

# مدل ترمودینامیکی اثر سورت (Soret) در مخلوط‌های هیدروکربوری

علیرضا کارگری، محسن عدالت\*

\*استاد گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

E-mail: moedalat@ut.ac.ir

## چکیده:

نفوذ حرارتی برای مطالعه تغییرات ترکیب در مخازن نفتی و اثر آن بر روی جداسازی اجزا مخلوط مورد بررسی قرار گرفته است. مدل جدیدی برای پیش‌بینی ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی ( $\alpha$ ) در مخلوط‌های دوگانه ارائه و نتایج آن با نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل‌های دیگر مقایسه گردیده است. مدل مبتنی بر ترمودینامیک فرایندهای غیرتعادلی بوده و خواص تعادلی ظاهر شده در این مدل از معادله حالت  $PR$  محاسبه شده است. از این مدل برای تخمین ضرایب نفوذ حرارتی چندین مخلوط هیدروکربوری دو جزئی مانند  $C_1/C_2$ ،  $C_1/C_3$  و  $C_1/C_4$  تحت شرایط مختلف استفاده شده است. تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و نتایج حاصل از این مدل وجود دارد.

**کلمات کلیدی:** اثر سورت (Soret)؛ نفوذ حرارتی؛ ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی

## مقدمه

تئوری جنبشی گازها پیش‌بینی می‌کند هنگامیکه دو نوع مولکول دارای اندازه یکسان باشند مولکول با جرم سنگین‌تر در ناحیه سردتر متمرکز می‌شود و بطور مشابه چنانچه دو مولکول دارای جرم یکسان باشند، مولکول با اندازه بزرگ‌تر در ناحیه سردتر متمرکز می‌گردد، در حالیکه در گازها عمدتاً جرم مولکولی و اندازه مولکول‌ها تعیین‌کننده نفوذ حرارتی می‌باشند [۱ و ۲]، اما در مایعات برهم‌کنش انرژیکی (*Energetic Interaction*) و تا حدودی اندازه و شکل مولکول‌ها پارامترهای مهم می‌باشند [۳-۵].  
**کریمرز (Kramers)** [۳] نظریه‌های زیر را در این مورد داده‌اند:

۱- در مخلوط مولکول‌های با نقطه جوش یکسان، مولکول‌های با حجم کمتر در ناحیه سردتر متمرکز می‌شود.

۲- در مخلوط مولکول‌های با نقطه جوش و حجم مولکولی مساوی، مولکول با سطح کمتر (اجزاء شاخه‌دار) در ناحیه سردتر متمرکز می‌شود.

۳- در مخلوط مولکول‌های با سطح یا حجم مولکولی مساوی، مولکول با نقطه جوش بیشتر به سمت ناحیه سردتر حرکت می‌کند.

۴- در مخلوط مولکول‌های با شاخه‌های یکسان، آن مولکول‌های با تعداد اتمهای کربن بیشتر به سمت ناحیه سردتر حرکت می‌کند.

۵- در مخلوط ایزوتوپ‌ها، ایزوتوپ سنگین‌تر به سمت ناحیه سرد حرکت می‌کند.

میزان تمایل جداسازی اجزاء مخلوط تحت گرادیان دما را نفوذ حرارتی یا اثر **سورت** (*Soret*) گویند. در این فرایند جداسازی در اثر گرادیان دما (علاوه بر گرادیان غلظت) اتفاق می‌افتد. ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی که

متناسب با نسبت ضریب نفوذ حرارتی به ضریب نفوذ مولکولی است تعیین کننده اندازه این اثر و جهت نفوذ حرارتی می‌باشد. نفوذ حرارتی هم در گازها و هم در مایعات اتفاق می‌افتد و در جداسازی مخلوطهای ایزوباریک و ایزوتوپیک، آنالیز هیدرودینامیک ناپایداری مخلوطها، جداسازی مواد حساس به حرارت، جداسازی ایزومرها و تغییرات ترکیب مخازن هیدروکربوری (مخازن نفت و گاز) از اهمیت خاصی برخوردار است.

ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی از لحاظ تئوری و تجربی باید مورد بررسی قرار گیرد. در بعضی از مخلوطها به علت کوچکی ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی و اثر جابجایی آزاد بر روی نفوذ حرارتی اندازه‌گیری دقیق ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی مشکل می‌باشد، به همین دلیل داده‌های تجربی پراکنده و محدود می‌باشند.

ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی به جز مولی، فشار و دما بستگی دارد ولی تجربه نشان داده که در فشار پایین ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی مخلوط دوتایی گازها مستقل از جز مولی می‌باشد.

