

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل
دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی گرایش
ترموسینتیک و کاتالیست

موضوع:

ارتقاء و گسترش روش پیشبینی خواص ترمودینامیکی جوبک

استاد راهنما:

دکتر کامیار موقر نژاد

استاد مشاور:

دکتر حمید بخشی زرین آبادی

نام دانشجو:

حبیب قاسمی تبار

بهمن ماه ۱۳۹۳

سپاسگزاری

از تمامی معلمان، استادان، دوستان و خانواده ام در کل دوران

تحصیل سپاسگزارم.

تقدیم به:

تمامی رهیویان راه علم و معرفت
که به حکایت ن و قلم و آنچه می نگارد معترفند.

چکیده

نقطه جوش متعارفی یکی از اصلی ترین خواص ترموفیزیکی می باشد که برای توصیف حالت انتقال بین فاز های بخار و مایع از اهمیت بالایی برخوردار است. روش منطقی که بتواند این خاصیت را بویژه برای ترکیباتی که داده های آزمایشگاهی آنها در دسترس نیست، پیشبینی کند، بسیار مهم می باشد. در این کار، یک روش توزیع گروهی درجه دوم بهبود یافته برای برآورد نقطه جوش متعارفی ترکیبات آلی بر اساس گروه های عاملی درجه اول جوبک و رید البته با برخی تغییرات و اضافه کردن برخی گروه های عاملی دیگر با استفاده از داده های آزمایشگاهی ۶۳۲ ماده آلی، توسعه یافته است. در این روش اغلب هیدروکربن های خاص همچون، ایزومر ها که شامل ایزومر های ساختاری، سیس و ترانس می باشند، قابل توصیف هستند. توزیع های درجه اول و درجه دوم برای هیدروکربن ها و مشتقات هیدروکربنی که شامل اتم های کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، فلوئور، کلر و برم می باشند، ارائه شده اند. رویکرد ریاضی `fminsearch` نرم افزار متلب، در این کار برای انتخاب مجموعه ای از مقادیر بهینه مربوط به گروه های عاملی و ضرایب رابطه، استفاده شده است. این رویکرد یک روش جست و جوی مستقیم بوده که از روش جست جوی سیمپلکس لاگرانژ استفاده می کند. نتایج مدل جدید با چندین روش رایجی که اغلب بکار می روند، مقایسه شده و مشاهده شده که دقت مدل جدید نسبت به سایر روش ها، بسیار بیشتر می باشد. انحراف مطلق میانگین و درصد انحراف نسبی مطلق میانگین برای نقطه جوش متعارفی ۶۳۲ ماده آلی در مدل جدید، بترتیب، ۴/۴۳۵۰ کلوین و ۱/۱۰۴۷ درصد می باشند. از روند ارائه شده در این کار نیز می توان برای تعیین مدل برآورد سایر خواص نیز استفاده کرد.

کلمات کلیدی:

خواص ترموفیزیکی، روش توزیع گروهی، نقطه جوش متعارفی، ایزومر های ساختاری، نرم افزار متلب.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول خواص ترموفیزیکی
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- انواع خواص ترموفیزیکی
۳	۱-۲-۱- نقطه جوش متعارفی
۵	۱-۲-۲- نقطه انجماد یا نقطه ذوب
۶	۱-۲-۳- ثابت های بحرانی
۸	۱-۲-۴- ضریب بی مرکزی
۹	۱-۲-۵- جرم حجمی، وزن مخصوص و درجه API
۱۱	۱-۲-۶- گرمای نهان تبخیر و گرمای نهان ذوب
۱۲	۱-۲-۷- گرمای خالص احتراق
۱۳	۱-۲-۸- کشش سطحی مایع
۱۴	۱-۲-۹- شاخص حلالیت
۱۶	۱-۲-۱۰- ضریب انبساط حرارتی
۱۷	۱-۲-۱۱- دمای نقطه اشتعال
۱۸	۱-۲-۱۲- دمای نقطه آنیلین
۱۹	فصل دوم پیشبینی خواص ترمودینامیکی
۲۰	۱-۲- مقدمه

