/۱۳۵۰۷۳۶۴	۴/۶۴
۴/۴۶	۳۵۹/۸۲	۰/۲۸۷	۰/۲۷۸۶۱۹۵۰۳	۲/۹۲۰۰۳۳۶۶	۳/۶۹
۵/۱۵	۳۷۷/۶۹	۰/۲۴۶	۰/۲۳۸۶۷۹۵۸۶	۲/۹۷۵۷۷۷۸۸	۲/۳۲
۶/۳۵	۳۹۵/۳۷	۰/۲۱۷	۰/۲۰۷۵۲۱۲۳۵	۴/۳۶۸۰۹۴۵۵	۲/۴
مقدار خطای کل				۳/۲۱۳۳۵۰۲۵	۲/۸۹۸
۱۷/۷ بوتان + ۱۷/۷ هگزان + ۵۶/۶ دکان + ۸/۶ کربن دی‌اکسید					
۲۵/۱۴	۳۲۴/۲۶	۰/۳۵	۰/۳۸۹۰۱۳۸۱۹	۱۱/۱۴۶۸۰۵۴	۲/۲۹
۲۵/۱۴	۳۴۲/۰۴	۰/۳۰۷	۰/۳۲۷۳۶۷۷۰۱	۶/۶۳۴۴۳۰۲۹	۸/۱۴
۲۵/۱۴	۳۵۹/۸۲	۰/۲۷۵	۰/۲۸۰۱۳۱۳۸۴	۱/۸۶۵۹۵۷۹۲	۶/۲۵
۲۵/۱۴	۳۷۷/۶۹	۰/۲۵	۰/۲۴۲۲۸۴۹۰۴	۳/۰۸۶۰۳۸۵۶	۲/۹۶
۲۵/۱۴	۳۹۵/۳۷	۰/۲۳۲	۰/۲۳۱۶۱۵۵۲۱	۰/۱۶۵۷۲۳۶۸	۱/۴۲
مقدار خطای کل				۴/۵۷۹۷۹۱۱۷	۵/۶۱۲
۱۵/۱۵ بوتان + ۱۵/۱۵ هگزان + ۴۷/۶ دکان + ۲۲/۴ کربن دی‌اکسید					
۴۸/۲۸	۳۲۴/۲۶	۰/۳۰۴	۰/۳۴۶۰۳۴۷۶۱	۱۳/۸۲۷۲۲۳۹	۱۷/۶
۴۸/۲۸	۳۴۲/۰۴	۰/۲۷۹	۰/۲۹۴۳۴۴۹۱۶	۵/۴۹۹۹۶۹۷۲	۱۳/۴۴
۴۸/۲۸	۳۵۹/۸۲	۰/۲۴۴	۰/۲۵۴۴۱۲۷۶۵	۴/۲۶۷۵۲۶۶۶	۱۵/۹۴
۴۸/۲۸	۳۷۷/۶۹	۰/۲۱۶	۰/۲۲۲۲۳۳۹۷۷	۲/۸۸۶۱۰۰۵۳	۱۶/۹
۴۸/۲۸	۳۹۵/۳۷	۰/۱۷۲	۰/۱۷۶۰۴۹۵۲	۲/۳۵۴۳۷۲۰۹	۳۳/۱۴
مقدار خطای کل				۵/۷۶۷۰۳۸۵۸	۱۹/۴۰۴
۹/۷ پنتان + ۲۸/۹ هگزان + ۱۰/۳ هپتان + ۵۱/۱ دکان					
۲/۷۳	۳۵۹/۸۲	۰/۲۶۶	۰/۲۶۹۳۶۶۹۷۶	۱/۲۶۵۷۸۰۶۱	۰/۳۴
۳/۰۸	۳۷۷/۵۹	۰/۲۴۱	۰/۲۲۹۸۰۴۹۸۲	۴/۶۴۵۲۳۵۶۵	۴/۴۸
۳/۴۳	۳۸۳/۱۵	۰/۲۲۸	۰/۲۱۹۷۳۲۴۷۳	۳/۶۲۶۱۰۸۳۱	۳/۲۵
۴/۱۲	۳۹۵/۳۷	۰/۲۱۷	۰/۱۹۹۲۹۷۵۲۶	۸/۱۵۷۸۲۱۹۷	۷/۱
مقدار خطای کل				۴/۴۲۳۷۳۶۶۳	۳/۷۹۲۵
۸/۸ پنتان + ۲۶/۴ هگزان + ۹/۴ هپتان + ۴۶/۷ دکان + ۸/۷ کربن دی‌اکسید					
۲۵/۱۴	۳۵۹/۸۲	۰/۲۷۸	۰/۲۷۷۴۷۸۰۴۹	۰/۱۸۷۷۵۲۱۴	۳/۴۹
۲۵/۱۴	۳۷۷/۵۹	۰/۲۵۲	۰/۲۴۰۳۵۲۵۴۶	۴/۶۲۲۰۰۵۷۴	۰/۸۳
۲۵/۱۴	۳۸۳/۱۵	۰/۲۳۱	۰/۲۳۰۱۶۱۴۴۲	۰/۳۶۳۰۱۲۰۵	۵/۹۷
۲۵/۱۴	۳۹۵/۳۷	۰/۲۰۹	۰/۲۰۹۷۲۶۷۲۳	۰/۳۴۷۷۱۴۲۸	۷/۹۹
مقدار خطای کل				۱/۳۸۰۱۲۱۰۵	۴/۵۷



