

## بررسی رفتار ترمودینامیکی و دینامیکی رسوب واکس در خطوط لوله انتقال نفت خام

ترانه جعفری بهبهانی\*

عضو هیات علمی (استادیار)، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فرآوری نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: ۹۲/۱۱/۲۳ پذیرش: ۹۳/۱۱/۱

### چکیده

در این تحقیق به بررسی رفتار ترمودینامیکی و هیدرودینامیکی رسوب واکس در نفت خام پرداخته شده است. بدین منظور در ابتدا مکانیزیم تشکیل واکس و سپس پارامترهای موثر در تشکیل رسوب واکس در خطوط انتقال نفت خام مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. همچنین روش‌های آزمایشگاهی اندازه‌گیری رسوب واکس و مشخصات آن معرفی گردیده‌اند. در ادامه مواد افزودنی جهت بهبود رفتار رئولوژی و نقطه ریزش نفت خام بررسی شده‌اند. در نهایت پس از معرفی مدل‌های پیش‌بینی‌کننده رسوب واکس در نفت خام، مدل‌سازی رسوب واکس با استفاده از داده‌های ارائه شده در مقالات انجام پذیرفت و میزان انحراف هر مدل مشخص گردید. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که مدل SS دارای انحراف بیش‌تری در حدود ۲۶ درصد نسبت به مدل MS با انحراف حدود ۱۷ درصد در پیش‌بینی میزان رسوب واکس در نفت خام می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** رسوب واکس، خط لوله، نقطه ریزش، رئولوژی، مدل‌های ترمودینامیکی

### مقدمه

مرحله انتقال نفت خام از میدین تولید تا پالایشگاه‌ها و مراکز مصرف به دلیل عبور از مسیرهای ناهموار دارای روندی دشوار است. به طور معمول، انتقال نفت خام به پالایشگاه‌های داخلی و پایانه‌های صادراتی از طریق خط لوله و کشتی‌های حمل نفت خام امکان‌پذیر است. رسوب واکس یکی از مسائل مهم و معضلات اصلی در عملیات انتقال نفت خام است. در این شرایط، مقداری رسوب به همراه ترکیبات آسفالتین و مقداری آب و مواد جامد که در نفت خام وجود دارد، باعث بسته شدن لوله می‌شود. در صورت انتقال یا جابه‌جایی نفت خام با ویسکوزیته، درصد واکس بالا و نقطه ریزش بالاتر از دمای محیط، امکان ژل شدن

\* jafarit@ripi.ir

نفت و توقف جریان وجود دارد. نفت خام از بدو ورود به خط لوله، تحت فشار پمپاژ و در مسیر انتقال تحت تنش قرار می‌گیرد، که این موجب تغییر در رفتار نفت خام خواهد شد. از این جهت بررسی شرایط و پارامترهای مهم تاثیر گذار بر رئولوژی نفت خام ورودی و پروفیل مسیر می‌تواند به پیش بینی رفتار جریان سیال در طول مسیر انتقال کمک کند. بنابراین، داشتن اطلاعات کامل از رفتار حرارتی جریان‌های مختلف سیال با تاثیر گذاری دمای محیط اطراف خط انتقال، ضریب هدایت حرارتی خاک و نیز ضریب هدایت حرارتی کلی خط لوله ضروری خواهد بود.

## روش تحقیق

### مکانیسم تشکیل کریستال‌های واکس در نفت خام

کریستالیزاسیون واکس طی سه پدیده پی در پی: تشکیل هسته، رشد و تشکیل خوشه صورت می‌گیرد. تشکیل هسته: هسته سازی یک کریستال از توده محلول زمانی رخ می‌دهد که محلول، فوق اشباع شود. فوق اشباعی در شرایطی که مقدار حل شونده در محلول بیش از مقدار مورد نیاز جهت تعادل باشد اتفاق می‌افتد. دمای تعادل اشباع، دمایی است که در آن، گرمایش محلول با نرخی بی نهایت کوچک سبب انحلال می‌شود. نقطه هسته سازی در توده محلول و یا نقطه ابری شدن دمایی است که در آن دما، سرمایش محلول با نرخی بی نهایت کوچک، منجر به تشکیل فاز جامد می‌شود. اختلاف بین این دو دما پهنای منطقه فراپایدار نامیده می‌شود. هسته سازی درون منطقه فراپایدار صورت می‌گیرد. هسته سازی در نتیجه خوشه شدن مونومرهای حل شونده از طریق یک سری واکنش‌های دو مولکولی صورت می‌گیرد. رقابت بین سهم‌های حجم و سطح در انرژی آزاد امکان پذیری فرآیند را روشن می‌کند. بعد از این که تعداد بهینه‌ای از مونومرها به یکدیگر اضافه شدند خوشه‌ای از مونومرها با اندازه بحرانی تشکیل می‌شود. افزایش بیش تر مونومرها به خوشه باعث کاهش انرژی آزاد آن می‌شود و در نتیجه سبب تشکیل هسته و رشد آن می‌شود. فرآیندهای هسته سازی و رشد تا زمانی که فوق اشباعی در سیستم وجود دارد ادامه می‌یابد. محلولی شامل پارافین در یک حلال محیطی ایزوتروپیک می‌باشد که همراه با برهم‌کنش مولکول‌های پارافین و حلال می‌باشد. پارافین‌های سنگین تر توسط هیدروکربن‌های سبک به شکل محلول در می‌آیند. با کاهش دما، برهم‌کنش بین مولکول‌های پارافین افزایش می‌یابد. در شرایطی که نیروهای بین مولکولی به نقطه‌ای برسند که مقدار آن بزرگ تر از برهم‌کنش بین پارافین و حلال شود، مولکول‌های پارافین به یکدیگر ملحق شده و تشکیل یک هسته کریستال را می‌دهند.

