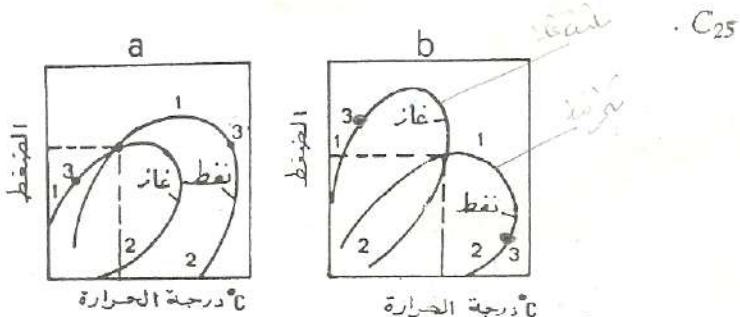


الهييدروكربونات ، علينا بالأخذ بعين الاعتبار التحولات الطورية و دراستها في أشاء سير عملية الاستثمار للمكمن وخاصة دراسة ميزات وصفات التحولات الطورية لمكامن المكتفات الغازية ، لأنه من الممكن أن تحدث عملية ضياع كميات ليست بقليلة من المركبات الثقيلة نتيجة لتحريرها من الغاز في الطبقة (من الممكن احتواء المكتفات الغازية في الطور الغازي على المركبات الهيدروكربونية الثقيلة جداً حتى



شكل رقم (43) المنحنيات الطورية . القبعة الغازية المتماسة مع النفط

a - قبعة غازية متوضعة عند شروط المكتفات الغازية .

b - قبعة غازية ، حيث لا يلاحظ ظواهر معاكسة أشاء استثمار المكمن .

1 - منحنيات نقاط التبخر ، 2 - منحنيات نقاط التكثف ، 3 - النقاط الحرجة .

P و T الضغط والحرارة بالشروط الطبقية .

١ - ٥ - تأثير تركيب الهيدروكربونات ، الضغط والحرارة والتحولات الطورية على نظام المكتفات الغازية :

يتميّز تركيب الهيدروكربونات لمكامن المكتفات الغازية بصفاته المتعددة و يحتوي على الميثان الذي تتغيّر نسبته ضمن المجال 75 - 95 % والإيتان والبروبان والبوتان من أجزاء النسبة المئوية وإلى 11 - 12 % ، كذلك يحتوي على C_5 والمركبات الأخرى الثقيلة التي تقل قيمها إلى 9 % .

$$C_1 = (75 - 95 \%)$$

$$(C_2-C_5) = (11 - 12 \%)$$

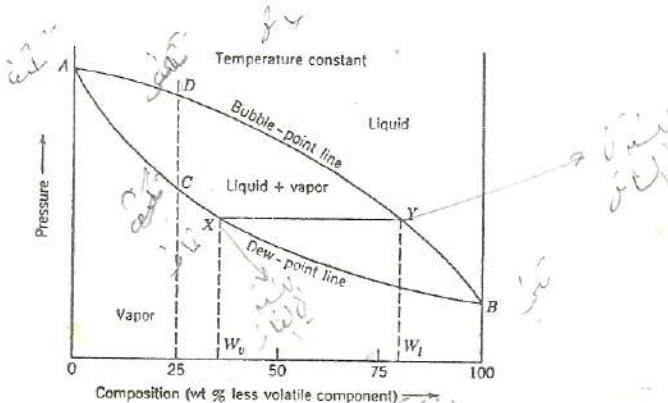
$$C_5^+ = (9 \%)^{99}$$

يدخل في تركيب المكثفات الغازية أيضاً غاز ثانٍ أكسيد الكربون والأزوت وكبريت الهيدروجين وغازات نادرة (هليوم ، أرغون ... الخ) . تختلف المكثفات التي تتفصل عن غازات مكامن المكثفات الغازية عن بعضها من ناحية تركيبها ولها أنواع مختلفة .

تختلف هذه المكثفات أيضاً عن المركبات الطيارة من النفط وتنسب إلى الهيدروكربونات البارافينية مع احتواها على كميات غير كبيرة من الهيدروكربونات العطرية والنفطية . ولكن أغلب المكثفات التي تستخلص من غازات المكثفات الغازية لعدة مكامن تحتوي على المركبات ~~الهيدروكربونات النفطية~~ أكثر من البارافينية ، وبعضها تحتوي على كميات كبيرة من ~~الهيدروكربونات العطرية~~ .

لتوضيح تأثير تركيب الهيدروكربونات على التحولات الطورية للمركبات الثانية عند قيم مختلفة من درجات الحرارة ، علينا بدراسة المنحنيات الطورية التي تمثل الضغط بالعلاقة مع التركيب ($P - C$) . يرسم هذا المنحني وذلك برسم منحنيات نقاط التكثف والتباخر بالعلاقة مع الضغط والتركيب عند درجة حرارة معينة .

الشكل رقم (44) يوضح المنحني الطوري ($P - C$) . تمثل النقط A و B ضغط نقاط التكثف والتباخر للمركبات المنفردة الأكثر تطايرًا . تمثل النقط C و D على التالى ضغط نقاط التكثف والتباخر للمزيج المتكون من 25 % من المركبات الأقل تطايرًا و 75 % من المركبات الأكثر تطايرًا ، يمثل المجال الذي يقع تحت منحني نقاط التكثف الحالة الغازية ، بينما المجال الذي يقع فوق نقاط التباخر فيمثل الحالة السائلة . أما المجال الذي يقع بين منحنيات التباخر والتكثف فيمثل المجال الثنائى الطور من الغاز والسائل . إن المنحني ($P - C$) له علاقة كبيرة بالمنحني الموضح بالشكل رقم (45) الذي يمثل الضغط بالعلاقة مع درجات الحرارة للمركبات الثانية ويشبه المنحني الموضح بالشكل رقم (37 - b) ولكن وجه الاختلاف بينهما هي القيم التركيزية للمركبات المكونة لهذه المنحنيات .