**کریمرز (Kramers)** و **برایدر (Broeder)** از ستون **کلوزیوس (Clusius)** و **دیکل (Dickel)** با جریان جابجایی به منظور افزایش جداسازی حاصل از نفوذ حرارتی استفاده نمودند. آنها مشاهده نمودند در چنین ستونی، جزئی که ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی آن مثبت است در قسمت پایین ستون متمرکز می‌شود. آزمایشات آنها نشان داد که ترتیب جداسازی مخلوط هیدروکربورها از بالا به پایین ستون عبارتست از نرمال پارافین سبک، نرمال پارافین سنگین، پارافین شاخه‌دار زنجیری، نفتن‌ها، آروماتیک‌های تک‌حلقه‌ای و آروماتیک‌های دو حلقه‌ای. این موضوع بوسیله **جونز (Jones)** و **میلبرگر (Milberger)** [۶] نیز تایید شده که در مخلوطهای مختلف نرمال پارافین‌ها و سیکلوپارافین‌ها، نرمال پارافین‌ها تمایل دارند که به سمت ناحیه گرم حرکت نمایند.

محاسبات ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی نیز نشان می‌دهد که نفوذ حرارتی می‌تواند اثر مهمی بر روی تغییرات ترکیب در جهت‌های افقی [۷] و عمودی [۹ و ۸] در مخازن هیدروکربوری داشته باشد. لذا برای پیش‌بینی ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی و در نتیجه تخمین اثر نفوذ حرارتی باید روشی بر مبنای ترمودینامیک غیر بازگشتی جستجو نمود.

قبلا برای تعیین ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی در مخلوطهای دوجزئی چندین تئوری ارائه شده است. این تئوری‌ها مبتنی بر تئوری جنبشی کرات متراکم [۱۰]، آنتالپی افزوده جزئی و ضرایب فعالیت [۱۱]، حرکت براونی و گرمای انتقال [۱۲]، تئوری جنبشی ترمودینامیک غیربازگشتی [۱۳]، تئوری پدیده‌شناسی ترمودینامیک غیربازگشتی [۱۴] و ماکزیمم قرار دادن تابع جداسازی دو محفظه ایده‌آل [۱۵] می‌باشند.

همچنین برای ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی روابط مختلفی از ترکیب روشهای فوق بدست آمده است.

### تئوری نفوذ حرارتی

عبارت مربوط به فلاکس جرم در سیستم‌های چندجزئی ناشی از سه نیروی محرکه مکانیکی و یک نیروی محرکه حرارتی می‌باشد:

$$J_i = J_i^{(x)} + J_i^{(P)} + J_i^{(F)} + J_i^{(T)} \quad (1)$$

که در فرمول فوق  $J_i^{(x)}$  فلاکس جرمی ناشی از اختلاف غلظت،  $J_i^{(P)}$  فلاکس جرمی ناشی از اختلاف فشار،  $J_i^{(T)}$  فلاکس جرمی ناشی از اختلاف دما و  $J_i^{(F)}$  فلاکس جرمی ناشی از اعمال نیروی خارجی بر سیستم می‌باشد. برای یک مخلوط دوجزئی که در آن فقط اختلاف دما و غلظت وجود دارد و هیچ نیروی خارجی بر آن اعمال نمی‌شود معادله (۱) برای جز سبک‌تر (جز ۱) به شکل ذیل در خواهد آمد

$$J_1 = J_1^{(x)} + J_1^{(T)} \quad (2)$$

$$J_1^x = -\rho D \text{grad} x_1 \quad (3)$$

$$J_1^{(T)} = D_T \text{grad} \ln T \quad (4)$$

که در روابط فوق  $D$  ضریب نفوذ مولکولی،  $\rho$  دانسیته مخلوط،  $x_1$  جز مولی جز ۱،  $D_T$  ضریب نفوذ حرارتی و  $T$  دمای مطلق است.

با جاگذاری روابط (۳) و (۴) در رابطه (۲) داریم:

$$J_1 = -\rho D \left[ \text{grad} x_1 - (D_T / D) \text{grad} \ln T \right] \quad (5)$$

که نسبت  $(D_T / D)$  ضریب **سورت** (Soret) نامیده می شود. چون  $D_T$  وابسته به ترکیب مخلوط می باشد، معادله فوق بر حسب ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی که به شکل ذیل تعریف می گردد نوشته می شود:

$$\alpha = \frac{1}{x_1 x_2} \frac{D_T}{D} \quad (6)$$

بنابراین داریم:

$$\vec{J}_1 = -\rho D \left[ \text{grad} x_1 - \alpha x_1 (1-x_1) \frac{\text{grad} T}{T} \right] \quad (7)$$