رشد کریستال: رشد کریستال روی مکان‌هایی اتفاق می‌افتد که در آن نقاط، انرژی سطحی چسبندگی بین کریستال و پارافین آزاد بزرگ‌ترین مقدار را داشته باشد. بنابراین رشد کریستال در سطوح جانبی سریع تر می‌باشد. نرخ این افزایش شدیداً با افزایش فوق اشباعی محلول افزایش می‌یابد. پارافین‌ها به شکل‌های مختلف و با ساختارهای منظم می‌توانند کریستاله شوند. این ساختارها ممکن است متشکل از یک لایه و یا چند لایه مولکولی باشند. در ساختارهای چندلایه زنجیره‌های مولکولی به شکل زیگ‌زاگی به موازات یکدیگر قرار می‌گیرند. بنابراین گروه‌های متیل آخر زنجیره، متعلق به صفحات موازی می‌باشند و بر محور اصلی

زنجیر عمود بوده و یا آن را قطع می‌نماید. هر واحد از کریستال‌های پارافین به چهار دسته تقسیم می‌شوند. هگزآگونال، ارتورومبیک، منوکلینیک و تری کلینیک.

**خوشه شدن:** یکی از مهم‌ترین مکانیزم‌های افزایش اندازه ذرات در فرآیندهای رسوبی و یا کریستالیزاسیون واکنشی خوشه شدن ذرات می‌باشد. خوشه شدن ذرات به موازات رشد کریستال انجام می‌شود. در یک محلول با فوق اشباعی بالا، هسته‌های اولیه پس از تشکیل به دو طریق امکان رشد دارند. ذرات هم به تنهایی می‌توانند رشد نمایند و یا بر اثر برخورد با یکدیگر می‌توانند به همدیگر چسبیده و ذرات و یا خوشه‌های بزرگ‌تری را به وجود آورند. رشد کریستال و خوشه شدن شدیداً به فوق اشباعی محلول بستگی دارد. تفکیک خوشه شدن ذرات از رشد کریستال‌ها مشکل می‌باشد. در آنالیز توزیع اندازه ذرات در شرایط استاتیک و یا دینامیک با تلفیقی از هر دو اثر روبه‌رو می‌باشیم. در شرایطی که فوق اشباعی در سیستم بالا باشد معمولاً مکانیزم خوشه شدن بر مکانیزم رشد ذرات برتری دارد [۱]. با توجه به مکانیسم تشکیل رسوب واکس که در بالا توصیف گردید، واکس‌ها را می‌توان به دو گروه عمده واکس‌های ماکروکریستال و واکس‌های میکروکریستال تقسیم کرد. گروه اول به‌طور عمده از ترکیبات پارافینی با شاخه‌های مستقیم تشکیل شده‌اند که به آن‌ها واکس‌های پارافینی گفته می‌شود. گروه دوم از ترکیباتی که دارای پارافین‌های شاخه‌دار و همچنین نفتن‌ها هستند، تشکیل شده‌اند و به آن‌ها واکس‌های نفتنی گفته می‌شود. واکس‌های گروه اول، ارزش بیش‌تری به نسبت واکس‌های گروه دوم دارند. پارافین‌های نرمال اولین اجزایی هستند که در شرایط مناسب رسوب می‌کنند، ولی رسوب پارافین‌های شاخه‌دار با تاخیر همراه است.

### آزمایشات کلیدی در فرآیند رسوب واکس

۱. **محتوای واکس نفت خام:** اندازه‌گیری مقدار واکس در نفت خام و فرآورده‌ها یکی از مهم‌ترین آزمایشات موجود در فرآیند تشکیل رسوب واکس نفت خام می‌باشد. روش استاندارد اندازه‌گیری مقدار واکس BP-237 می‌باشد. در این روش اگر مواد آسفالتینی در نمونه وجود داشته باشد، آن را با مقدار کمی اسید سولفوریک حذف می‌نمائیم. سپس نمونه عاری از آسفالتین را در متیلن کلراید داغ حل کرده و محلول فوق را تا دمای ۲۵- درجه فارنهایت (۳۱/۶۷- درجه سانتی‌گراد) سرد می‌نمائیم. واکس رسوب کرده فوق را توسط فیلتر مخصوص از محلول جدا نموده و سپس این واکس را توسط پترولیوم اتر داغ حل نموده و از فیلتر جدا می‌نمائیم. حلال پترولیوم اتر را توسط تقطیر جدا نموده و واکس باقیمانده را وزن نموده و درصد آن را روی نمونه اولیه محاسبه و گزارش می‌نمائیم [۳].

۲. **نقطه ابری شدن:** نقطه ابری شدن دمایی است که در آن اولین کریستال‌های واکس شکل می‌گیرند [۴].

۳. **نقطه ریزش:** نقطه ریزش دمایی است که در فشار داده شده و دماهای پایین‌تر سیال در حالت سکون تشکیل ژل می‌دهد. برای سیستمی که تا زیر نقطه ریزش سرد شده شروع مجدد جریان دشوار است. در این نقطه مخلوط موجود در یک ظرف، در صورت قرار گرفتن در وضعیت افقی، جریان ندارد. این نقطه کاربرد صنعتی مهمی دارد و یکی از مشخصه‌های واکس‌های صنعتی و یا روغن‌های صنعتی (که شامل مقداری ترکیبات واکسی هستند) می‌باشد. روش‌های استاندارد توسط موسسات معتبر، جهت اندازه‌گیری این دما،

ارائه شده است. جهت اندازه گیری نقطه ریزش نفت خام از روش استاندارد ASTM D-97 استفاده می شود. در این روش، نمونه با سرعت مشخص سرد شده و به فاصله هر  $3^{\circ}\text{C}$  به منظور مشاهده رفتار سیالی مورد آزمایش قرار می گیرد. پائین ترین دمائی که حرکت سیال مشاهده شود به نام نقطه ریزش گزارش می گردد [۵].