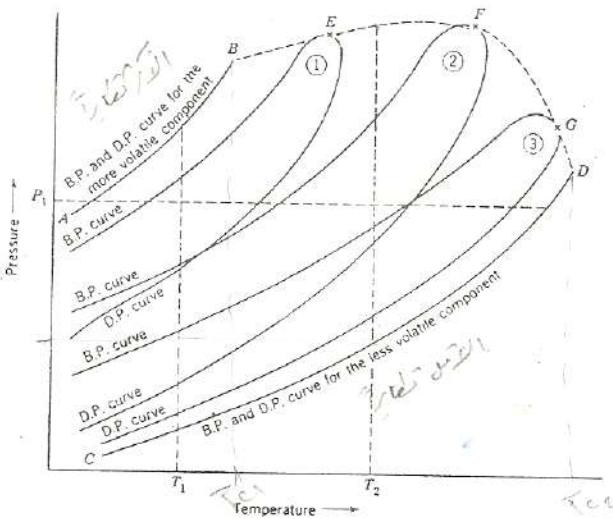


شكل رقم (44) المنحنى الطوري $P - C$ (الضغط - التركيب) - للمركبات الثنائية

1 - منحنى نقاط التبخر ، 2 - منحنى نقاط التكثف

من الشكل رقم (45) تم التوصل إلى رسم المنحنى $(P - C)$ عند درجة الحرارة الثابتة T_1 . إن الإزوتيرم هذا سيقطع المجال الثنائي الطوري في مجالات تمثل التراكيز المعينة عند ضغوط نقاط التكثف والتبخر . من جراء ذلك سنجصل على نقطتين لقيم الضغط بالعلاقة مع التراكيب على المنحنى $(P - C)$. للتراكيب الأخرى ومع الاحتفاظ بنفس القيم الثابتة لدرجة الحرارة يمكننا الحصول بنفس الطريقة هذه على نقاط أخرى وبالتالي الحصول على المنحنى الموضح بالشكل رقم (44) .

الشكل رقم (46) يمثل المنحنى $(P - C)$ ، حيث أنه معطى بالنسبة المئوية حسب وزن المركبات الأكثر تطايراً . من الشكل يتبين أن المنحنى له شكل معاكس للمنحنى الممثل بالشكل رقم (44) ، كذلك من الممكن التعديل عن التركيب بالنسبة المولية أو بالكسر المولي بالعلاقة مع الضغط .

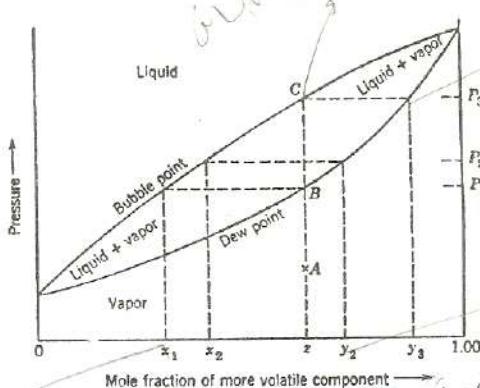


شكل رقم (45) المنحني الذي يمثل الضغط بالعلاقة مع درجة الحرارة للمركبات الثانية .

- 1 - منحني نقاط التكثف والتباخر للمركبات الأكثر تطايرًا ، 1 - منحني نقاط التباخر 2 - منحني نقاط التكثف ، 3 - منحني نقاط التكثف والتباخر للمركبات الأقل تطايرًا .

النقطة X (انظر الشكل رقم 44) الواقعة على الخط الأفقي المار عبر المجال الثاني تمثل قيم تركيب السائل والغاز الموجودة عند نفس القيمة لدرجة الحرارة والضغط المتساوي ولنرمز لها بالرموز w_1 و w_2 وتمثل النسبة المئوية الوزنية للمركبات الأقل تطايرًا في السائل والغاز .

الشكل رقم (46) يوضح المنحني ($P - C$) ، حيث يعبر عن التركيب بالكسر المولى للمركبات الأكثر تطايرًا . إذا رفعنا الضغط في النقطة A الواقعة في الحالة الغازية لدى ثبات درجة الحرارة فسوف لا يحدث أي تغير على صفاتها حتى نصل إلى نقطة التكثف B ذات الضغط P_1 وسيتشكل عندها كمية من السائل ذي التركيب X_1 . أما الغاز فسيبقى محافظاً على تركيبة الأولى والمساوي Z . بمتابعة زيادة الضغط سوف تتكثف كمية أكبر من السائل ، فمثلاً عند الضغط P_2 يوجد طوران سائل وغاز وتركيبه يعطى بالمساقط على محور التركيب (السينات)



شكل رقم (46) المنحني ($P - C$) الذي يوضح الانضغاط الازوتيرمي لدى المرور خلال المجال الثنائي الطور .

1 - منحني نقاط التبخر ، 2 - منحني نقاط التكثف ، 3 - سائل + غاز .

للنقطة x_2 و y_2 التي تمثل خطأً أفقياً ماراً من خلال المجال الثنائي . عند الضغط P_3 سنصل إلى نقطة التبخر C . في مثل هذه الحالة فإن تركيب السائل سيكون مساوياً للتركيب الأولي Z ، مع تواجد كمية صغيرة جداً من الغاز ذي التركيز y_3 في النظام .

ذكرنا سابقاً أن نقاط الخط الأفقي المار من خلال المجال الثنائي تمثل تركيب الأطوار الموجودة فيه ولكن علينا بالتمييز بين التركيب وكمية الأطوار الموجودة في المجال المذكور للنظام . فمثلاً في نقطة التكثف توجد كمية صغيرة جداً من السائل ولكنها تكون من الكسر المولى للمركبتين . من هذا يمكننا اقتراح استخراج المعادلة التي تعين الكمية النسبية للسائل والغاز في المجال الثنائي للنظام .