**هیز** (*Haase*) بر اساس روش پدیده شناسی مدل ذیل را برای  $\alpha$  ارائه نمود [۱۴ و ۱۶]:

$$\alpha = \frac{M_1 (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ) - M_2 (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ)}{(M_1 x_1 + M_2 x_2) x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} + \frac{\alpha^\circ RT}{x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} \quad (8)$$

که در فرمول فوق  $\alpha^\circ$  ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی در حالت استاندارد و در فشار صفر می باشد.  $\bar{H}_1$  و  $\bar{H}_2$  آنتالپی مولی جزئی اجزا ۱ و ۲،  $\bar{H}_1^\circ$  و  $\bar{H}_2^\circ$  آنتالپی مولی خالص اجزا ۱ و ۲ در فشار صفر و  $\mu_1$  پتانسیل شیمیایی جز ۱ می باشد. **کمپرز** (*Kempers*) با ماکزیمم قرار دادن تابع جداسازی دو محفظه ایده آل که بوسیله یک لوله موئینه به همدیگر متصل بودند عبارت ذیل را برای ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی ارائه نمود:

$$\alpha = \frac{\bar{V}_1 \bar{H}_2 - \bar{V}_2 \bar{H}_1}{(\bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2) x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1)} \quad (9)$$

که در فرمول فوق  $\bar{H}_1$  و  $\bar{H}_2$  آنتالپی مولی جزئی اجزا ۱ و ۲ می باشند. این مدل نیز مبتنی بر روش پدیده شناختی است.

تحقیقات مختلف دیگری بر اساس روش تئوری جنبشی و با استفاده از ترمودینامیک غیربازگشتی انجام شده است [۲۱-۱۸ و ۱۷ و ۹ و ۸]. در این بررسی ها ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی بر حسب گرمای انتقال ویژه اجزا مخلوط بیان می شود که گرمای انتقال ویژه از انرژی فعالساز حرکت مولکول بدست می آید. **مورتایمر** (*Mortimer*) [۲۲] مدلی برای اثر **سورت** (*Soret*) و اثر **دوفر** (*Dufour*) مبتنی بر تئوری حالت گذار ابتدائی ارائه نمود. کاربرد این مدل محدود به مخلوط های ایده آل و مولکول های با اندازه یکسان بود. رابطه  $\alpha$  حاصله به مقدار  $\Delta H_i$  ( $\Delta H_i$  تغییرات آنتالپی مولی حالت استاندارد) و تغییرات آنتروپی بستگی دارد.

همچنین **تیکاسک** (*Tichacek*)، **کاماگ** (*Kmack*) و **دریک ایمر** (*Drickamer*) [۲۰] عبارت ذیل را برای  $\alpha$  بر اساس روش تئوری جنبشی ارائه دادند.

$$\alpha = \frac{\bar{V}_2 \bar{V}_1}{(\bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2) x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1)} \left[ \frac{Q_1^*}{\bar{V}_1} - \frac{Q_2^*}{\bar{V}_2} \right] \quad (10)$$

$\bar{V}_i$  حجم ویژه جز  $i$ ،  $\mu_1$  پتانسیل شیمیایی جز ۱ و  $Q_i^*$  گرمای انتقال خالص جز  $i$  می باشد.

**تیکاسک** (*Tichacek*) و همکارانش نشان دادند  $Q_i^*$  قسمتی از انرژی فعالساز برای حرکت جز  $i$  است که بوسیله مولکول های حرکت کننده انتقال یافته است.

آنها انرژی فعالساز انتقالی را به ویسکوزیته مخلوط مرتبط ساختند و آنتالپی انتقال را از طریق اندازه گیری ویسکوزیته و با استفاده از مدل ویسکوزیته **ارینگ** (*Eyring*) بدست آوردند، بدلیل آنکه آنتالپی فعالساز جزئی اجزاء را در مخلوط نمی توان مجاسبه کرد از آنتالپی فعالساز خالص اجزا استفاده کردند. **شاکلا** (*Shukla*) و **فیروز آبادی** (*Firoozabadi*) [۲۳] نیز با استفاده از ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی عبارت ذیل را برای ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی ارائه نمودند:

معادله (۱۲) در حالت ایستا (*Stationary*) به شکل ذیل در خواهد آمد ( $J_i = 0$ ):

$$\sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \frac{\partial(\mu_k^m - \mu_n^m)}{\partial c_j} grad c_j \right\} + (Q_k^* - Q_n^*) \frac{grad T}{T} = 0 \quad (13)$$