شکل ۱ مدل سازی مربوط به مخلوط هپتان و اکتان در فشارهای ۱، ۵۰ و ۱۰۰ k.

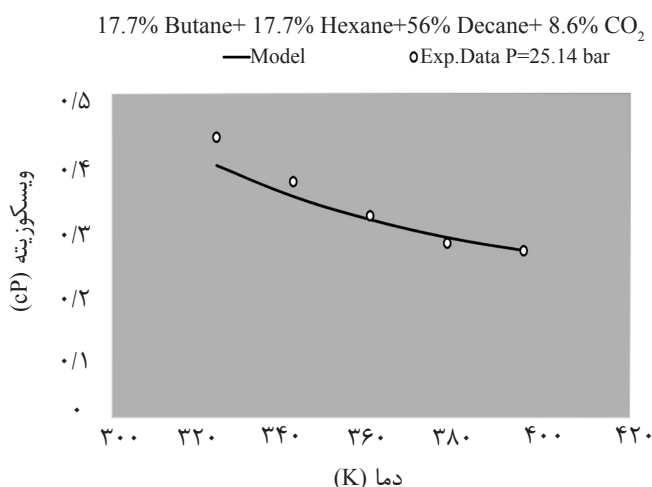


شکل ۲ مدل سازی مربوط به مخلوط هپتان و اکتان در فشارهای ۱، ۵۰ و ۱۰۰ k.

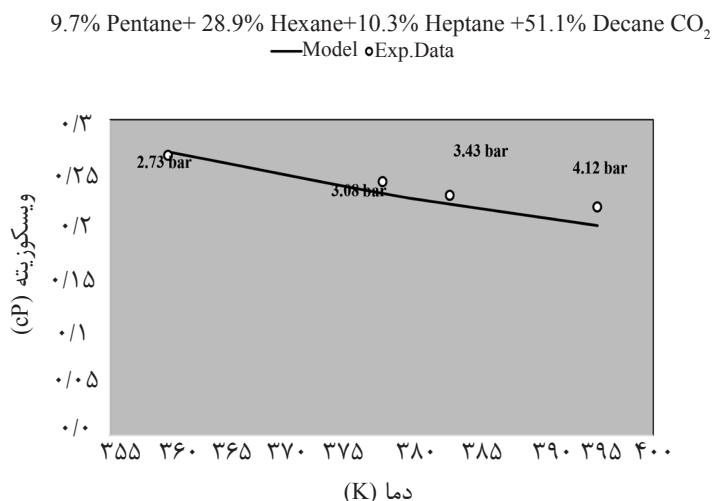


شکل ۳ مدل سازی مربوط به مخلوط ۱۵٪ بوتان + ۱۵٪ هگزان + ۴۷/۶٪ مولی دکان و ۲۲/۴ مولی کربن دی اکسید.





شکل ۴ مدل‌سازی مربوط به مخلوط ۱۷/۷٪ بوتان + ۱۷/۷٪ مولی هگزان + ۵۶٪ مولی دکان و ۸/۶٪ کربن دی اکسید.