نفرض n الكمية الكلية للمولات في النظام ، n_1 - عدد مولات السائل ، n_2 - عدد مولات الغاز ، Z - الكسر المولى للمركبات الأكثر تطايرًا في النظام ، Y - الكسر المولى للمركبات الأكثر تطايرًا في الغاز ، عندئذ :

n_z - عدد المولات للمركيبات الأكثر تطايرًا في النظام ، n_{lx} - عدد المولات للمركيبات الأكثر تطايرًا في السائل ، n_{vy} - عدد المولات للمركيبات الأكثر تطايرًا في الغاز .

وبما أن عدد المولات للمركيبات الأكثر تطايرًا في السائل والغاز يساوي عدد المولات الأكثر تطايرًا في النظام عندئذ يمكننا كتابة :

$$n_z = n_{lx} + n_{vy}$$

$$n_l = n - n_v$$

$$n_{vy} = n_x \times Y$$

$$n_{lx} = n_x \times X$$

$$n_z = n \times Z$$

بتعميض قيمة n_l في المعادلة (1 - 2) نحصل على :

$$n_z = (n - n_v) + n_{vy}$$

$$\frac{n_v}{n} = \frac{Z - X}{X - Y}$$

$$n \times Z = n \times X - n_x \times X + n_x \times Y$$

$$n(Z - X) = n_x(X - Y)$$

$$(2 - 2) \quad \frac{n_x}{n} = \frac{Z - X}{X - Y}$$

إذا عوضنا في المعادلة (1 - 2) بدلاً عن n_v بالقيمة $n_l - n_z$ فسنحصل على :

$$\frac{n_l}{n} = \frac{Z - Y}{Y - X} \quad (3 - 2)$$

من الشكل رقم (47) يتبيّن أن $Y - X = AC$ ، $Z - X = AB$ عندئذ فالمعادلة (2 - 2)

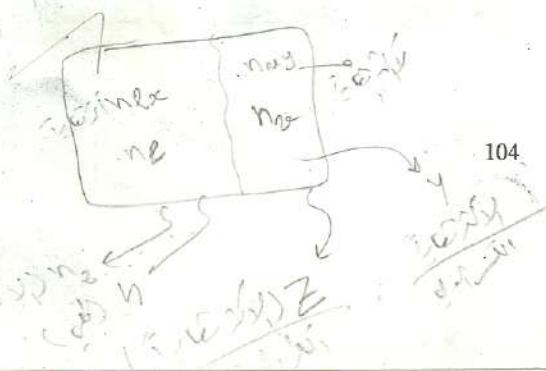
ستأخذ الشكل التالي :

$$\frac{n_v}{n} = \frac{Z - X}{X - Y} = \frac{AB}{AC}$$

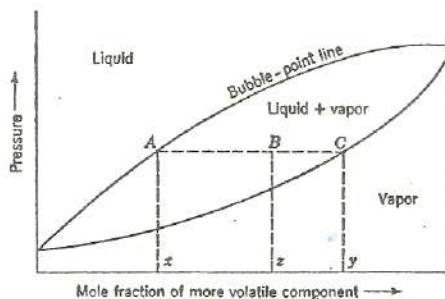
وكذلك المعادلة (3 - 2) ستأخذ الشكل التالي :

$$\frac{n_l}{n} = \frac{Z - Y}{Y - X} = \frac{Y - Z}{Y - X} = \frac{BC}{AC}$$

وهذا يعني أن نسبة العدد المولي للغاز على العدد المولي الكلي في النظام



تساوي طول الخط AB على الطول AC . وكذلك فإن نسبة العدد المولى للسائل على العدد المولى الكلى للنظام تساوي نسبة طول الخط BC على الطول AC .



شكل رقم (47) التمثيل الهندسي للمعادلة التي تمثل كمية السائل والغاز للمجال الثنائي الطور . 1 - منحني نقاط التبخر ، 2 - منحني نقاط التكثف

وهكذا نستطيع القول إنه لدى حساب كمية الأطوار علينا بالأخذ على المنحني الطوري نسبة طول القطعة الأفقية التي تمثل الطور اللازم على طول الخط الأفقي للمجال الثنائي ككل .

مثال :

ليكن لدينا نظام مكون من ثلاثة مولات من الايزوبوتان ومول واحد من n -هيبتان . عند ضغوط وحرارة معينة سيوجد في النظام سائل وغاز . الكسر المولى للايزوبوتان في السائل المفصول يساوي 0.370 وفي الغاز يساوي 0.965 . احسب كمية السائل والغاز الم الحصول عليها باستخدام المعطيات المذكورة .

بالتعويض في المعادلة (2 - 2) نحصل على :

$$n_v = n \left(\frac{Z - X}{Y - X} \right) = 4 \left(\frac{0.750 - 0.370}{0.965 - 0.370} \right) = 2.56$$

مول غاز

كمية السائل تساوي :

$$n_l = n - n_v = 4 - 2,56 = 1,44 \quad \text{مول سائل}$$

كذلك يمكننا الحصول على قيمة n_l من المعادلة (3 - 2) .

إذا عبرنا عن التركيب بالكسر الوزني بدلاً عن الكسر المولى سنحصل على المعادلات المطلوبة ، لتعتبر W_t - الوزن الكلي للنظام ، W_{tl} - وزن السائل ، W_n - وزن الغاز ، W_0 - الكسر الوزني للمركبات الأكثر تطايرًا في النظام ، W_l - الكسر الوزني للمركبات الأكثر تطايرًا في السائل .