چنانچه پارامترهای جرمی را به مولی تبدیل نماییم، در این صورت باید تغییر متغیرهای ذیل را انجام دهیم:

$$c_j = \frac{\rho_j}{\rho} = \frac{x_j M_j}{M} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \mu_k^m}{\partial c_j} = \frac{M}{M_j M_k} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial x_j} \right) \quad (15)$$

$$\frac{\partial \mu_n^m}{\partial c_j} = \frac{M}{M_j M_k} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial x_j} \right) \quad (16)$$

به همین صورت برای  $grad c_j$  داریم:

$$grad c_j = \frac{M_i}{M} grad x_j \quad (17)$$

با قرار دادن روابط فوق در معادله (۱۳) معادله ذیل که بر مبنای مولی است حاصل می شود:

$$\sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \frac{1}{M_k} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{M_n} \left( \frac{\partial \mu_n}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{i \neq j}} \right\} grad x_j + \left( \frac{Q_k^*}{M_k} - \frac{Q_n^*}{M_n} \right) = 0 \quad (18)$$

معادله (۱۸) برای یک سیستم دو جزئی بصورت ذیل در می آید:

$$\left[ \frac{1}{M_1} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) - \frac{1}{M_2} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right) \right] grad x_1 + \left( \frac{Q_1^*}{M_1} - \frac{Q_2^*}{M_2} \right) = 0 \quad (19)$$

از طرفی طبق معادله (۷) در شرایط ایستا داریم:

$$grad x_1 = \alpha x_1 (1 - x_1) \frac{grad T}{T} \quad (20)$$

$$\alpha = \left[ \frac{(\bar{U}_1 / \tau_1 - \bar{U}_2 / \tau_2)}{x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{T,P}} \right] + \left[ \frac{(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)(x_1 \bar{U}_1 / \tau_1 + x_2 \bar{U}_2 / \tau_2)}{(x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2) x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1)_{T,P}} \right] \quad (11)$$

که در فرمول فوق  $\bar{U}_i$  انرژی داخلی مولی جز  $i$  و  $\tau_i$  نسبت انرژی تبخیر به انرژی جریان ویسکوز می باشد. به دلیل آنکه در میان مدل های ارائه شده، مدل هیز (*Haase*) و مدل شاکلا (*Shukla*) برای مخلوط های هیدروکربوری جواب های بهتری می دهند، نتایج مدل ارائه شده با نتایج این مدل ها مقایسه شده است.

### روش جدید محاسبه ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی

قاعده بکار رفته در این مقاله در ذیل شرح داده شده است، نقطه شروع ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی [۲۴ و ۲۵] می باشد.

با استفاده از ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی معادله ذیل برای فلاکس جرمی جز  $i$  بدست می آید:

$$J_i = F_k^m - F_n^m - (\bar{V}_k^m - \bar{V}_n^m) grad P - \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \frac{\partial(\mu_k^m - \mu_n^m)}{\partial c_j} grad c_j \right\} - (Q_k^* - Q_n^*) \frac{grad T}{T} \quad (12)$$

که در فرمول فوق  $\mu_i$  پتانسیل شیمیایی جز  $i$ ،  $\bar{V}_i$  حجم جزئی مولی جز  $i$  و  $Q_i^*$  گرمای حمل شده بوسیله واحد جرم جز  $i$  در دمای ثابت (ایزوترمال) می باشد که گرمای انتقال نامیده می شود.  $F_i^m$  نیروی خارجی وارد بر واحد جرم جز  $i$ ،  $n$  و  $k$  اجزا مخلوط و  $c_j$  غلظت جرمی جز  $j$  می باشد. اگر فرض نماییم هیچ نیروی خارجی بر اجزاء وارد نمی شود و فشار را یکنواخت در نظر بگیریم در این صورت

رابطه (۲۰) را در معادله (۱۹) قرار می‌دهیم:

$$\left[ M_2 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) - M_1 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right) \right] \alpha x_1 (1-x_1) \frac{grad T}{T} = - (M_2 Q_1^* - M_1 Q_2^*) \quad (21)$$

از طرفی رابطه گیبس-دوهم برای ترکیب دو جزئی عبارتست از:

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = -x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \quad (\text{گیبس-دوهم}) \quad (22)$$

با جایگذاری رابطه گیبس-دوهم (۲۲) در رابطه (۲۱) رابطه ضرب سینماتیک نفوذ حرارتی حاصل می‌شود:

$$\alpha = \frac{(M_1 Q_2^* - M_2 Q_1^*)}{M x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} \quad (23)$$