- ۲-۲- تخمین خواص ۲۴
- ۳-۲- تجزیه و تحلیل داده های آزمایشگاهی و توسعه روش های پیشبینی ۲۵
- ۴-۲- روش توزیع گروهی برای برآورد خواص ترمودینامیکی ۲۹
- ۵-۲- انواع مدل های توزیع گروهی ۳۱
- ۵-۲-۱- روش توزیع گروهی افزایشی ۳۲
- ۵-۲-۲- روش توزیع گروهی افزایشی همراه با روابط پیشرفته شامل خواص توصیفی ۳۳
- ۵-۲-۳- روش توزیع گروهی با در نظر گرفتن برهمکنش های گروهی ۳۶
- ۵-۲-۴- توزیع های گروهی از درجات بالاتر ۳۷
- فصل سوم تعیین ضرایب مدل ۳۹
- ۳-۱- مراجع بکار رفته در تهیه بانک داده ها ۴۰
- ۳-۲- موارد موجود در بانک داده ها ۴۱
- ۳-۳- شناسایی عوامل موثر در دقت مدل ۴۳
- ۳-۴- نرم افزار متلب ۴۵
- ۳-۵- الگوریتم fminsearch ۴۵
- ۳-۶- روش استفاده از الگوریتم fminsearch در برنامه نویسی ۴۸
- ۳-۶-۱- معیار های تنظیم شونده الگوریتم fminsearch ۴۸
- ۳-۶-۲- تابع الگوریتم fminsearch ۴۹
- ۳-۶-۳- توابع اعمال شده در الگوریتم fminsearch ۵۱
- ۳-۷- برنامه نویسی متلب برای تعیین ضرایب مدل ۵۲

۵۳ ۱-۷-۳- بدنه اصلی برنامه
۵۴ ۲-۷-۳- تابع هدف
۵۴ ۳-۷-۳- تابع ارزیابی
۵۴ ۴-۷-۳- تابع تست
۵۶ فصل چهارم ارزیابی مدل های مختلف برای پیشبینی نقطه جوش متعارفی
۵۷ ۱-۴- مقدمه
۵۸ ۲-۴- بررسی مدل جوپک و رید
۶۰ ۳-۴- بررسی مدل ماررو و پارديلو
۶۴ ۴-۴- بررسی مدل کنسانتینو و گانی
۶۸ ۵-۴- بررسی مدل اولیه
۷۱ ۶-۴- بررسی مدل پیشنهادی
۷۵ ۷-۴- شناسایی و رفع مشکلات مدل پیشنهادی
۷۷ ۸-۴- بررسی مدل اصلاح شده اصلی
۸۴ فصل پنجم بررسی و نتیجه گیری
۸۵ ۱-۵- بررسی مدل های مختلف
۸۷ ۱-۱-۵- مقایسه مدل جدید با مدل ماررو و پارديلو
۸۷ ۲-۱-۵- مقایسه مدل جدید با مدل جوپک و رید
۸۸ ۳-۱-۵- مقایسه مدل جدید با مدل کنسانتینو و گانی
۸۸ ۲-۵- نتیجه گیری

۸۸	۵-۲-۱- گروه های عاملی
۸۹	۵-۲-۲- شاخص توصیفی
۸۹	۵-۳- پیشنهاد ها
۹۱	پیوست الف
۱۱۲	پیوست ب
۱۲۷	منابع و ماخذ

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۲): تغییرات نقطه جوش متعارفی برای آلکان ها و سیکلو آلکان ها نسبت به وزن مولکولی ۲۸	۲۸
شکل (۲-۲): آنتالپی تبخیر در نقطه جوش متعارفی برای آلکان های خطی، نسبت به وزن مولکولی ... ۳۵	۳۵
شکل (۱-۳): تشکیل نقاط احتمالی در روند الگوریتم fminsearch ۴۷	۴۷
شکل (۲-۳): درصد انحراف نسبی مطلق میانگین بدست آمده توسط مدل اصلی در پایان هر تکرار. ... ۵۱	۵۱
شکل (۱-۴): نقطه جوش متعارفی نرمال آلکان ها نسبت به وزن مولکولی ۷۱	۷۱
شکل (۲-۴): مقایسه مدل های مختلف برای ایزومر های هیدروکربنی ۸۲	۸۲