فالمعادلة ستأخذ الشكل التالي :

$$\frac{W_{tl}}{W_t} = \frac{W_0 - W_v}{W_0 - W_n}, \frac{W_n}{W_t} = \frac{W_0 - W_l}{W_v - W_l} \quad (4 - 2)$$

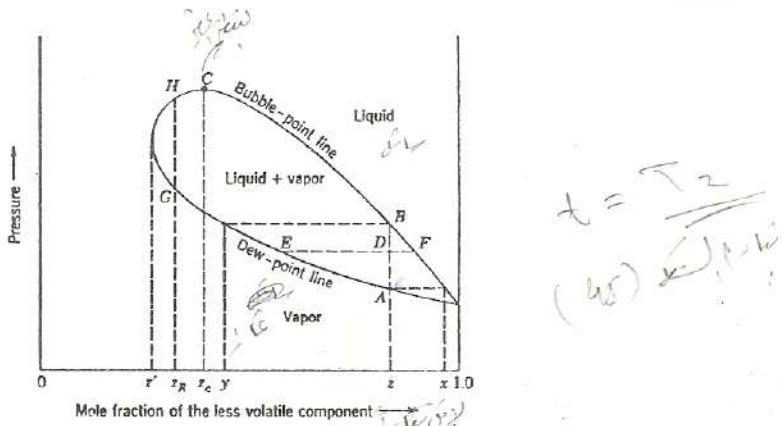
إن المعادلة (1 - 4) يمكننا تحويلها أيضًا إلى النسب الطولية للخطوط الأفقية المارة خلال المجال الثاني التي جرى الكلام عنها سابقاً . إذا عبر التركيب بالكسر الوزني أو بالنسبة المئوية للوزن فإن النسبة $\frac{W_n}{W_t}, \frac{W_n}{W_l}$ ستمثل نسبة وزن السائل إلى الوزن الكلي للنظام ونسبة وزن الغاز إلى الوزن الكلي للنظام . أما إذا عبر التركيب بالكسر المولى أو بالنسبة المئوية المولية فإن النسبة $\frac{n_l}{n}, \frac{n_l}{n_n}$ ستمثل كما ذكرنا سابقاً

نسبة عدد المولات للسائل على عدد المولات الكلي ونسبة عدد المولات للغاز على المولات الكلية للنظام .

الشكل (48) يوضح المنحني الطوري ($P - C$) لمركبات النظام المنفردة عند درجة حرارة أخفض من درجة الحرارة الحرجة . إذا اعتبرنا أن درجة الحرارة ثابتة وواقعة بين درجات الحرارة الحرجة للمركبات الأحادية T_2 (انظر الشكل رقم 45) يمكننا الحصول على المنحني الطوري ($P - C$) (الموضح بالشكل رقم (48))

إن منحنيات نقاط التبخر والتكتف تلتقي في النقطة الحرجة C التي توضح

الضغط الحراري ذي التركيب Z' لمركبات المزيج الأقل تطايرًا ذي الكسر المولى الأقل من Z' سوف لا يكون لها مجال ثانوي في الطور .



شكل رقم (48) المنحني الطوري ($P - C$) للمركبات الثنائية عند درجة الحرارة الواقعية بين قيم درجات الحرارة الحرجة لمركبات الأحادية .

1 - منحني نقاط التبخر ، 2 - منحني نقاط التكثف .

التركيب Z' يعين النظام ذي الكريكوندينثيرم المساوي لدرجة الحرارة T_2 (انظر الشكل رقم 45) ، حيث اعتماداً على الايزوثيرم T_2 رسم المنحني الطوري ($P - C$) والموضح بالشكل رقم (48) . كما أنه من الممكن توضيح هذا المنحني بنفس الطريقة التي وضحت بها المنحنيات الطورية السابقة . فمثلاً للنظام ذي التركيب Z فإن A تمثل نقطة التكثف و B نقطة التبخر . تركيب السائل في نقطة التكثف سيساوي X وتركيز الغاز في نقطة التبخر سيساوي Y . في النقطة D الواقعية بين نقاط التبخر والتكثف أو بالأحرى في المجال الثنائي الطور فإن نسبة عدد مولات السائل والغاز ستتساوى $\frac{ED}{DF}$.

النظام ذا التركيب الذي يقع بين Z' و Z والمعرض إلى ضغط إزوثيرمي

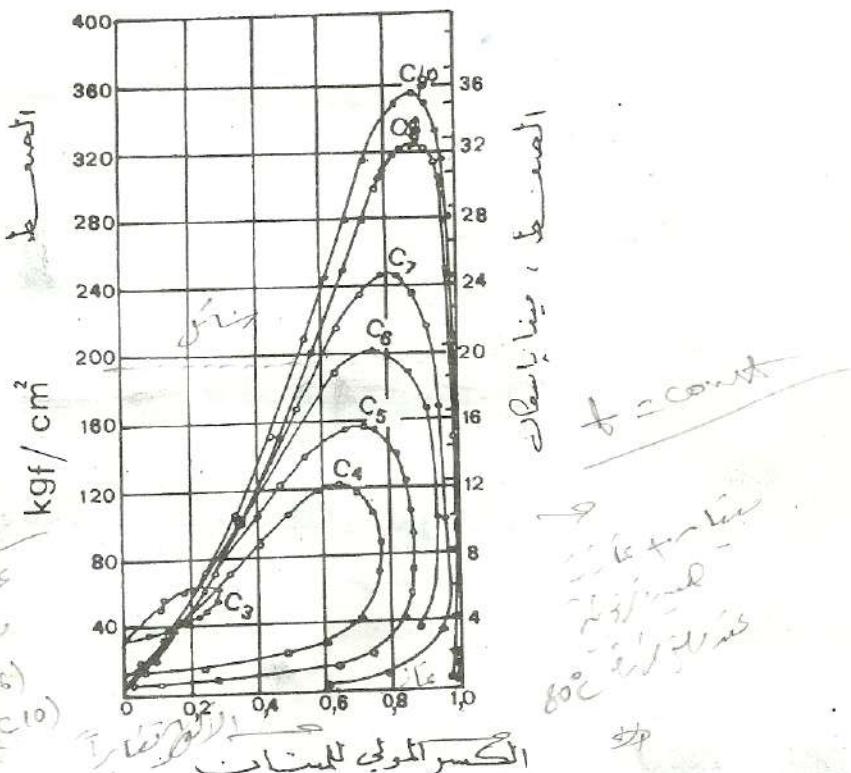
سيتصف بالظواهر المعاكسة . فمثلاً النظام ذو التركيب Z_H سيقع مرتين على منحنى نقاط التكثف (في النقطة i) ومن ثم في النقطة H . إذا ضغط النظام لدى ثبات درجة الحرارة ، بحيث يمر من خلال المجال الثاني الطور من النقطة i ، والى النقطة H فإن كمية السائل المكونة ستزداد وحتى تصل إلى القيمة الأعظمية ومن ثم ستختفي حتى القيمة صفر . إن عملية زيادة الضغط لدى ثبات درجة الحرارة للانتقال من النقطة i إلى النقطة H تسمى بظاهرة التبخر المعاكسة .