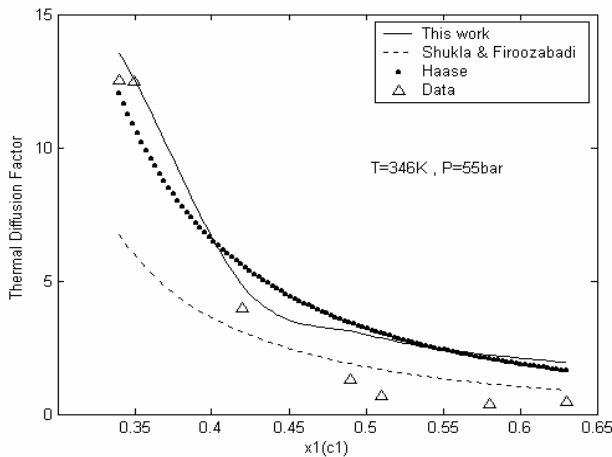
که  $M$  جرم مولکولی متوسط مخلوط،  $M_i$  جرم مولکولی جز  $i$ ،  $\mu_i$  پتانسیل شیمیایی جز  $i$  و  $Q_i^*$  گرمای انتقالی واحد مول جز  $i$  در غیاب گرادیان دما می‌باشد. گرمای انتقال را می‌توان به گرمایی که اجزا بوسیله جریان خود حمل می‌کنند (آنتالپی) و انرژی بازگشت‌ناپذیر بوجود آمده از حرکت اجزا (ویسکوزیته) مرتبط ساخت. بنابراین رابطه (۲۳) به شکل ذیل در خواهد آمد:

$$\alpha = \frac{M_2 \bar{V}_1 + M_1 \bar{V}_2}{M x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} \left( \frac{\bar{H}_1}{\bar{V}_1} - \frac{\bar{H}_2}{\bar{V}_2} \right) \quad (24)$$

## نتایج و بحث

شکل ۱ مقایسه بین نتایج حاصل از تئوری و داده‌های تجربی [۲۶] را برای مخلوط  $C_1$  و  $C_2$  در دمای ۳۹۴K و فشار  $P=55 \text{ bar}$  بر حسب تابعی از جز مولی نشان می‌دهد. مقایسه بین داده‌های تجربی و نتایج حاصل از مدل‌های مختلف نشان می‌دهد که این مدل و مدل هییز (Hasse) در نزدیک ناحیه بحرانی نتایج بهتری می‌دهد

مخصوصاً در نقطه  $x_1 = 0.35$  این مدل نتیجه بسیار جالبی می‌دهد اما جوابهای مدل شاکلا (Shukla) در این ناحیه چندان مناسب نیست و مقادیر خیلی کوچکتري نسبت به داده‌های تجربی پیش‌بینی می‌کند مدل شاکلا (

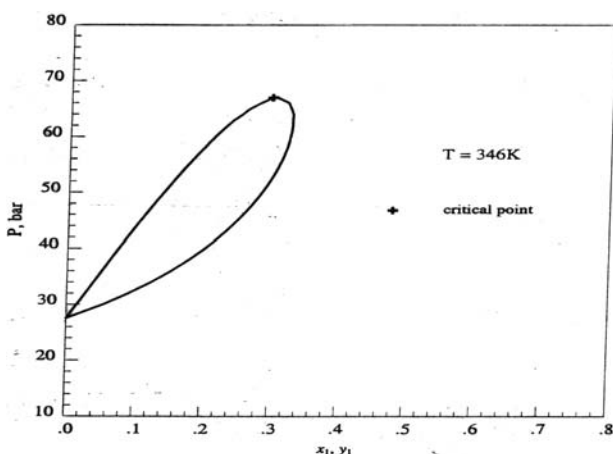


شکل ۱- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های

تجربی برای مخلوط  $C_1 / C_2$

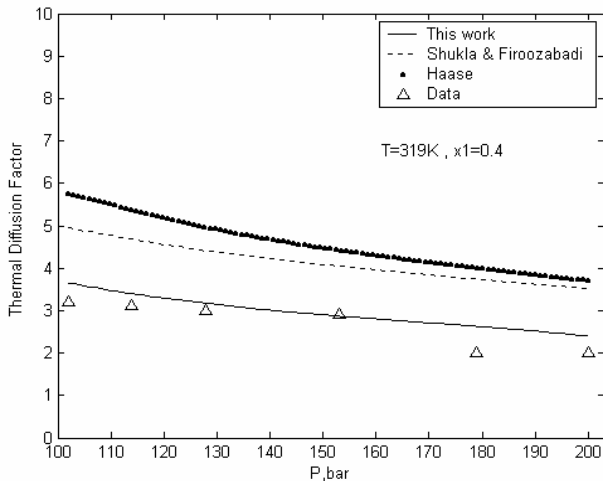
در  $P=55 \text{ bar}, T=346 \text{ K}$

(Shukla) به از  $x_1 > 0.42$  تطابق بیشتری با داده‌های تجربی دارد در این ناحیه نتایج حاصل از این مدل و مدل هییز (Hasse) تقریباً یکسان می‌باشند. با وجود آنکه نتایج حاصل از اکثر مدل‌ها در نواحی نزدیک