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳: تعداد و نوع دسته های هیدروکربنی موجود در بانک داده ها.....	۴۲
جدول ۲-۳: خواص ترموفیزیکی موجود در بانک داده ها.....	۴۳
جدول ۱-۴: مقادیر توزیع گروهی درجه اول مربوط به مدل نقطه جوش متعارفی جوبک و رید.	۵۹
جدول ۲-۴: نتایج بدست آمده از مدل نقطه جوش متعارفی جوبک و رید.....	۶۰
جدول ۳-۴: مقادیر توزیع گروهی پیوندی مربوط به مدل نقطه جوش متعارفی ماررو و پاردیلو.....	۶۱
جدول ۴-۴: نتایج بدست آمده از مدل نقطه جوش متعارفی ماررو و پاردیلو.	۶۴
جدول ۵-۴: مقادیر توزیع گروهی درجه اول مربوط به مدل نقطه جوش متعارفی کنسانتینو و گانی.....	۶۶
جدول ۶-۴: مقادیر توزیع گروهی درجه دوم مربوط به مدل نقطه جوش متعارفی کنسانتینو و گانی.	۶۷
جدول ۷-۴: نتایج بدست آمده از مدل نقطه جوش متعارفی کنسانتینو و گانی.....	۶۸
جدول ۸-۴: ثوابت مربوط به رابطه (۴-۵).....	۷۳
جدول ۹-۴: مقادیر توزیع گروهی درجه اول مربوط به مدل برآورد نقطه جوش متعارفی پیشنهادی.....	۷۳
جدول ۱۰-۴: نتایج بدست آمده از مدل برآورد نقطه جوش متعارفی پیشنهادی.....	۷۴
جدول ۱۱-۴: مقادیر ثوابت رابطه (۴-۷) برای محدوده های وزن مولکولی مختلف.....	۷۸
جدول ۱۲-۴: مقادیر توزیع گروهی درجه اول مربوط به مدل نقطه جوش متعارفی اصلی.....	۷۸
جدول ۱۳-۴: مقادیر توزیع گروهی درجه دوم مربوط به مدل نقطه جوش متعارفی اصلی.....	۷۹
جدول ۱۴-۴: نتایج بدست آمده از مدل برآورد نقطه جوش متعارفی اصلی.....	۸۳
جدول ۱-۵: ارزیابی دسته های هیدروکربنی گردآوری شده در بانک داده ها برای مدل های مختلف.....	۸۶

لیست علائم و اختصارات

علامت	مفهوم
T	دما
T^{sat}	دمای اشباع
T_b	نقطه جوش متعارفی
T_F	نقطه انجماد متعارفی
T_m	نقطه ذوب متعارفی
T_C	دمای بحرانی
T_r	دمای کاهش یافته
T_{fp}	دمای نقطه اشتعال
P	فشار
P_C	فشار بحرانی
P_r	فشار کاهش یافته
V	حجم
V_C	حجم بحرانی
H	آنتالپی
S	آنتروپی
Z_C	ضریب تراکم پذیری
R	ثابت جهانی گازها
ω	ضریب بی مرکزی
ρ	جرم حجمی

M_w	وزن مولکولی
SG	وزن مخصوص
$-\Delta H_c$	گرمای خالص احتراق
δ	پارامتر حلالیت
G_{ij}	مقدار برهمکنش بین گروه های i و j
N_c	تعداد اتم های کربن در مولکول
N_H	تعداد انواع هالوژن در مولکول
N_{atoms}	تعداد اتم ها در مولکول
N_k	تعداد گروه های درجه اول نوع k در مولکول
M_j	تعداد گروه های درجه دوم نوع j در مولکول
K	دمای کلوین
$^{\circ}F$	درجه حرارت فارنهایت
vap	حالت بخار
exp	مقدار آزمایشگاهی
pred	مقدار تخمینی

فصل اول

خواص ترموفیزیکی

۱-۱- مقدمه

خواص ترموفیزیکی^۱ در واقع خواصی هستند که به نوعی روی انتقال و ذخیره سازی گرما، تأثیر می گذارند. این خواص وابسته به عواملی همچون دما، فشار، نسبت اجزای سازنده مخلوط ها و سایر عواملی که در هویت شیمیایی ماده تغییری ایجاد نکنند، می باشند. دانش و اطلاعات کافی در مورد خواص ترموفیزیکی اجزای خالص و مخلوط ها در زمینه طراحی و اعمال شرایط بهینه برای سیستم های صنعتی، ضروری است. بطور کلی، خواص ترموفیزیکی به سه دسته کلی تقسیم بندی می شوند [۱]:

۱. خواص تعادلی یا ترمودینامیکی.

۲. خواص غیر تعادلی یا انتقالی.

۳. خواص متفرقه دیگر همانند خواص تشعشعی، نوری و الکتریکی.