لعد من جديد إلى المنحنى الموضح بالشكل رقم (45) الذي يمثل علاقة الضغط مع الحرارة . إذا أعتبرنا أن الضغط P ثابتًا فسيكون لكل تركيب درجة حرارة موافقة لنقاط التكثف والتبخر .

إذا رسمت درجة الحرارة هذه بالعلاقة مع التركيب فسنحصل على المنحنى الموضح بالشكل رقم (49) . كذلك واعتتماداً على ما ذكر سابقاً فإنه يمكننا التعبير عن التركيب بالنسبة المئوية الوزنية أو بالكسر الوزني للمركبات الأكثر أو الأقل نطايرياً . المجال الذي يقع فوق منحنى نقاط التكثف يمثل الحالة الغازية والمجال الذي يقع تحت منحنى نقاط التبخر فيمثل الحالة السائلة . أما المجال الذي يقع بين منحنيات نقاط التبخر والتكثف فيمثل المجال الثاني الطور .

إن كمية السائل والغاز الموجودة في المجال الثاني الطور يمكن تمثيلها أيضاً بأطوال الخطوط الأفقية المستقيمة المارة من خلال المجال الثاني الطور . وعلى هذا الأساس فإذا عبر التركيب بالنسبة المئوية للنظام W_0 ودرجة الحرارة تساوي T_1 فإن نسبة وزن السائل على الوزن الكلي ستتساوي $\frac{AB}{AC}$ ، وكذلك فإن نسبة وزن الغاز على الوزن الكلي للنظام ستتساوي $\frac{BC}{AC}$.

وبالتالي فإن نقاط التبخر والتكتف سيكون لها قيمًا متساوية من الضغط والحرارة . التراكيب في هذه النقاط مشابهة لتركيب الأطوار الموجودة (سائل + غاز) فضلًا للنظام (ميتان - C_7) عند الضغط $P = 200 \text{ kg/cm}^2$ ودرجة الحرارة $t = 80^\circ\text{C}$ فإن تركيب الطور السائل سيحتوي على 0.63 كسر مولي للميتان و 0.37 كسر مولي للمركب C_7 . أما الطور الغازي فسيحتوي على 0.93 كسر مولي للميتان و 0.07 كسر مولي للمركب C_7 .



شكل رقم (50) المنحنيات الطورية للميتان مع المركبات الهيدروكربونية البارافينية
عند درجة الحرارة 80°C

$\uparrow \text{Pressure} \rightarrow \uparrow P_c$
 $\uparrow \text{Mole} \rightarrow \uparrow x_{\text{C}_7}$
 $\uparrow \text{Time} \rightarrow 110$

من الشكل رقم (50) نستنتج أنه بزيادة الوزن الجزيئي للهيدروكربونات أو بالأحرى كلما كانت درجة حرارة التبخر كبيرة فسيلزمها ضغوط عالية لتحويلها إلى الحالة الغازية للمزيج مع الميتان . فمثلاً عند الضغط $P = 195 \text{ kg/cm}^2$ ودرجة الحرارة $t = 80^\circ\text{C}$ يتحول 22 % من الهكسان (C_6) و 62 % من الديكان (C_{10}) إلى الحالة الغازية للمزيج مع الميتان .

اعتماداً على النتائج المخبرية تم التوصل إلى أنه وبتحفيض درجة الحرارة يخف قليلاً تحول المركبات الهيدروكربونية إلى الحالة الغازية في المزيج مع الميتان فمثلاً عند الضغط $P = 195 \text{ kgf/cm}^2$ ودرجة الحرارة $t = 40^\circ\text{C}$ يمكن أن يتحول إلى الحالة الغازية في المزيج مع الميتان فقط 8 % من الهكسان و 0.4 % من الديكان . من الشكل رقم (50) نستنتج أيضاً أن الضغط الحرج للمزيج يزداد بازدياد الوزن الجزيئي له أو بالأحرى بزيادة درجة حرارة التبخر للمركب الثانية في النظام .

١ - ٦ - درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج لمزيج

الهيدروكربونات المكون من مركبات كثيرة :

اعتماداً على قيم الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة لمزيج الهيدروكربونات يمكن التعرف على حالته الطورية عند قيم P و t المختلفة .

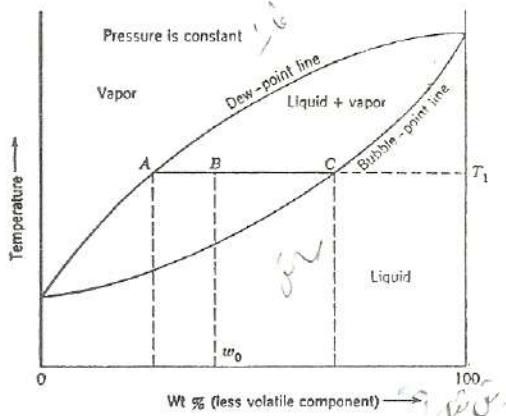
تستخدم المؤشرات الحرجة بشكل واسع لدى حساب إماعة وانضغاط مزيج الهيدروكربونات ، كذلك لدى اختيارها لحقنها في الطبقة بهدف زيادة عامل المردود النفطي الخ .