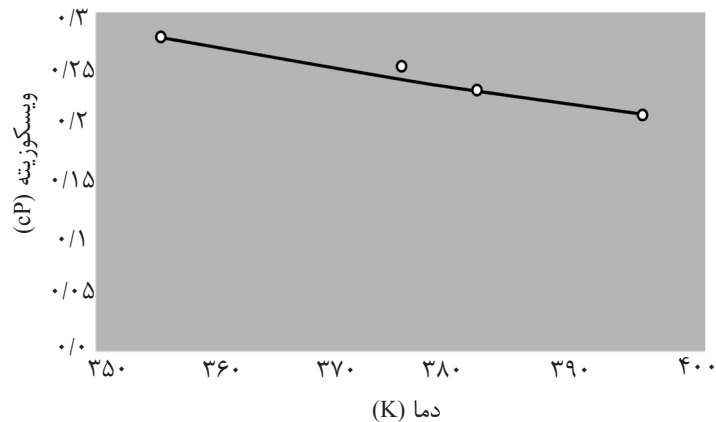


شکل ۵ مدل‌سازی مربوط به مخلوط ۹/۷٪ پنتان ، ۲۸/۹٪ هگزان ، ۱۰/۳٪ مولی هپتان و ۵۱/۱٪ مولی دکان.

محاسبه شده برای این دو ترکیب به ترتیب ۴/۴۱ و ۱/۳۸ می باشد که مشابه ترکیبات ۴ تایی با افزایش کربن دی اکسید میزان خطا افزایش یافته است. مقادیر داده های تجربی و مقادیر محاسبه شده توسط مدل ارائه شده در شکل های ۶ و ۷ و نیز جدول ۱ گزارش شده است. در نهایت خطای حاصل از این روش با مقدار خطای ارائه شده توسط مدل فن وانگ در جدول ۱ گزارش شده است.

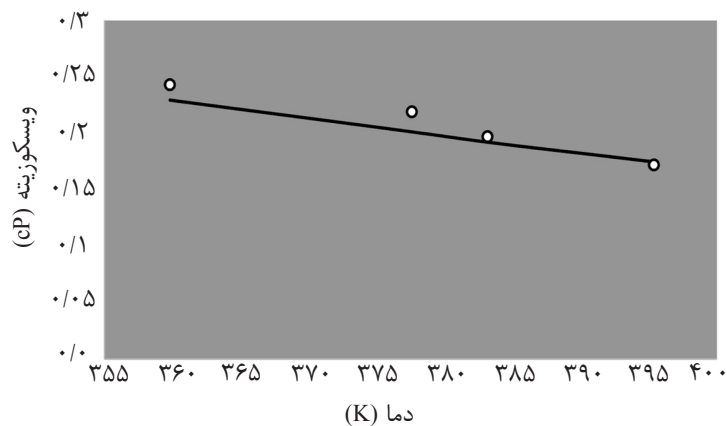
ترکیب اول شامل ۸/۸٪ مولی پنتان + ۲۶/۴٪ هگزان + ۹/۴٪ مولی هپتان + ۴۶/۷٪ مولی از دکان و ۸/۷٪ کربن دی اکسید با فشار ثابت ۲۵/۱۴ بار و بازه دمایی بین ۳۲۴،۲۶ تا ۳۹۵،۳۷ می باشد. هم چنین ترکیب دوم شامل ۷/۵٪ مولی پنتان + ۲۲/۵٪ هگزان + ۹/۴٪ مولی هپتان + ۸٪ مولی از دکان و ۳۹/۷٪ کربن دی اکسید می باشد. به طوری که ترکیب دوم مقدار کربن دی اکسید بیشتری نسبت به ترکیب اول را دارا می باشد. میزان خطاهای

8.8% Pentane+ 26.4% Hexane+9.4% Heptane+46.7 Decane+ 8.6% CO<sub>2</sub>  
 — Model    ● Exp.Data P=48.28 bar



شکل ۶ مدل سازی مربوط به مخلوط ۸/۸٪ مولی پنتان+۴/۲۶٪ هگزان + ۴/۹٪ مولی هپتان + ۷/۴۶٪ مولی از دکان و ۷/۸٪ کربن دی اکسید.