۴. نقطه ذوب یا پیدایش واکس: دمای پیدایش واکس دمایی است که در دماهای پایین تر فاز جامد واکس در یک هیدروکربن در فشار داده شده تشکیل می شود. در زیر دمای پیدایش واکس ویسکوزیته افزایش می یابد و امکان رسوب و تشکیل ژل وجود دارد.

۵. ویسکوزیته نفت خام: این پارامتر یکی از مهم ترین مشخصه های نفت خام می باشد که در صورت تشکیل رسوب واکس میزان آن افزایش می یابد. جهت اندازه گیری ویسکوزیته نفت خام از روش استاندارد ASTM D-445 استفاده می شود [۶].

۶. بررسی رفتار رئولوژی نفت خام: رئولوژی شاخه ای از علم است که درباره جریان و تغییر شکل مواد بحث می کند. نفت خام در دمای بالا سیالی نیوتنی است و ویسکوزیته پائینی از خود نشان می دهد، اما در دمای پایین، به دلیل تشکیل واکس، تبدیل به یک سیال غیر نیوتنی می شود. قابلیت درک فرآیند کریستالیزاسیون، بستگی به دستگاه های آزمایشگاهی موجود دارد. مشخصه های رئولوژی مخلوط نفت خام به دستگاه هایی نیازمند است که قادر باشند:

- گشتاور زیاد، جابه جایی زاویه ای و سرعت زاویه ای زیادی ایجاد کند .

- در محدوده های وسیع دمایی ، گرم کردن و سرد کردن قابل کنترل باشد . ( $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

- به طور همزمان قادر باشد خواص رئولوژی چند نمونه را اندازه گیری نماید .

روش استاندارد مورد استفاده روش ASTM D-4402 است. در این روش مقاومت نمونه نسبت به چرخش که نیروی گشاور میله چرخنده در یک کنترل کننده ترموستاتیکی آن را تامین می کند، اندازه گرفته می شود [۷].

### پارامترهای موثر در تشکیل رسوب واکس در خطوط انتقال نفت خام

انتقال حرارت و مکانیزم تشکیل واکس: نفت های خام واکسی را می توان مخلوطی دو جزئی از هیدروکربن های سبک، به عنوان حلال، و واکس های سنگین به عنوان حل شونده در نظر گرفت. زمانی که دمای نفت خام به دمایی پایین تر از دمای ظهور واکس (Wax Appearance Temperature) کاهش می یابد، حلالیت واکس در هیدروکربن های سبک کاهش یافته و ظهور واکس شروع می شود. وقتی که نفت خام در لوله سرد، با دمایی کم تر از دمای ظهور واکس جاری می شود، کریستال های واکس در بعضی قسمت های نفت خام ظاهر می شود. انتقال واکس به دلیل گرادیان غلظت، با نفوذ مولکولی شروع می شود. واکس از قسمت هایی که غلظت آن زیادتر است به قسمت هایی که غلظت آن کم تر است نفوذ می کند، تا این که محلول به صورت معلق در می آید. کریستال های واکس که در جریان داخل لوله به صورت معلق در آمده اند با سرعت متوسط جریان می یابند و تنش در سیال موجب می شود که ذرات واکس به طرف دیواره

کشیده شوند و رسوب روی دیواره لوله افزایش می یابد؛ این نوع مکانیزم، مکانیزم Shear Dispersion نامیده می شود. این دو مکانیزم باعث ایجاد لایه واکس در داخل لوله خصوصا در انتهای آن می گردند. لایه واکس در انتهای لوله ضخیم شده و در نتیجه با گذشت زمان سطح مقطع جریان و قطر داخلی لوله کاهش می یابد، در نتیجه اختلاف فشار دو سر خط افزایش یافته و برای داشتن جریان اولیه نیاز به قدرت پمپاژ بیشتری است [۸].

**تاثیر دما در تشکیل واکس:** دما مهم ترین پارامتر در انتقال نفت های خام واکسی است. با کاهش دما ترکیبات واکسی شروع به کریستاله شدن می کنند و ادامه جریان و کاهش دما نمونه را به نقطه ریزش و ماسیدن نزدیک می کند. اگر خط لوله روی زمین و بدون عایق بندی باشد، دمای نفت خام موجود در آن در ابتدای خط لوله به سبب گرادیان حرارتی بین محیط اطراف و خط لوله، به سرعت کاهش می یابد. برای جلوگیری از افت حرارت در طول مسیر، خطوط لوله را عایق بندی می کنند و یا از زیر خاک عبور می دهند. دمای پیدایش واکس نفت خام به سرعت سرد شدن آن وابسته است. زمانی که کاهش دمای نفت خام به آهستگی صورت می گیرد، کریستال ها در دمای پایین تری تشکیل می شوند و همچنین کریستال های تشکیل شده کوچک تر و یکنواخت تر هستند در نتیجه مشکلات کمتری در زمان انتقال پیش می آید. بنابراین انتقال خطوط لوله از زیر خاک باعث کاهش افت حرارت شده و از بیش تر مشکلات ناشی از تشکیل واکس جلوگیری می کند. [۹]

**تاثیر فشار در تشکیل واکس:** در یک مخزن نفت در حالت یک فازی، درصد حجمی ترکیبات سبک تر (حلال های واکس) با افزایش فشار کاهش می یابد؛ چون افزایش فشار باعث متراکم شدن ترکیبات سبک تر می شود؛ در حالتی که سیال دو فازی است (گاز و مایع)، افزایش فشار این دما را کاهش می دهد، چون ترکیبات سبک گاز به مایع تبدیل می شوند؛ در نتیجه میزان حلال افزایش یافته و واکس بیش تری را در خود حل می کند، بنابراین ضخامت واکس کاهش می یابد. فشار نقش مهمی در تشکیل واکس در مخازن و خطوط لوله دارد. در سیستمی که واکس در دیواره ها ایجاد شده است، کاهش فشار باعث حل شدن واکس ایجاد شده در نفت خام می گردد [۱۰].