للحظ في البند الثاني من هذا الفصل أن المؤشرات الحرجة لأبسط أنواع المزيج الثنائي المكون من الميتان مع المركبات الهيدروكربونية الأكثر تقللاً تتغير

ضمن مجال واسع بالعلاقة مع التركيب . لدى تغير النسبة الكمية للمركبات والذي وضحتها الشكل رقم (37 - b) ، فإن النقاط الحرجة للمزيج C_3 ، C_2 ، C_1 .. الخ ستشكل منحني النقاط الحرجة المتحركة أو بالأحرى المنحني الحرج . هناك معطيات مخبرية كافية حول المؤشرات الحرجة للمركبات السهلة فقط والذي يمكن واعتماداً عليها من رسم النقاط الحرجة المتحركة لهذا النظام البسيط . أما للمزيج المكون من مركبات كثيرة فإنه من الصعب رسم مثل هذا المنحني وذلك بسبب عدم تغير المعلومات عن القيم الحرجة لمثل هذا المزيج الذي غالباً ما يصادفنا في الحياة العملية لذلك تعين المؤشرات الحرجة لمثل هذا المزيج المعقد بالطرق الحسابية .

لقد اقترح الباحث ستيبانوف (Stepanov) الطريقة التالية لتعيين المؤشرات في النقاط الحرجة للمزيج المكون من مركبات كثيرة :

يحول المزيج الهيدروكربوني فرضياً إلى النظام الثنائي ، حيث يعتبر أحد هذه المركبات الميتان ، أما المركبات الثانية فتمثل إحدى المركبات الباقيه ، C_2 وما فوق فيما بعد تستخدم لتعيين المؤشرات الحرجة لهذا النظام الثنائي المفترض الصفات الحقيقة للمزيج الثنائي للميتان مع المركبات الهيدروكربونية البارافينية المنفردة الأشكال رقم (51 - 52) توضح المنحنيات الحرجة (مسار النقاط الحرجة للنظام الثنائي للميتان مع المركبات البارافينية وغيرها من المركبات الهيدروكربونية والآزوت وكذلك المزيج الثنائي للأزوت مع الإيتان ، كما يتبيّن من الشكل رقم (51) فإن خصائص مسارات النقاط الحرجة لمركبات هيدروكربونية مختلفة ستكون متشابهة . تمثل النقطة اليسارية ذات الرمز CH_4 المؤشر الحرج للميتان النفقي ، بينما يمثل كل منحن من اليمين المؤشر الحرج للمركبات الثانية من الهيدروكربونات الأكثر ثقلًا ، حيث تقع بينهما النقطة الحرجة للمزيج ذو الاحتواء المختلف من الميتان والمركب الثانية .



شكل رقم (49) المنحني الطوري ($T - C$) للمركبات الثنائية .

1 - منحني نقاط التكثف ، 2 - منحني نقاط التبخر

لتوضيح تأثير الضغط ودرجة الحرارة وتركيب الهيدروكربونات على المنحني الطوري سنبحث فيما بعد سلوكية المركبات الأحادية مع الميتان . الشكل رقم (15) يوضح منحنيات توازن تراكيب مزيج الأطوار السائلة والغازية للميتان مع المركبات الهيدروكربونية البارافينية ذات التركيب الطبيعي لدرجة الحرارة 80 درجة مئوية بالإحداثيات ضغط - تركيب المزيج (.)

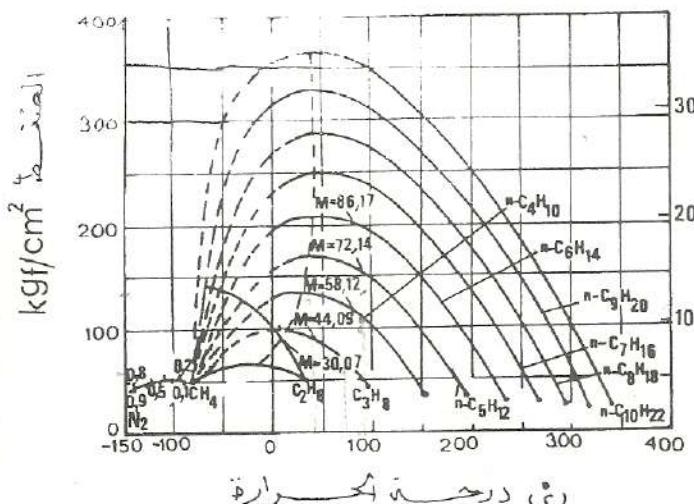
إن فكرة هذه المنحنيات الموضحة بالشكل رقم (50) هي ذاتها كما وضحت بالشكل رقم (48) بفارق أن منحنيات التبخر هي المنحنيات اليسارية بينما منحنيات التكثف فهي المنحنيات اليمينية والمتصلة بينها بالنقطة الحرجة ، بين هذه المنحنيات يقع المجال الثنائي الطور .

يمثل المجال الذي يقع يسار وفوق منحنيات نقاط التبخر الحالة السائلة ، بينما المجال الذي يقع يمين وأسفل منحنيات نقاط التكثف فيمثل الحالة الغازية .