7.5% butane+ 22.5% Hexane+9.4% Heptane+8% Decane+ 39.7% CO<sub>2</sub>  
 — Model    ● Exp.Data P=49.28 bar



شکل ۷ مدل سازی مربوط به مخلوط شامل ۷/۷٪ مولی پنتان+۵/۲۲٪ هگزان + ۴/۹٪ مولی هپتان + ۸٪ مولی از دکان و ۷/۳۹٪ کربن دی اکسید.

رایبندسون انجام شده که خود این معادله به تنهایی توانایی محدودی در پیش بینی PVT و سایر خواص اجزا در منطقه بحرانی (دمای بالاتر از ۵۰۰ K) دارد. با این حال علت انتخاب این معادله برتری نسبی آن نسبت به سایر معادلات درجه سه بوده است. دوم این که در این روش مدل سازی، به دلیل توانایی محدود مدل ابتدایی در پیش بینی دو فاز مایع و بخار، پارامتر C و به دنبال آن پارامترهای  $e_1$  تا  $e_7$  فقط برای این دو فاز تنظیم شده‌اند و برای منطقه بحرانی به دلیل کمبود داده‌های تجربی تنظیمی صورت نگرفته است. به همین دلیل رفتار مدل در این منطقه با مقداری خطا رو به رو بوده است. از این رو مدل سازی برای ترکیبات سه تایی شامل

### نتیجه گیری

از آن جا که سیالات مخازن هم چون نفت خام و گاز طبیعی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، اطلاعات دقیق و قابل اطمینان خواص این سیالات نیز مورد نیاز است. در این پژوهش یک مدل توسعه یافته به منظور افزایش دقت مدل سازی برای ترکیبات هیدروکربن‌های سبک تا سنگین در حالت مخلوط و خالص ارائه شده است که از دقت قابل قبولی نسبت به مدل فن وانگ برخوردار است. از طرفی انحراف نشان داده شده از این روش مدل سازی نسبت به داده‌های تجربی در بعضی مناطق خصوصاً منطقه بحرانی به این دلیل می‌باشد که اولاً این مدل براساس معادله درجه سه و تنظیم شده پنگ

وانگ به ترتیب ۴/۵۷ و ۵/۷۶ مشاهده گردید. وجود ترکیب کربن دی اکسید در مخلوط هیدروکربنی منجر به افزایش حالت اسیدیته در مخلوط شده که این باعث تغییر خواص ویسکوزیته مخلوط می‌شود و در محاسبات مقدار عددی ویسکوزیته با استفاده از معادلات ارائه شده همراه با خطا می‌باشد که در مدل پیشنهاد شده برای ترکیبات سنگین که منجر به ایجاد رسوب آسفالتین نیز می‌شود با خطای قابل قبولی همراه می‌باشد که این خود صحتی بر دقت مدل انتخابی نسبت به مدل فن وانگ می‌باشد.

بوتان، هگزان و دکان صورت پذیرفت و مشاهده گردید که در مدل فن وانگ میزان خطا بسیار قابل قبول تر می‌باشد. اما در ترکیبات چهارتایی شامل ترکیبات بوتان، هگزان، دکان و کربن دی اکسید میزان خطای مطلق ویسکوزیته بسیار قابل قبول تر از مدل فن وانگ می‌باشد و به همین دلیل برای بررسی صحت کار این مدل‌سازی را برای ترکیب درصدی متفاوتی در سیستم‌های چهارتایی بسط داده شد که در مرحله اول میزان خطای محاسباتی ۱/۳۸ و مدل فن وانگ ۴/۵۷ را نشان داد و همین طور در مرحله دوم نیز خطای محاسباتی و مدل فن