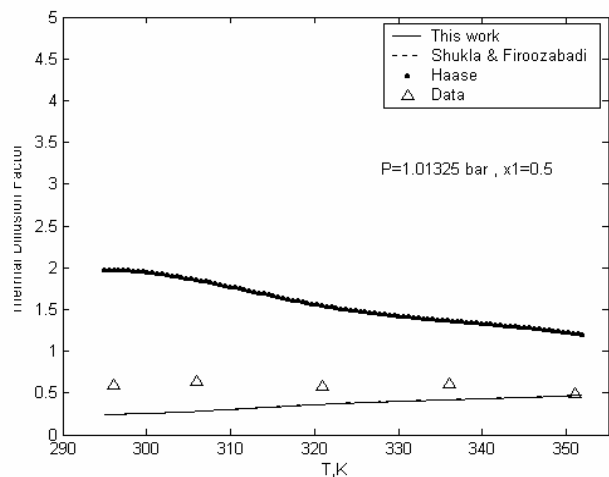


شکل ۲- دیاگرام فازی مایع/بخار  $C_1 / C_2$  در دمای

$T=346 \text{ K}$



شکل ۴- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های تجربی برای مخلوط  $C_1/C_4$  در  $x_1=0/4$ ،  $T=319K$



شکل ۳- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های تجربی برای مخلوط  $C_1/C_3$  در  $x_1=0/5$ ،  $P=1/0.1325 \text{ bar}$

اشکال ۴-۷ مقایسه بین نتایج مدل‌های مختلف با داده‌های تجربی [۲۸] را برای مخلوط  $C_1/C_4$  به ترتیب در شرایط

$$\text{الف- } T = 319K, x_1 = 0/4$$

$$\text{ب- } T = 319K, x_1 = 0/49$$

$$\text{پ- } T = 394K, x_1 = 0/4$$

$$\text{ت- } T = 374K, x_1 = 0/4$$

نشان می‌دهند. در تمام این حالات این مدل جوابهای بهتری نسبت به مدل‌های دیگر می‌دهد و تطابق خیلی خوبی با داده‌های تجربی دارد. بین نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل هیز (Haase) اختلاف زیادی وجود دارد نتایج این مدل به طور کیفی با داده‌های تجربی تطابق دارد. به دلیل آنکه در تمام این شرایط مخلوط  $C_1/C_4$  خیلی دور از ناحیه بحرانی می‌باشد نتایج حاصل از تئوری و داده‌های تجربی کاملاً به هم نزدیک می‌باشند. دیاگرام فازی مایع / بخار برای مخلوط  $C_1/C_4$  در شکل ۸ رسم شده است.

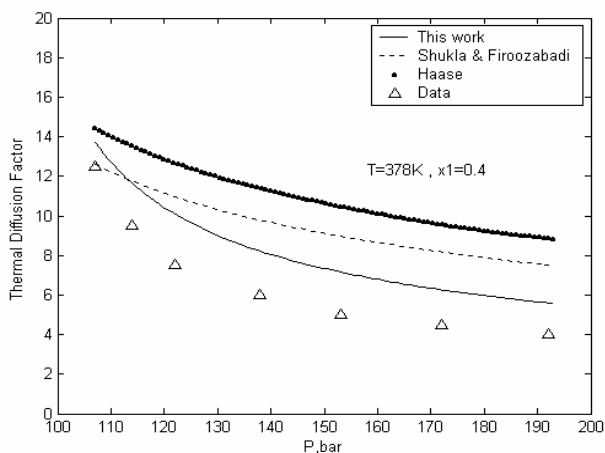
#### نتیجه‌گیری

با استفاده از ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی برای مخلوط‌های دوتایی هیدروکربورها، ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی محاسبه گردیده است. محاسبه ضریب سینماتیک