إن هذه المنحنيات كما ذكرنا سابقاً مرسومة عند خطوط تساوي الحرارة

في كل الحالات فإن الضغط الحرج للنظام في البداية ونتيجة لزيادة كمية المركبات الأكثر تقلّاً سيزداد حتى يصل لقيمة الأعظمية ومن ثم يبدأ بالتناقص . عند هذا وبازدياد الوزن الجزيئي للمركبات الثقيلة فإن الضغط الحرج عند نفس درجة الحرارة سيزداد أيضاً ، أما خصائص المنحنيات الحرجية لمركبات الفحوم الهيدروجينية (انظر الشكل رقم 52) ستختلف عن خصائص منحنيات المركبات الهيدروكربونية الأخرى ، حيث ستتقطّع مع منحنيات أخرى . هذا يعني أنه يمكن تعريف منحنى النقاط الحرجية الموافق للمزيج المعنى اعتماداً على الوزن الجزيئي للجزء الثاني التقيل في النظام . ولكن في مثل هذه الحالة يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الهيدروكربونات الأيزوبارافينية والنفطية لدى تساوي وزنها الجزيئي مع نظيرها النظمي ، لها مؤشرات حرجية تختلف عن الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجية للهيدروكربونات البارافينية النظمية لذلك فإن المنحنيات الحرجية للهيدروكربونات الأيزوبارافينية يجب بحثها وكأنها فحوماً هيدروجينية ذات تركيب نظامي ولكن بوزن جزيئي وهمي (مكافئ) . فمثلاً من الشكل رقم (52) يتبيّن أن منحنى مزيج الميتان والأيزوبوتان (الوزن الجزيئي يساوي 58.12) متوضع مكان النقاط الحرجية المترددة لمزيج الميتان مع الهيدروكربونات البارافينية الوهمية ، حيث يجب أن يكون الوزن الجزيئي مساوياً تقريباً 48 . تؤخذ هذه القيمة للوزن الجزيئي المكافئ للإيزوبوتان . لقد تم من قبل الباحث ستيبانيوف (Stepanov) رسم مخططات بيانية تسمح بمعرفة الوزن الجزيئي الوهمي لstruktures المكونات والهيدروكربونات الأيزوبارافينية والعطرية . كذلك من الواضح أن الوزن الجزيئي المكافئ للهيدروكربونات البارافينية يساوي الوزن الجزيئي الحقيقي إذا كان المزيج مكوناً من عدة مركبات فإنه واعتماداً على طريقة ستيبانيوف (Stepanov) يعيّن الوزن الجزيئي الوسطي المكافئ للمركبات C_2 وما فوق بالعلاقة التالية :

$$M_{etv} = \sum g_i \cdot M_{etv,i} \quad (5-2)$$



شكل رقم (٥١) المنحنيات الحرجة للمزيج الثنائي للميتان مع الهيدروكربونات البارافينية والأزوت ، المنحني الحرج لمزيج الأزوت مع الإيتان .

حيث أن :

g_i - الكسر الوزني للهيدروكربونات الذي يدخل في تركيب المركبة الثانية .

$M_{etv,i}$ - الوزن الجزيئي المكافئ للمركبات .

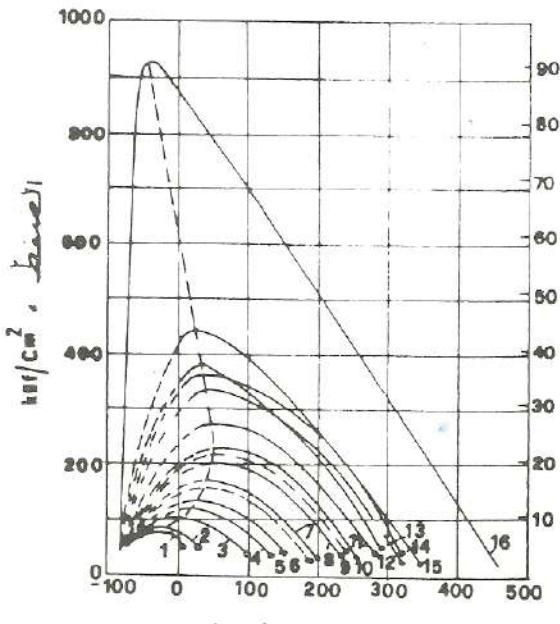
اعتماداً على قيم الوزن الجزيئي المكافئ M_{etv} ينقل على الشكل (٥١) المنحني الحرج للمزيج المدروس (يعين موقعه بطريقة الاستمداد) . على هذا المنحني ستتوسط النقطة الحرجة لمزيج الهيدروكربونات ، حيث يتعلق موقعها النهائي بدرجة الحرارة T_C للمزيج .

$$T_C = T_{CR} + \Delta T \quad (6-2)$$

حيث أن :

- درجة الحرارة الحرجة الظاهرية . T_{CR}

$$T_{CR} = \sum Y_i \cdot T_{Ci} \quad (7-2)$$



° درجة الحرارة

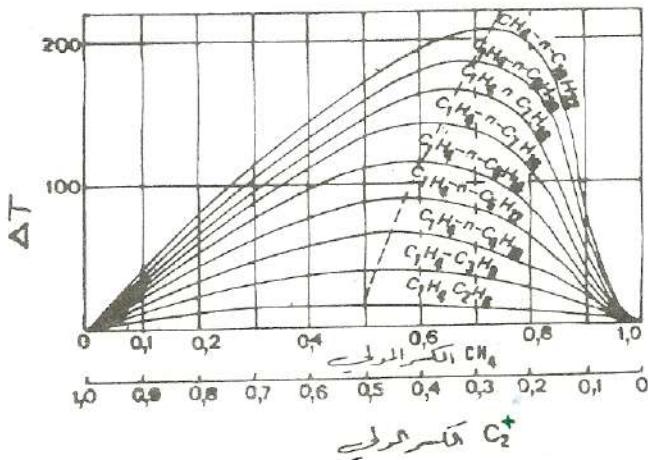
شكل رقم (52) المنحنيات الحرجة للنظام الثنائي

ميتان - ايتلين ، 2 - ميتابان - ايتان ، 3 - ميتابان بروبان ، 44 - ميتابان - ايزوبوتان ، 5 - ميتابان - بوتان ، 6 - ميتابان - سيكلوبوتان ، 7 - ميتابان - بنتان ، 8 - ميتابان - هكسان ، 9 - ميتابان - سيكلوبنتان ، 10 - ميتابان - ايزوهيبتان ، 11 - ميتابان - سيكلوهكسان ، 12 - ميتابان بنزول ، 13 - ميتابان - نونان ، 14 - ميتابان - تولوين ، 15 - ميتابان - ديكان ، 16 - ميتابان - نفط

ΔT - قيمة تصحيحية نتيجة لفرق بين درجة الحرارة الحقيقة والظاهرة وتحدد بالطرق المخبرية .

Y_i - الكسر المولي .

T_{ci} - درجة الحرارة الحرجة للمركبات .