امروزه، برای همه افرادی که در کار هایشان به نوعی با خواص ترموفیزیکی سر و کار دارند، در دسترس بودن این خواص امر بسیار مهمی است. انجام آزمایش های مختلف برای دستیابی به این خواص، منجر به بروز مشکلاتی همچون احتمال خطا های آزمایشگاهی، هزینه ی بالا و صرف زمان بسیار زیاد می شود، زیرا برای اطمینان از مقادیر خواصی که بواسطه روش های آزمایشگاهی تعیین شده است، هر کدام از این آزمایش ها باید چندین مرتبه تکرار شوند. برای حل این قبیل مشکلات، در فعالیت هایی همچون، محاسبات مقدماتی در طراحی تجهیزات و واحد های صنعتی که از اهمیت کمتری برخوردارند، می توان از روش های برآورد خواص ترموفیزیکی استفاده کرد.

۱-۲- انواع خواص ترموفیزیکی

خصوصیات برش های پتروشیمی و نفت های خام به خصوصیات و خواص هیدروکربن های خالص حاضر در مخلوط بستگی دارند، از اینرو، محاسبه خواص یک مخلوط به خواص اجزای تشکیل دهنده آن نسبت داده

^۱ Thermo-Physical Properties

می شوند. خواص ترموفیزیکی موجود در بانک داده ها یا مستقل از دما می باشند و یا اینکه وابسته به دما بوده و در یک دمای ثابت، گزارش می شوند. تحول یک ماده از حالت جامد به مایع (ذوب) و حالت مایع به بخار (تبخیر) و همچنین معکوس این عملیات (بترتیب، انجماد و میعان) نشان دهنده تغییرات فیزیکی است. این بدان معناست که فرم یا حالت ماده تغییر می کند اما هیچ دگرگونی شیمیایی در آن ایجاد نمی شود و خواص اندازه گیری شده در چنین حالتی خواص ترموفیزیکی نامیده می شوند [۲].

حضور داده های مربوط به یک خاصیت برای گسترش یک مدل برآورد تجربی ضروری می باشد. از اینرو، اولین مرحله در گسترش مدل، گردآوری داده های آزمایشگاهی می باشد که این داده ها را می تواند بطور آزمایشگاهی و یا از هندبوک های مختلف تهیه کرد. در این بخش، ۱۸ خاصیت مهم اجزای خالص تشکیل دهنده برش های نفتی (هیدروکربن های آلی) که در بانک داده ها گردآوری شده اند، معرفی می شوند.

۱-۲-۱- نقطه جوش متعارفی (T_b)

نقطه جوش متعارفی^۱ (NBP) یک خاصیت ترموفیزیکی بنیادی می باشد که برای توصیف حالت انتقال فاز مایع به بخار اهمیت پیدا می کند. این خاصیت برای توصیف رفتار فازی و طراحی عملیات واحد جداسازی مورد نیاز می باشد. یک روش موثر، کاربردی و منطقی برای برآورد این خاصیت، بویژه برای ترکیباتی که نقطه جوش آنها در دسترس نیست، از اهمیت بالایی برخوردار می باشد [۳].

برای توصیف نقطه جوش متعارفی از دیدگاه ترمودینامیک، باید حالت تعادل بین مایع و بخار را در نظر بگیریم. از نظر ترمودینامیکی، نقطه جوش بوسیله تعادل بین اثرات آنتالپی و آنتروپی در دما و فشار ثابت، کنترل می شود. رابطه (۱-۱) که در زیر نمایش داده شده، یکی از اصلی ترین روابط ترمودینامیکی می باشد:

$$dH = TdS + VdP \quad (1-1)$$

^۱ Normal Boiling Point

در رابطه بالا dH ، dS و dP بترتیب تغییرات آنتالپی، آنروپی و فشار بوده و همچنین T و V بیانگر دما و حجم سیستم می باشند. در طول تغییرات فاز که در واقع تبدیل مایع به بخار یا حالت عکس آن است، دما و فشار سیستم مورد نظر ثابت باقی می ماند. از آنجایی که حالت تعادل در نظر گرفته شده، در رابطه بالا دما برابر با نقطه جوش متعارفی و تغییرات فشار برابر با صفر خواهد شد. از طرفی دیگر، برهم کنش های بین مولکولی فاز مایع در مقایسه با فاز بخار بسیار بزرگتر است، لذا نقطه جوش متعارفی بطور مستقیم با آنتالپی تبخیر کنترل می شود و بصورت زیر بیان می شود [۴].

$$T_b = \frac{\Delta H_{vap}(T_b)}{\Delta S_{vap}(T_b)} \quad (2-1)$$

در این رابطه T_b دمای جوش سیستم و $\Delta H_{vap}(T_b)$ و $\Delta S_{vap}(T_b)$ بترتیب بیانگر تغییرات آنتالپی و آنروپی تبخیر در دمای جوش T_b می باشد. نقطه جوش اجزای خالص در یک فشار معین در واقع دمایی است که در آن بخار و مایع موجود با یکدیگر در تعادل می باشند. اگر فشار را ۱ اتمسفر ثابت نگه داریم، نقطه جوش بدست آمده از آزمایش، بعنوان نقطه جوش متعارفی نامیده می شود. بهر حال، معمولاً به جای نقطه جوش متعارفی، از واژه نقطه جوش و در سایر فشارها از ترم دمای اشباع (T^{sat}) ، استفاده می شود.