**خواص حرارتی خاک:** منبع اصلی حرارت در زمین تابش نور خورشید است. انرژی تابشی سطح زمین را گرم می کند و سپس اتمسفر و عمق مشخصی از زمین نیز گرم می شود. اختلاف ارتفاع، نوع سطح و تغییرات روزانه آب و هوایی و طبیعت، منجر به تغییرات دما در سطح زمین می شود. دمای سطح با شدت کمتری به عمق زمین نفوذ می کند. عمق نفوذ و سرعت انتقال گرما بستگی به قابلیت انتقال زمین دارد. انتقال حرارت در عمق زمین تلفیقی از انرژی هدایتی و جابه جایی است. انتقال حرارت به صورت جابه جایی از طریق موادی مانند خاک و آب نفوذ می کند و انتقال حرارت هدایتی به صورت انتقال انرژی از قسمت های توده ای و فشرده انجام می گیرد. خواص حرارتی خاک در زمینه های بسیاری از قبیل مهندسی، کشاورزی و علوم خاک مورد نیاز می باشد. به منظور محاسبات انتقال حرارت در طول خط لوله، نیاز به خواص حرارتی خاک از جمله ضریب هدایت و ضریب نفوذ خاک برای خط لوله ای که در عمق زمین قرار گرفته است می باشد.

لذا اولین قدم در این محاسبات تعیین این دو پارامتر اساسی است. پارامترهای متفاوتی در خواص حرارتی تاثیر گذار هستند، که به دو گروه تقسیم می شوند [۱۱]:

۱- پارامترهایی که به جنس خاک بستگی دارند، مانند بافت و ترکیبات مربوط به معدن شناسی که قابل کنترل نیستند.

۲- پارامترهایی که با مدیریت انسانها قابل کنترل است، مانند حجم آب و به هم فشردگی خاک. به طور کلی عوامل موثر در هدایت حرارتی خاک شامل دانسیته توده، میزان رطوبت، غلظت نمک، مواد آلی و معدنی می باشد.

### گروه های اصلی مواد افزودنی و شیمیایی برای انتقال مواد نفتی

در جدول ۱ گروه های اصلی مواد افزودنی و شیمیایی به کار رفته در خطوط انتقال مواد نفتی نشان داده شده اند [۱۲].

جدول ۱. افزودنی های خطوط انتقال مواد نفتی

مورد مصرف	مواد افزودنی
دمای ترسیب ترکیبات واکسی نفت خام را کاهش می دهند	کاهش دهنده های نقطه ریزش <sup>۱</sup>
هر دو وظیفه بازدارنده های شیمیایی و بیوسایدها <sup>۲</sup> را بر عهده دارند	بازدارنده های خوردگی
از ترسیب ترکیبات پارافینی نفت خام جلوگیری می کنند	بازدارنده های پارافینی
این مواد نیروهای بازدارنده در برابر حرکت سیال را کاهش می دهند	کاهنده های اصطکاکی <sup>۳</sup>
برای جلوگیری از ترسیب هیدرات ها در انتقال گاز و سیالات چند فازی	بازدارنده های (تشکیل) هیدرات گازی <sup>۴</sup>
برای انتقال سیالات چند فازی مانند گاز طبیعی و نفت خام	مواد فعال سطحی <sup>۵</sup>
به منظور افزایش ایمنی خطوط لوله در موارد نشت گاز طبیعی	افزودنی های بوزا <sup>۶</sup>

بازدارنده های پارافینی: بازدارنده های مربوط به رسوب گذاری پارافین های نفت خام در خطوط لوله معمولاً جزء ترکیبات همبسیپار<sup>۷</sup> اتیلن با وینیل استات ها هستند [۱۳]. این مواد سبب کاهش نقطه ریزش نفت خام می شوند. نتایج تجربی نشان می دهند که در مورد نفت خام هایی که مقدار ترکیبات پارافینی و آسفالتن های رزینی آنها متفاوت است، لازم است برای رسیدن به شرایط بهینه از همبسیپارهای با جرم های مولکولی متفاوت استفاده شود. همچنین پلی اکریل آمیدها و دورریزهای باقیمانده از فرآیند تولید گلیسیترین

<sup>1</sup> pour point depressant

<sup>2</sup> biocides

<sup>3</sup> drag reducers

<sup>4</sup> gas hydrate inhibitors

<sup>5</sup> surfactants

<sup>6</sup> odorizing additives

<sup>7</sup> copolymer

در غلظت های ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر در نفت خام نیز در برخی موارد از قابلیت کاهش نقطه ریزش برخوردارند [۱۴].