شكل رقم (53)

علاقة الفرق بين درجة الحرارة الحرجية الحقيقة والظاهرية بالكسر المولي للميتان .
تؤخذ قيمة ΔT بعين الاعتبار وذلك نتيجة لزيادة قيمة درجة الحرارة الحرجية
الظاهرة للهيدروكربونات عن درجة الحرارة الحقيقة . بزيادة الوزن الجزيئي
للمركبات الهيدروكربونية التي تكون المزيج مع الميتان فإن ازياح درجة الحرارة
الحرجة الحقيقة والظاهرة سيزداد .

↑ M; → ↑ ΔT
الشكل رقم (53) يوضح علاقة الفرق بين درجة الحرارة الحقيقة والظاهرة
بالكسر المولي للميتان .

لدى تعين درجة الحرارة الحرجية حسب خصائص تركيب المركبة الثانية يجب
استخدام الوزن الجزيئي الوسطي \bar{M} الذي يحسب بالعلاقة التالية :

$$\bar{M} = Y_1 \cdot M_1 + Y_2 \cdot M_2 + \dots + Y_n \cdot M_n = \sum Y_i \cdot M_i \quad (8-2)$$

حيث أن :

- الوزن الجزيئي للمركبات .

تعين درجة الحرارة الحرجة للمزيج المكون من عدة مركبات من الهيدروكربونات حسب التسلسل التالي :

تحسب درجة الحرارة الحرجة الظاهرة للمزيج بالمعادلة (7 - 2) .

يقسم المزيج فرضياً إلى مركبتين (ميتان و C_2 وما فوق) ومن ثم يحسب الوزن الجزيئي للمركبة الثانية بالعلاقة (2 - 8) (ينسب الأوزون إلى المركبة الأولى في النظام) .

بعد ذلك وباستخدام الشكل رقم (53) تعين درجة انزياح الحرارة الحرجة الحقيقة عن الظاهرة ΔT (حسب الكسر المولى للمركبة الثانية C_2 وما فوق وزنها الجزيئي M) . لدى عدم تطابق قيم الوزن الجزيئي المحسوب مع القيم الموضحة بالشكل رقم (53) فإن قيمة ΔT تعين بواسطة الاستمداد .

مثال :

احسب درجة الحرارة الحرجة والضغط الحراري لمزيج الغاز ذي التركيب المولي التالي :

$$N_2 = 0,003 - CO_2 = 0,0035 - C_1 = 0,6524 - C_2 = 0,0298 - C_3 = 0,0113 - C_4 = 0,3$$

القيم المحسوبة لدرجة الحرارة الحرجة الظاهرة للمزيج والوزن الجزيئي للمركبة الثانية C_2 وما فوق والوزن الجزيئي الوسطي المكافئ موضحة في الجدول رقم (4) .

جدول رقم (4)

المركبات	الكسر المولى Y_i	درجة الحرارة الحرجية T_{ci}	$Y_i \cdot T_{ci}$	الوزن الجزيئي للمركبات M_i	$Y_i \cdot M_i$	الكسر الوزني $g_i = Y_i \cdot M_i / \bar{M}$	$G_i \cdot M_i$
آزوت	0.003	126	0.378	28	0.084	0.0028	-
ثاني أكسيد الكربون	0.0035	304	1.064	44	0.154	0.0052	-
ميتان	0.6524	191	124.608	16.04	10.464	0.3544	-
إيتان	0.0298	305	9.089	30.07	0.896	0.0303	0.911
بروبان	0.0113	370	4.181	44.09	0.489	0.0169	0.745
بوتان	0.3	425	127.5	58.12	17.936	0.5904	34.314
إيتان وما فوق	0.3411	-	-	$\bar{M} = 18.83$	0.6376	35.97	

درجة الحرارة الحرجية للمزيج :

$$T_{CR} = \sum Y_i \cdot T_{ci} = 266,82 \text{ K}$$

الوزن الجزيئي للمركب C_2 وما فوق :

$$\bar{M}_{C_2+...} = \frac{35,97}{0,6376} = 56,48$$

من الشكل رقم (53) نعين انزياح درجة الحرارة الحرجية الحقيقة عن الظاهرة ΔT ، بما إذا كان الكسر المولى للمركبات C_2 وما فوق يساوي :

$$55,28 \quad 0,3411$$

$$\overline{M}_{c2+} = 55,28 \text{ ك } 0,3411$$

عندما	<u>٤</u>	<u>$\overline{M} = 58,12$</u>	$\Delta T = 60$
عندما	<u>٥</u>	<u>$\overline{M} = 44,09$</u>	$\Delta T = 33,5$
للقيمة		<u>$\overline{M} = 55,28$</u>	<u>$\Delta T = 54,6$</u>

درجة الحرارة الحرجة للمزيج تساوي :

$$T_{CR} = \sum Y_i \cdot T_{ci} + \Delta T = 266,8 \text{ ك } 54,6 = 321,4 \text{ K}$$

$$t = 48,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{CR}$$

أو:

من الشكل رقم (١٦) نعين الضغط الحرج :

$$\text{عندما } t_c = 48,4 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow M_{EKV.C2+} = 56,48$$

$$\text{عندما } t_c = 48,4 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow M = 56,48, P_c = 13,3 MP$$

$$\text{عندما } t_c = 48,4 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow M = 44,09, P_c = 8,95 MP$$

$$\text{للقيمة } M_{EKV} = 56,46, P_c = 13,3 MP$$

2 - احتواء الغازات الطبيعية والمكثفات الغازية على أبخرة الماء وتأثير هذه المياه على التحولات الطورية للأهيدروكرbones :

تتصنل الغازات الطبيعية والمكثفات الغازية في الطبقة مع المياه المترابطة والمياه الجانبيه والمياه التماسيه . نتيجة لهذا فإن الغازات ستحتوي على كمية معينة من أبخرة الماء ، حيث يتعلق تركيزها في الغازات الطبيعية بالضغط ودرجة الحرارة وبتركيب الغاز .

تحتوي المركبات الهيدروكرbone عنده ضغط ودرجة حرارة معينة في وحدة