در برخی حالت های عملیاتی، بویژه برای کراکینگ حرارتی هیدروکربن های سنگین، احتمال دارد نقطه جوش در درجه حرارت های بالا اتفاق بیفتد، از اینرو، نقطه جوش در فشار های دیگری (معمولاً پایین تر) نسبت به فشار اتمسفری تعیین می شود. بنابراین، نقطه جوش هیدروکربن های سنگین تر معمولاً در فشار های ۱، ۱۰ یا ۵۰ میلی متر جیوه اندازه گیری می شود. برای تبدیل نقطه جوش متعارفی ترکیبات به نقطه جوش در فشار های پایین تر به رابطه ای برای فشار بخار نیاز می باشد که در هندبوک های مختلف بیان شده است. بنابراین، برای بدست آوردن نقطه جوش ترکیبات در فشار های پایین، دیگر، نیاز به فراهم کردن شرایط دشوار آزمایشگاهی، صرف وقت و هزینه های بالا نمی باشد.

^۱ Saturation Temperature

با توجه به مطالبی که ذکر شده، نقطه جوش یکی از مهمترین عوامل برای توصیف هیدروکربن ها بشمار می رود. وقتی نقاط جوش ترکیبات در دسترس باشند می توانند بعنوان یک عامل افزایشی برای توصیف دسته های هیدروکربنی متفاوت، در مدل های برآورد بکار روند. این عامل های افزایشی برای شناسایی بهتر هیدروکربن ها و جایگاه آنها بین خانواده های هیدروکربنی مختلف بکار می رود. این رویکرد بطور قابل توجهی منجر به کاهش انحراف کلی مدل می شود [۵].

۱-۲-۲- نقطه انجماد (T_F) یا نقطه ذوب (T_m)

نقطه انجماد ^۱ (FP) یا نقطه ذوب ^۲ (MP) یک ماده، اشاره به درجه حرارتی دارد که در آن فاز مایع با جامد در تعادل است. این دو ترم معرفی شده برابر و در دمای یکسان می باشند و هر کدام از این ترم ها وابسته به تغییر حالت ماده است. نقطه ذوب، دمای تعادلی می باشد که در آن حالت ماده در ابتدا جامد بوده و به تدریج با جذب حرارت، شروع به مایع شدن می کند. بطور مشابه، نقطه انجماد، دمای تعادلی می باشد که در آن حالت ماده در ابتدا مایع بوده و به تدریج با از دست دادن حرارت، شروع به جامد شدن می کند [۲].

برای یک ماده خالص نقطه انجماد متعارفی، دمایی است که در آن مایع در فشار ۱ اتمسفر به جامد تبدیل می شود. بطور مشابه نقطه ذوب متعارفی، دمایی است که ماده جامد در فشار ۱ اتمسفر شروع به مایع شدن می کند. یک جزء خالص دارای نقطه انجماد و ذوب یکسان می باشد، اما برای مخلوط ها نقطه ذوب و انجماد بصورت محدوده دمایی تعیین می شوند که تحت تأثیر مقدار مخلوط می باشند.

نفت و بیشتر فرآورده های نفتی در دماهای محیط به فرم مایع یا گاز هستند. با این حال، برای روغن های حاوی ترکیبات سنگین، همچون موم ها یا روغن های قیردار، تحت شرایط خاصی ممکن است مشکلاتی بواسطه انجماد بوجود آیند، که این باعث می شود روغن ویژگی های سیالیت خود را از دست دهد. بنابراین،

^۱ Freezing Point

^۲ Melting Point

آگاهی از نقطه انجماد فرآورده های هیدروکربنی یک امر مهم بوده و یکی از خصوصیات اصلی ترکیبات نفتی بشمار می رود [۵].