**کاهش دهنده های نقطه ریزش:** برخی از نمونه های نفت خام به قدری حاوی مواد واکسی هستند که انتقال آنها در خطوط لوله، به خصوص در فصول سرد سال، بسیار مشکل است. این اشکال به دلیل نقطه ریزش زیاد چنین نمونه هایی است. تشکیل بلورهای واکس در دماهای کم، سبب کاهش قابلیت سیالیت این گونه نفت خام ها می شود. این مشکل در مواردی که نفت خام در مسافت های طولانی در خطوط لوله جابه جا می شوند به طور قابل توجهی فرآیند انتقال را مختل می کند. اصولاً با در نظر گرفتن کلیه عوامل اقتصادی، استفاده از مواد افزودنی برای کاهش نقطه ریزش و تسهیل انتقال نفت خام های با واکس زیاد، مناسب ترین روش برای این منظور شناخته شده است [۱۴].

جدول ۲. ترکیبات شیمیایی کاهش دهنده نقطه ریزش نفت خام

مرجع	توضیحات	ترکیب شیمیایی
[۱۷و۱۶]	به مقدار چند صد قسمت در میلیون	همبسیار آکریلیک استر با آلکیل اترها
[۱۸]		اوره و مشتقات آن
[۱۹]		جوربسیار <sup>۱</sup> آکریلیک استر
[۲۰]	همبسیارهای اتیلن - وینیل استات به عنوان چارچوب به همراه استخلاف های پیوند شده ای مانند: دی کربوکسیلیک آمیدهای غیراشباع، دی کربوکسیلیک اسید نیمه آمیدی و نمک های آمونیوم نیمه آمیدی	بسیارهای پیوندی <sup>۲</sup>

**کاهنده های اصطکاکی در انتقال نفت خام در خطوط لوله:** از نظر تجربی سال هاست که تسهیل کننده های انتقال نفت خام در خطوط لوله استفاده می شود [۱۴]. در این میان مهم ترین کاربرد کاهنده های اصطکاکی در صنعت نفت کاهش افت فشار نفت خام به هنگام پمپ شدن در خطوط لوله است. این ترکیبات با سازوکار برهم کنش میان درشت مولکول ها<sup>۳</sup> (با قابلیت کشسانی<sup>۴</sup>) و جریان های طغیانی<sup>۵</sup> مربوط به درشت ساختارها<sup>۶</sup> سیال نفتی سبب کاهش نیروهای اصطکاک می شوند. در جریان های طغیانی درون خطوط لوله، نواحی نزدیک جداره ی لوله شامل یک زیرلایه ویسکوز و یک لایه بافر در نیروی اصطکاک نقش تعیین کننده دارند. برخی از عوامل کاهنده اصطکاک در جدول ۳ معرفی شده اند.

<sup>1</sup> homopolymer  
<sup>2</sup> graft polymer  
<sup>3</sup> macromolecules  
<sup>4</sup> elastic  
<sup>5</sup> turbulent flow  
<sup>6</sup> macrostructure

## مدل‌سازی رسوب واکس در نفت خام

در طراحی و توسعه ادوات انتقال و تولید نفت خام، پیش بینی دمای ظهور واکس و مقدار رسوب واکس از مسائل مهم می باشند. بدین منظور یک مدل ترمودینامیکی مورد نیاز است.

جدول ۳. برخی از کاهنده های اصطکاک

توضیحات	ترکیب شیمیایی
آلفا اولفین ها به میزان حداکثر ۱۰ درصد	پلی اتیلن خطی با چگالی کم
آلفا اولفین ها عبارتند از ۱- هگزن، ۱- اکتن، ۱- دسن، و ۱- دودسن عوامل برقرارکننده اتصالات عرضی عبارتند از دی وینیل بنزن یا اورگانوسیلوکسان با گروه های وینیلی جانبی	همسپار آلفا اولفین ها با عوامل تشکیل دهنده اتصالات عرضی
کاهنده های اصطکاک محلول در آب برای امولسیون سازی	پلی آکریل آمیدها، پلی آلکیلین اکسیدها و همسپارهای آن ها
برای نفت خام های آسفالتن دار	فلوروکربن ها
استرهایی با تعداد کربن های ۱۰ تا ۱۸ و مونومرهای یونی که سبب کاهش نیروهای اصطکاک در سیالات هیدروکربنی به میزان ۵ واحد به ازای ۲۵ قسمت در میلیون می شود.	پلی آلکیل متاکریلات ها
در مورد استایرن شامل ترسیوبوتیل استایرن نیز می شود که معمولاً با عنوان کاهش دهنده اصطکاک در سیالات هیدروکربنی از آن استفاده می شود.	بسیارهای <sup>۱</sup> استایرن، آلکیل آکریلات و (آکریلیک اسید یا متاکریلیک اسید)

### ۱- مدل محلول جامد<sup>۲</sup>

این دسته از مدل ها بر اساس تئوری محلول جامد (SS) قرار دارند. در این تئوری فرض می شود که تمام اجزا در فاز جامد قابل اختلاط می باشند. در این گروه از مدل ها، از یک معادله حالت درجه سوم برای محاسبه تعادل بخار- مایع استفاده شده و یک مدل ضریب اکتیویته برای محاسبات تعادل مایع - جامد به کار برده می شود. مدل سازی در این روش مطابق معادلات زیر انجام گرفته است [۱۵-۱۷]:

$$f_i^L = X_i P \varphi_i^L \quad (1)$$

$$f_i^S = S_i \gamma_i^{LS} f_i^{OS} \exp \left( \int v_i^S dp / RT \right) \quad (2)$$

$$\ln f_i^{OL} / f_i^{OS} = \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{tr,i}} \right) + \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) + \frac{1}{RT} \int_{T_{f,i}}^T \Delta C_{p,i}^{LS} dt - 1/R \int_{T_{f,i}}^T \frac{\Delta C_{p,i}^{LS}}{T} dt \quad (3)$$

در این کار برای توصیف فاز جامد واکس از معادله UNIQUAC به صورت زیر استفاده شده است:

<sup>1</sup> terpolymer

<sup>2</sup> Solid Solution model





$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n s_i \ln\left(\frac{v_i}{s_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^n q_i s_i \ln\left(\frac{\theta_i}{v_i}\right) - \sum_{i=1}^n q_i s_i \ln\left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}\right) \quad (۴)$$

$$r_i = 0.6744C_{ni} + 0.4534 \quad (۵)$$

$$q_i = 0.54C_{ni} + 0.616 \quad (۶)$$

$$v_i = \frac{r_i s_i}{\sum_{j=1}^n r_j s_j} \quad (۷)$$

$$v_i = \frac{q_i s_i}{\sum_{j=1}^n q_j s_j} \quad (۸)$$

## ۲- مدل فاز جامد چندگانه<sup>۱</sup>

این دسته از مدل‌ها بر پایه تئوری فاز جامد چندتایی (MS) استوار است. در این تئوری فرض می‌شود که هر جز و یا شبه جزئی که رسوب می‌نماید تشکیل یک فاز جامد می‌دهد که قابل اختلاط با سایر فازهای جامد نمی‌باشد. در این دسته از مدل‌ها تنها از یک معادله حالت برای محاسبات تعادل در تمام فازها استفاده می‌نماید. در حقیقت از یک معادله حالت به طور مستقیم برای محاسبات تعادل بخار-مایع استفاده شده و محاسبات فوگاسیته فاز جامد به صورت غیر مستقیم توسط معادله حالت انجام می‌پذیرد. مدل‌سازی در این روش مطابق معادلات زیر انجام گرفته است [۱۸]:

$$f_i(P, T, z) - f_{pure,i}^s(P, T) \geq 0.0 \quad i = 1, \dots, n \quad (۹)$$

$$f_i^V = f_i^L = f_{pure,i}^s(P, T) \quad i = n - N_s + 1, \dots, n \quad (۱۰)$$

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, n - N_s \quad (۱۱)$$

$$\ln\left(\frac{f^s}{f^L}\right)_{pure,i} = \frac{\Delta h_i^t}{RT} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1\right) \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left[1 - \frac{T}{T_i^f} + \ln\left(\frac{T_i^f}{T}\right)\right] \quad (۱۲)$$

$$\Delta C_{pi} = C_{pi}^L - C_{pi}^S \quad (۱۳)$$

$$\Delta h_i^t = \Delta h_i^f - \Delta h_i^{tr} \quad (۱۴)$$

معادله حالت مورد استفاده در این تحقیق معادله PR است که شامل معادلات زیر می‌باشد:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (۱۵)$$