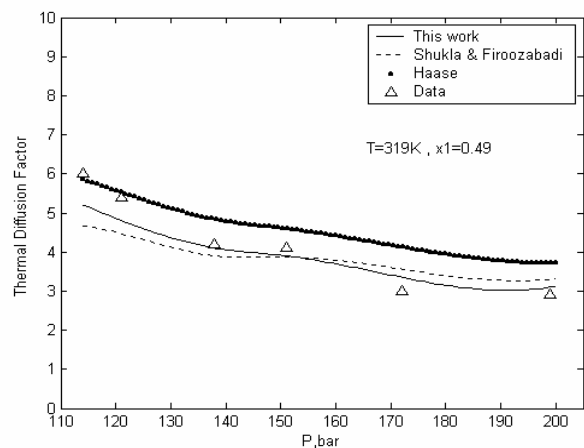
نقطه بحرانی اختلاف زیادی با داده‌های تجربی دارند اما نتایج حاصل از این مدل و مدل هیز (Haase) در این ناحیه تطابق خوبی با داده‌های تجربی مخلوط  $C_1/C_3$  دارند. به منظور آنکه مشخص شود این مخلوط چه موقع در ناحیه بحرانی قرار دارد دیاگرام فازی مایع / بخار برای مخلوط  $C_1/C_3$  در شکل ۲ رسم شده است. همانطوری که از شکل ۲ مشخص است نقطه  $x_1=0/34$  در محدوده فشاری  $P=55-75 \text{ bar}$  نزدیک نقطه بحرانی مخلوط می‌باشد. در شکل ۳ نتایج حاصل از تئوری و داده‌های تجربی [۲۷] برای مخلوط  $C_1/C_3$  با همدیگر مقایسه شده‌اند در این شکل ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی بر حسب دما در شرایط  $P=1/0.1325 \text{ bar}, x_1=0/5$  رسم شده است. همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی محاسبه شده از این مدل و مدل شاکلا (Shukla) به طور یکنواخت با دما افزایش پیدا می‌کند نتایج حاصل از این مدل و مدل شاکلا (Shukla) کاملاً منطبق بر همدیگر می‌باشند و تا حدودی با داده‌های تجربی تطابق دارند. نتایج مدل هیز (Haase) چندان مناسب نیست و اختلاف نسبتاً زیادی با داده‌های تجربی دارد.

برای بررسی دقت مدل‌های ترمودینامیکی، داده‌های تجربی بسیار دقیق و بیشتری مورد نیاز است به دلیل آنکه داده‌های تجربی ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی مخلوط‌ها کم می‌باشد امکان تفسیر بیشتر دقت مدل‌های ترمودینامیکی وجود ندارد. ولی چون در این تحقیقات ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی از طریق ترمودینامیک غیر بازگشتی حاصل گردیده نتایج بدست آمده اطمینان بخش می‌باشد.

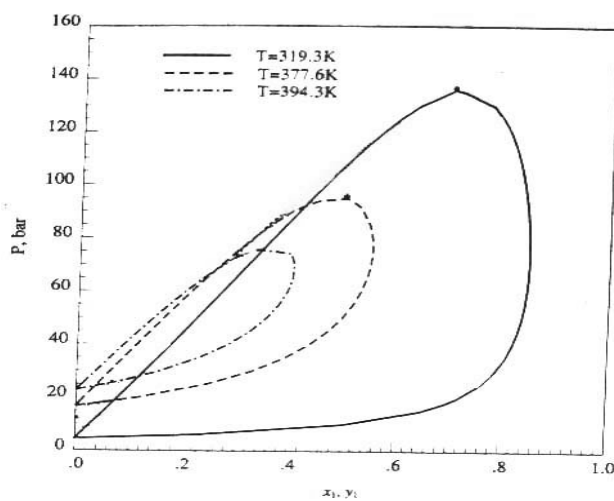
نفوذ حرارتی از طریق خواص تعادلی نسبت به مدل‌های دیگر جواب‌های بهتری می‌دهد. در بین مدل‌هایی که تا کنون ارائه شده‌اند نتایج حاصل از این تحقیق تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد. در میان مدل‌هایی که قبلاً ارائه شده‌اند مدل **شاکلا (Shukla)** و مدل **هیز (Haase)** جواب‌های بهتری برای مخلوط‌های هیدروکربوری می‌دهند.



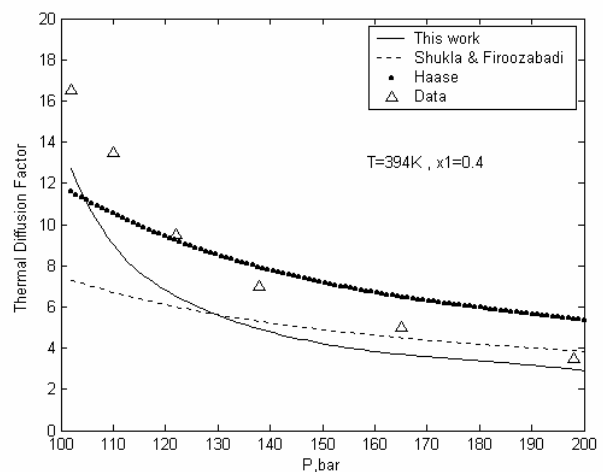
شکل ۷- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های تجربی برای مخلوط  $C_1/C_4$  در  $T=378K$ ،  $x_1=0.4$