۱-۲-۳- ثابت های بحرانی (T_c, P_c, V_c, Z_c)

اطلاعات راجع به خواص بحرانی^۱ توسط دانشگاه تکزاس^۲ برای بسیاری از مواد آلی به صورت دقیق اندازه گیری شده است ولی دسترسی به این منابع به سختی امکان پذیر است و یا در واقع اصلاً امکان پذیر نمی باشد. از طرفی در هندبوک ها، تعداد کمی از این خواص بطور آزمایشگاهی گزارش شده است و اغلب داده های مربوط به این خواص به صورت تقریبی و با استفاده از روشهای برآورد، ارائه شده است که امکان دارد خطا های بالایی داشته باشند. در نتیجه، گردآوری خواص بحرانی برای مواد مختلف کار دشواری است. داده های خواص بحرانی موجود در بانک داده ها با تلاشهای فراوان، از چندین منبع علمی قابل اعتماد، جمع آوری شده است.

نقطه بحرانی، نقطه ای روی منحنی فشار - حجم - دما^۳ (PVT) می باشد که در آن مایع اشباع و بخار اشباع، یکسان و غیر قابل تشخیص می باشد. دما، فشار و حجم ماده خالص در نقطه بحرانی، بترتیب دمایی بحرانی^۴ (T_c)، فشار بحرانی^۵ (P_c) و حجم بحرانی^۶ (V_c) نامیده می شوند. به عبارتی دیگر دما و فشار بحرانی برای یک جزء خالص، بالاترین دما و فشاری است که در آن فاز بخار و مایع می توانند با یکدیگر در تعادل باشند. در حقیقت، برای یک جزء خالص در دما های بالاتر از دمایی بحرانی، هر قدر هم که فشار بالا باشد

^۱ Critical Properties

^۲ Thermodynamics Research Center at Texas A&M University.

^۳ Pressure-Volume-Temperature Curves

^۴ Critical Temperature

^۵ Critical Pressure

^۶ Critical Volume

ممکن نیست که بخار به مایع تبدیل شود. سیالی که دارای دما و فشار بالاتر از نقطه بحرانی باشد سیال فوق بحرانی^۱ نامیده می شود.

برای اجزای خالص دما و فشار بحرانی نیز بصورت دمای بحرانی حقیقی و فشار بحرانی حقیقی نامیده می شوند. همچنین، خواص بحرانی مربوط به مخلوط ها و برش های نفتی، بصورت خواص شبه بحرانی^۲ مطرح می شوند، که این خواص با خواص بحرانی حقیقی متفاوت می باشند. خواص شبه بحرانی در محاسبات فرآیند برای برآورد خواص ترموفیزیکی مخلوط، مهم هستند. ضریب تراکم پذیری بحرانی^۳ (Z_C)، بواسطه دما، فشار و حجم بحرانی بر اساس تعریف عمومی ضریب تراکم پذیری زیر تعیین می شود:

$$Z_C = \frac{P_C V_C}{RT_C} \quad (3-1)$$

در این رابطه R ، ثابت جهانی گاز ها و P_C ، V_C و T_C بترتیب فشار، حجم و دمای بحرانی می باشند. بر اساس معادله (۳-۱)، Z_C بدون بعد است، لذا، V_C باید به صورت حجم مولی بحرانی باشد تا با مقادیری که برای R گزارش شده است، سازگار شود. ثوابت بحرانی یکی از خواص مهم اجزای خالص و مخلوط ها بوده و در روابط حالات متناظر^۴ و معادلات حالت^۵ (EOS)، برای محاسبه منحنی های فشار-حجم-دما و تعداد دیگری از خواص ترمودینامیکی، فیزیکی و انتقالی مورد استفاده قرار می گیرد [۵].

مطالعات مختلف نشان داده که نتایج محاسبات معادلات حالت، بشدت وابسته به مقادیر خواص بحرانی بکار رفته، می باشد. در نقطه بحرانی، زمانی که حجم تغییر کند، تغییرات بخش جاذبه و دافعه معادله حالت یکدیگر را خنثی می کنند. این رفتار یک رابطه مستقیم با پتانسیل بین مولکولی داشته و بصورت رابطه زیر بیان می شود، که این یکی از شرط های اصلی برای بررسی درستی معادلات حالت است. بر اساس این تعریف، تغییرات فشار برحسب حجم معادلات حالت در دما و فشار بحرانی، صفر خواهد شد [۶].

^۱ Supercritical Fluid

^۲ Pseudo Critical Properties

^۳ Critical Compressibility Factor

^۴ Corresponding States Correlations

^۵ Equation Of State