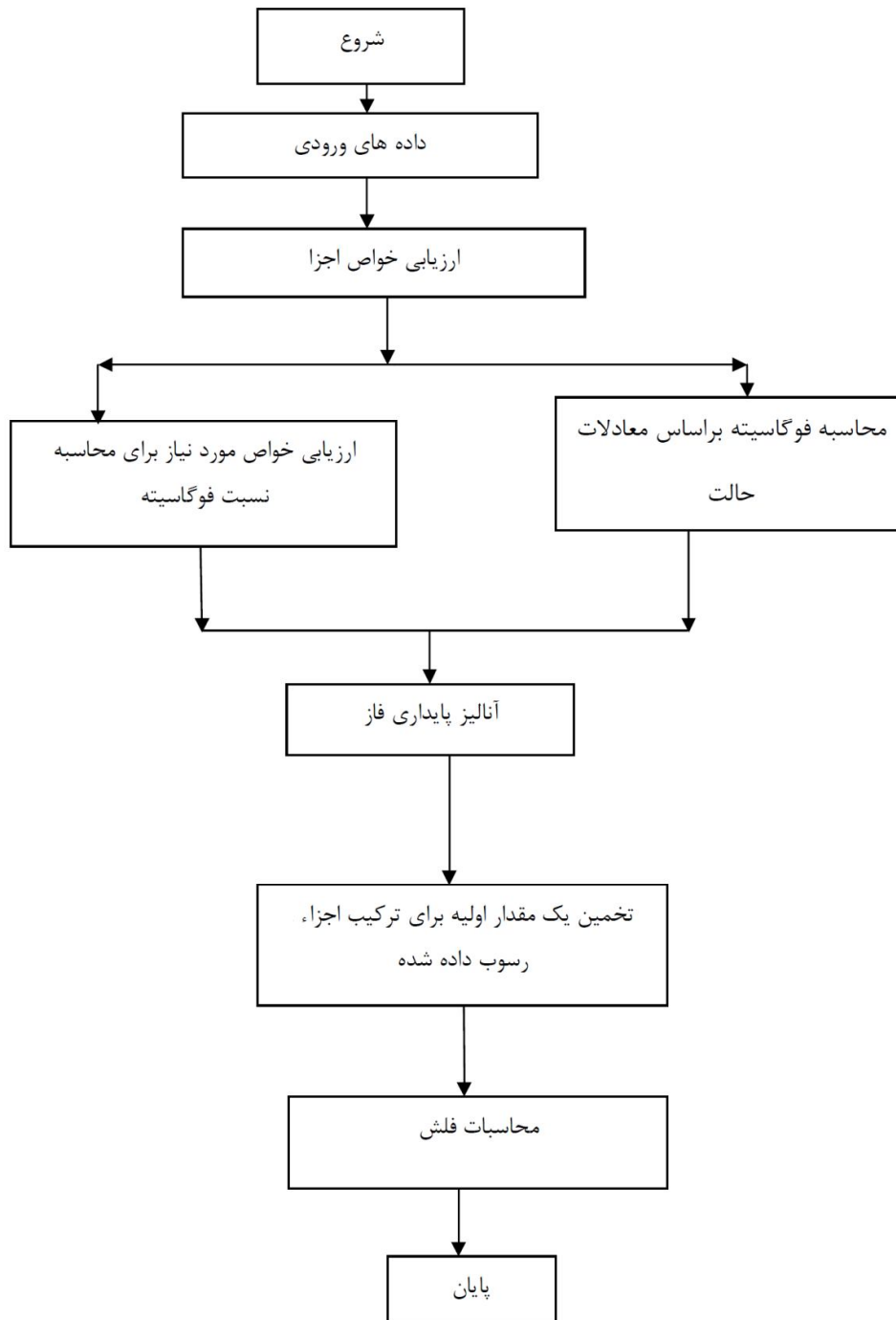
$$b = \sum_i x_i b_i \quad (۱۶)$$

$$\frac{a}{bRT} = \left(\frac{\lambda}{A_v} + \frac{1-\lambda}{A_m}\right) \left(\frac{G^E}{RT}\right) + \frac{1-\lambda}{A_m} \sum_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (۱۷)$$

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i}{b} \left(\frac{PV}{RT} - 1\right) - \ln \frac{P(V-b)}{RT} - \frac{\alpha_i}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{V + (1 + \sqrt{2})b}{V + (1 - \sqrt{2})b} \right] \quad (۱۸)$$

<sup>۱</sup> Multi- Solid model

$$\alpha_i = \left( \frac{\lambda}{A_v} + \frac{1 - \lambda}{A_m} \right) \ln \gamma_i + \frac{1 - \lambda}{A_m} \left( \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) + \frac{b}{b_i} - 1 \right) + \frac{a_i}{b_i RT} \quad (19)$$



شکل ۱. فلودیاگرام مورد استفاده در مدل سازی رسوب واکس

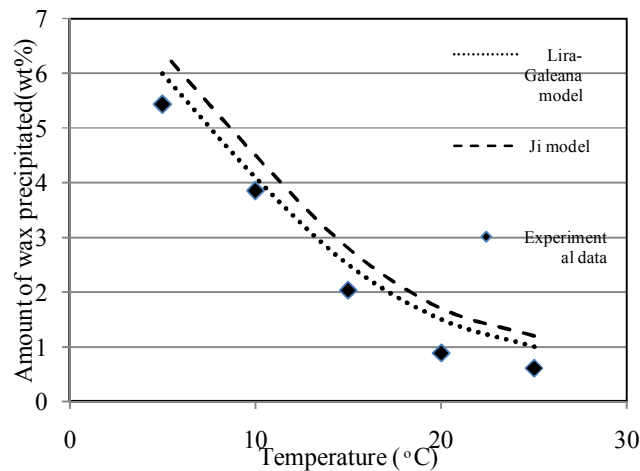
### فرمولاسیون مدل‌های ترمودینامیکی ترسیب واکس

در این مقاله فرمولاسیون مدل‌های مذکور با استفاده از فلودباگرام موجود در شکل ۱ و به کمک نرم افزار MATLAB انجام شده است. همچنین از روش الگوریتم ژنتیک برای بهینه سازی استفاده گردیده است. تابع هدف به صورت زیر تعریف شده است:

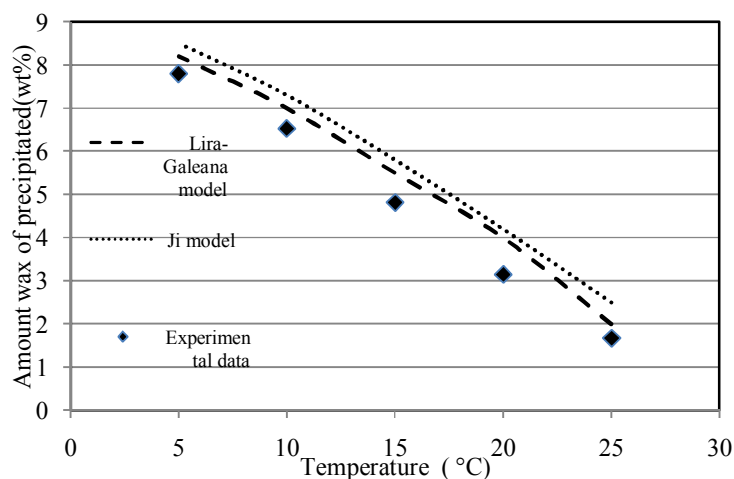
$$F = \frac{1}{n_1 + n_2} \left( \sum_{i=1}^{n_1} (P_{b,exp} - P_{b,cal}) / P_{b,cal} + \sum_{i=1}^{n_2} \frac{WDT_{exp} - WDT_{cal}}{WDT_{exp}} \right) \quad (20)$$