## مراجع

- [1]. Al-Syabi Z., Danesh A., Tohidi B., Todd A. C. and Tehrani D. H., "A residual Viscosity correlation for predicting the Viscosity of petroleum Reservoir Fluids over wide ranges of pressure and temperature", Chemical Engineering Science, Vol. 56, No. 24, pp. 6997-7006, 2001.
- [2]. Pedersen K. S. and Fredenslund A., "An improved corresponding states model for the prediction of oil and gas viscosities and thermal conductivities", J. Chem. Eng. Sci., Vol. 42, No. 1, pp. 182-186, 1987.
- [3]. Riazi M. R. and Al-Otaibi G. N., "Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems", Fuel, Vol. 80, No. 1, pp. 27-32, 2001.
- [4]. Lawal A. S., "Prediction of vapor and liquid viscosities from the Lawal-Lake-Silberberg equation of state", SPE/DOE Paper No. 14926, Presented at the Fifth Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April, 20-23, 1986.
- [5]. Guo X. Q., Sun C. Y., Rong S. X., Chen G. J., and Guo T. M., "Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids", J. Pet. Sci. Eng., Vol. 30, No. 1, pp. 15-27, 2001.
- [6]. Lee M. J., Chiu J.Y., Hwang S.M. and Lin H. M., "Viscosity calculations with the Eyring-Patel-Teja model for liquid mixtures", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, No. 7, pp. 2867-2876, 1999.
- [7]. Cao W., Knudsen K., Fredenslund A. and Rasmussen P., "Simultaneous correlation of viscosity and vapor-liquid equilibrium data", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, No. 9, pp. 2077-2087, 1993.
- [8]. Rosana J. M., Marcio J. E. de M. Cardoso, and Oswaldo E. and Barcia, "A new model for calculating the viscosity of pure liquids at high pressures", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 42, No. 16, 42 (16), pp. 3824-3830, 2003.
- [9]. Wu X., Li Ch. and Jia W., "An improved model based on Peng-Robinson equation of state for light hydrocarbon liquids and gases", Fluid Phase Equilibria, Vol. 380, pp. 147-151, 2014.
- [10]. Khosharay Sh., "Suggestion of mixing rule for parameters of PR $\mu$  model for light liquid hydrocarbon mixtures", Korean J. Chem. Eng., Vol. 31, No. 7, pp. 1246-1252, 2014.
- [11]. Kelayeh A., Ghotbi S. and Taghikhani V., "Correlation of viscosity of aqueous solutions of alkanol amine mix-

- tures based on the Eyring's theory and Wong-Sandler mixing rule," Iran. J. Chem. Chem. Eng, Vol. 32, No. 2, pp. 9-17, 2013.
- [12]. Novak L. T., "Predicting natural gas viscosity with a mixture viscosity model for the entire fluid region", Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 52, No. 45, pp. 16014–16018, 2013.
- [13]. Twu C. H., Coon J. E. and Cunningham J. R., "A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation", Fluid Phase Equilibria, Vol. 105, No. 1, pp. 49–54, 1995.
- [14]. Barrufet M. A., El-Sayed S. K., Mahmoud S., Gustavo T. and Iglesias-Silva A., "Liquid viscosities of Carbon Dioxide + Hydrocarbons from 310 K to 403 K", J. Chem. Eng. Data, Vol. 41, No. 3, pp. 436–439, 1996.
- [15]. Abdulagatov I. M. and Azizov N. D., "( $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $x$ ) and viscosity measurements of { $x_1$ n-heptane + (1 -  $x_1$ ) n-octane} mixtures at high temperatures and high pressures", J. Chem. Thermodynamics, Vol. 38, No. 11, pp. 1402–1415, 2006.
- [17]. Dolan J. P., Starling K. E., Lee A. L., Eakin B. E. and Ellington R. T., "Liquid, gas and dense fluid viscosity of n-Butane", J. Chem. Eng. Data, Vol. 8, No. 3, pp 396–399, 1963.
- [16]. Fan T. B. and Wang L. S., "A viscosity model based on Peng–Robinson equation of state for light hydrocarbon liquids and gases", Fluid Phase Equilibria, Vol. 247, No. 1-2, pp. 59-69, 2006.
- [18]. Wang Z. F., Wang L.-Sh. and Fan T. B., "Densities and viscosities of ternary mixtures of heptane, octane, nonane, and hexyl benzene from 293.15 K to 313.15 K", J. Chem. Eng. Data, Vol. 52, No. 5, pp. 1866–1871, 2007.
- [19]. Danesh A., "Pvt and phase behavior of petroleum reservoir fluids", Elsevier Science & Technology Books, 1998.