شکل ۸- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های تجربی برای مخلوط  $C_1/C_4$  در  $T=319K$ ،  $x_1=0.49$



شکل ۹- دیاگرام فازی مایع/بخار  $C_1/C_4$  در دماهای مختلف



شکل ۱۰- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های تجربی برای مخلوط  $C_1/C_4$  در  $T=394K$ ،  $x_1=0.4$

- [<sup>١</sup>] N.B. Vergaftik, Table on the Thermophysical Properties of liquids and Gases; Hemisphere: Washington, DC ,1975.
- [<sup>٢</sup>] O. Ecenarro; J.A. Madariaga; J. Navarro; C.M. Santamaria; J.A. Carrion, J.M. Saviron; *J.Phys.Condens.Matter* **2**, 2289, 1990.
- [<sup>٣</sup>] H. Kramers; J. Boreder, *J.Anal. Chim. Acta* **2**, 687,1948.
- [<sup>٤</sup>] J. M. Kincaid; E. G. D. Cohen; M. Lopez de Haro, *J. Chem.Phys.* **86**, 963, 1987.
- [<sup>٥</sup>] J.C. Legros, P. Geomre, J. K.Platten, *Phys.Rev.A* **32**, 1903, 1985.
- [<sup>٦</sup>] A. L. Jones and E. C. Milberger, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2689 (1953).
- [<sup>٧</sup>] M. Riley; A. Firoozabadi; *AIChE J.* **44**, 253,1988.
- [<sup>٨</sup>] T. Holt; E. Linderberg; S. Ratkje, *SPE*. 11761, 1983.
- [<sup>٩</sup>] P. Belery; F.V. da Silva, Third North Sea Chalk Research Symposium, Copenhagen, Denmark, June 11-12, 1990.
- [<sup>١٠</sup>] R. G. Mortimer; H. Eyring, *proc.Natl. Acad. Sci., U.SA.* **77**, 4, 1980.
- [<sup>١١</sup>] A. G. Guy, *Int. J. Thermophs.* **7**, 563,1986.
- [<sup>١٢</sup>] R. J. Bearman; J. G. Kirkwood; M. Fixman, *Adv. Chem. Phs.* **1**, 1,1988.
- [<sup>١٣</sup>] W. M. Rutherford, *AIChE J.* **9**, 841, 1963.
- [<sup>١٤</sup>] R. Z. Haase, *Phys. Chem.* **196**, 219, 1950.
- [<sup>١٥</sup>] L. J. T. M. Kempers, *J. Chem. Phys.* **90**, 6541, 1988.
- [<sup>١٦</sup>] R. Haase , *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **76**, 256, 1972.
- [<sup>١٧</sup>] W. M. Rutherford, *AICh J.* **9**, 841, 1963.
- [<sup>١٨</sup>] W. M. Rutherford; H. G . Drickamer, *J. Chem. Phys.* **22**, 1157, 1954.
- [<sup>١٩</sup>] E. L. Dougherty, Jr.; H. G. Drickamer. *J. Phys. Chem.* **59**, 443,1955.
- [<sup>٢٠</sup>] L. J. Tichacek; W.S. Kmack; H.G. Drickamer, *J.phys.Chem.* **60**,660, 1956.
- [<sup>٢١</sup>] S. Whitaker; R.L. Pigford, *Ind. Eng.Chem.* **50**,1026, 1958.
- [<sup>٢٢</sup>] R. G. Mortimer; H. Eyring, *proc.Natl. Acad. Sci., U.SA.* **77**, 1728,1980.
- [<sup>٢٣</sup>] K.Shukla; A.Firoozabadi, *Ind.Eng.Res.* **37** ,3331,1998.
- [<sup>٢٤</sup>] J.Prigogine, "Etude Thermo. De Processes Irrev., " Dumond,Paris.1947.
- [<sup>٢٥</sup>] S. R. de Groot, "Thermodynamics of Irreversible Processes,"Interscience Publishers, New York,N.Y.,1950.
- [<sup>٢٦</sup>] R . Haase; H.-W. Borgmann; K.H. Ducker; W.-P.Z. Lee, *Naturforsch., Teil A* **26**, 1224, 1971.
- [<sup>٢٧</sup>] D. J. Trevoy; H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **17**, 1120,1949.
- [<sup>٢٨</sup>] W. M. Rutherford, and J. G. Roof, *J. Phys. Chem.* **63**, 1506, 1959.