### بحث و نتیجه گیری

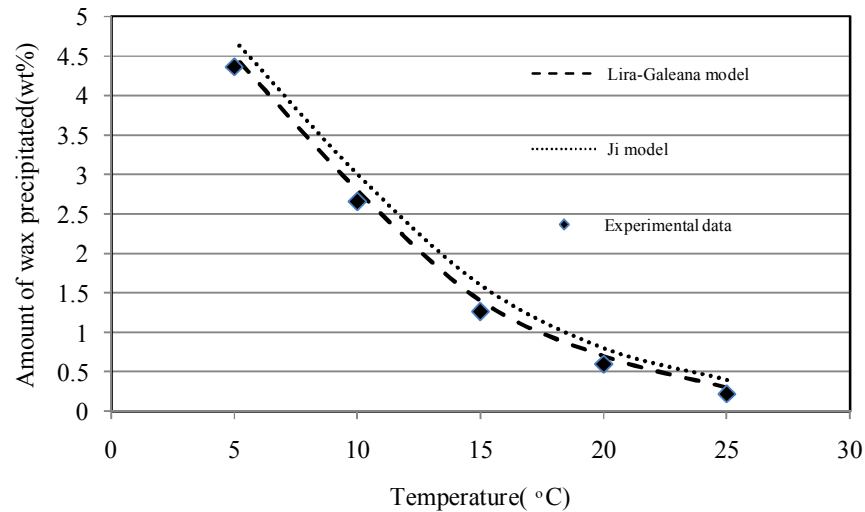
نتایج مدل سازی رسوب واکس در نفت خام با استفاده از مدل‌های فاز جامد چندگانه و مدل محلول جامد در اشکال ۲ الی ۴ با استفاده از داده های آزمایشگاهی به دست آمده در این کار و همچنین مراجع ۱۴ و ۱۸ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که مدل فاز جامد چندگانه بهتر از مدل محلول جامد می‌تواند نتایج رسوب واکس را در نفت خام پیش بینی نماید.



شکل ۲. نتایج مدل سازی رسوب واکس در نفت خام مورد مطالعه با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی



شکل ۳. نتایج مدل سازی رسوب واکس در نفت خام با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی [۱۸]



شکل ۴. نتایج مدل سازی رسوب واکس در نفت خام با استفاده از مدل های ترمودینامیکی [۱۴] میزان انحراف هر دو مدل در جدول ۴ ارائه شده است. مدل های فاز جامد چندگانه دارای انحراف کمتری نسبت به نتایج آزمایشگاهی در مقایسه با مدل محلول جامد می باشد. میزان انحراف مدل فاز جامد چندگانه حدود ۱۷ درصد است؛ در حالی که میزان انحراف مدل محلول جامد حدود ۲۶ درصد است. یکی از دلایل ناپایداری مدل محلول جامد استفاده از دو مدل ترمودینامیکی متفاوت در مدل سازی تعادلات مایع- بخار و مایع- جامد می باشد.

جدول ۴. میزان انحراف مدل های پیش بینی کننده میزان رسوب واکس در نفت خام نسبت به نتایج تجربی

دمای (K)	مدل محلول جامد	مدل فاز جامد چندگانه
۲۷۳	۲۳/۳	۱۲/۴
۲۸۵	۲۰/۱	۱۴/۷
۲۹۰	۲۵/۳	۱۱/۵
۲۹۵	۲۲/۵	۱۶/۸
۳۰۰	۲۳/۴	۱۲/۸

#### منابع

1. Won, K.W., Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax formation from heavy hydrocarbon mixtures. Fluid Phase Equilib., 30, 1986, pp.265-279.
2. Won, K.W., Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon Mixtures. Fluid Phase Equilib., 53, 1989, pp. 377-396 .
3. Hansen, J.H., Fredenslaund, Aa., Pedersen, K.S., Rønningsen, H.P., A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils. AIChE J., 34 (12), 1988, pp. 1937-1942.



4. Pedersen, K.S., Skovborg, H.P., Rønning, H.P., Wax precipitation from north sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling. *Energy Fuels*, 5, 1991, pp. 924–932 .
5. Zuo, J.Y.; Zhang D.D., Ng, H.J., An improved thermodynamic model for wax precipitation from petroleum fluids. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 2001, pp. 6941-6947.
6. Chen, W.H., Zhang, X.D., Zhao, Z.C., Yin, C.Y., UNIQUAC model for wax solution with pour point depressant. *Fluid Phase Equilib.*, 280, 2009, pp. 9-15.
7. Pan H., Firoozabadi A., Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results. *SPE Prod Facil*, 1997, pp. 250–259 .
8. Nichita D.V., Goual L., Firoozabadi A., Wax precipitation in gas condensate mixtures. *SPE Prod Facil.*, 2001, pp. 250–259 .
9. Escobar- Remolina, JCM., Prediction of characteristics of wax precipitation in synthetic mixtures and fluids of petroleum. *Fluid Phase Equilib.*, 240, 2006, pp. 197–203.
10. Annual Book of ASTM Standard, ASTM: Philadelphia, Section 5, petroleum products lubricant and fossil fuels, American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Oils, Designation: D97 Easton MD, (2005).
11. Dalirsefat, R., Feyzi, F., A thermodynamic model for wax deposition phenomena. *Fuel*, 86, 2007, pp. 1402-1408.
12. Jafari Behbahani, T., Golpashah, R.H., Akbarnia, H., Dahaghin, A., Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. *Fuel Process. Technol.*, 89, 2008, pp. 973-977 .
13. Jafari Behbahani, T., Dahaghin, A., Kashefi, K., Effect of Solvent on Rheological Behavior of Iranian Waxy Crude Oil. *Petrol. Sci. Technol.*, 29, 2011, pp. 933-941 .
14. Poggio, T., Girosi, F., Networks for approximation and learning. *Proc. IEEE.* ,78, 1990, pp. 1481–1497.
15. Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J.M., Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE J.* ,42, 1997, pp. 239–248.
16. Ji, H.Y., Tohidi B., Danesh A., Todd AC., Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach. *Fluid Phase Equilib.*, 216, 2004, pp. 201–217.
17. Jafari Behbahani T., Experimental Investigation Of The Polymeric Flow Improver On Waxy Oils. *Petroleum & Coal J.*, 56(2), 2014, 139-142.
18. Jafari Behbahani T., A New Investigation On Wax Precipitation In Petroleum Fluids: Influence Of Activity Coefficient Models, *Petroleum & Coal J.*, 56(2) 2014, 143-151.